

УДК 543.42

ФАЗОВИЙ ОБЪЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭКСИМЕРОВ В БИХРОМОФОРАХ© 2007 Т.П. Ромашко, Ю.Э. Сахно¹, О.А. Хахель

Проведен анализ корреляционных зависимостей в координатах ΔH - ΔS для внутримолекулярного образования эксимеров в нескольких дипиренилалканах в различных растворителях. Показано, что линейная зависимость свободной энергии имеет место для каждого бихромофора лишь в серии растворителей. Предложено описывать образование эксимеров, помимо их энергетических параметров, величиной фазового объема эксимера.

Ключевые слова: линейная зависимость свободной энергии (ЛСЭ), молекулярные эксимеры, дипиренилалканы

Линейная зависимость свободной энергии (ЛСЭ) – явление, имеющее место для широкого круга физических, химических, биологических процессов [1-3]. Его сущность состоит в устанавливаемых экспериментально линейных корреляционных соотношениях между значениями энергетических характеристик серии родственных систем. Серию родственных систем могут представлять собой, например, серия реакций (равновесий) для одних и тех же реагентов в разных растворителях или серия реакций (равновесий), отличающихся заместителями в одном из реагентов. Если системы в данной серии обозначить индексом i , ЛСЭ тогда можно выразить следующим равенством [3]:

$$\Delta G_i = a_i \Delta G_s + b, \quad (1)$$

где ΔG_i – свободная энергия (энергия Гиббса) i -ой системы, ΔG_s – некоторая характерная для этой серии свободная энергия, a_i – коэффициент подобия, b – константа.

ЛСЭ связывает энергетические параметры разных систем, поэтому данное явление часто называют экстратермодинамической зависимостью. Известны его проявления также в форме других экстратермодинамических соотношений, имеющих названия изокинетическая или изоравновесная зависимость, компенсационный эффект [4]. Многими авторами эти названия рассматриваются как синонимические понятия к ЛСЭ.

Компенсационный эффект можно описать в виде такого выражения [4]:

$$\Delta H_i = T_i \Delta S_i + \alpha, \quad (2)$$

где ΔH_i и ΔS_i – энтальпия и энтропия i -ой системы, T_i – изокинетическая (или изоравновесная) температура и α – константа, которая, как считается [4, 5], не имеет физического смысла. Как видно из выр.(2), при температуре T_i все реакции в серии, для которых определяются величины ΔH_i и ΔS_i , имеют одинаковые константы скорости, так что: $\Delta G_i(T_i) = \Delta H_i - T_i \Delta S_i = \alpha$.

Природа экстратермодинамических зависимостей в настоящее время не совсем понятна [1-4]. Выражения типа (1) или (2) – это эмпирические закономерности, которые не имеют строгого обоснования. Несмотря на это, линейные корреляционные соотношения широко используются как экспериментальный метод в исследованиях разнообразных химических реакций [1-3], при разработках новых медицинских препаратов [6] и во многих других областях научных исследований. Эти зависимости нашли применение в программном обеспечении для компьютерных расчетов физико-химических свойств молекул [7]. Вместе с тем, продолжаются работы и по выяснению природы линейных корреляционных зависимостей, установлению связи описывающих их параметров с какими-либо характеристиками системы. Так, имеются попытки [3] связать наклон линейных зависимостей, коррелирующих значения констант скоростей химических реакций, со строением переходной структуры. Однако подобные соотнесения имеют характер гипотезы.

В работе [8] было показано, что природа ЛСЭ связана с поведением фазового объема того состояния систем, для которого рассматриваются величины ΔG_i , ΔH_i и ΔS_i . В частности, установлено, что постоянная α имеет следующий физический смысл:

$$\alpha = -T_i R \Delta \ln \Omega, \quad (3)$$

¹ Полтавское отделение АН технологической кибернетики Украины, Полтава, Украина: sakhno2001@mail.ru

где Ω – фазовый объем и R – газовая постоянная. Линейная зависимость между ΔH_i и ΔS_i в данной серии реализуется лишь в случае постоянного значения величин $\Delta \ln \Omega_i$ в этой серии. Кроме того, рассматривая некоторое равновесие (реакцию) в серии систем необходимо принимать во внимание величину его стандартной свободной энергии

$$\Delta G'_i = \Delta H_i - T\Delta S_i + TR\Delta \ln \Omega_i. \quad (4)$$

При $T=T_i$

$$\Delta G'_{i(T_i)} = 0 = \Delta H_i - T_i \Delta S_i - \alpha, \quad (5)$$

откуда следует выр.(2).

Таким образом, природа линейных корреляционных соотношений связывается в работе [8] с поведением величины фазового объема состояний в серии систем. Это общий подход, не относящийся к какой-либо определенной серии реакций (равновесий). Для серии каждого конкретного типа необходимо обсуждение природы фазового объема. В настоящей работе такой подход, основанный на определении фазового объема, применен к анализу энергетических данных для эксимеров.

ЛСЭ для эксимеров сообщалась в работе [5], в которой представлен достаточно широкий массив данных по ΔH и ΔS для внутримолекулярного эксимерообразования в нескольких бихромофорах в разных растворителях. Эти данные показаны на рис.1. К сожалению, в работе [5] не приведены численные значения величин ΔH и ΔS ; они даны графиком. Отложенные на рис.1 точки были получены оцифровкой этого графика (программа GetData Graph Digitizer, version 2.22), результаты чего обобщены также в табл.1.

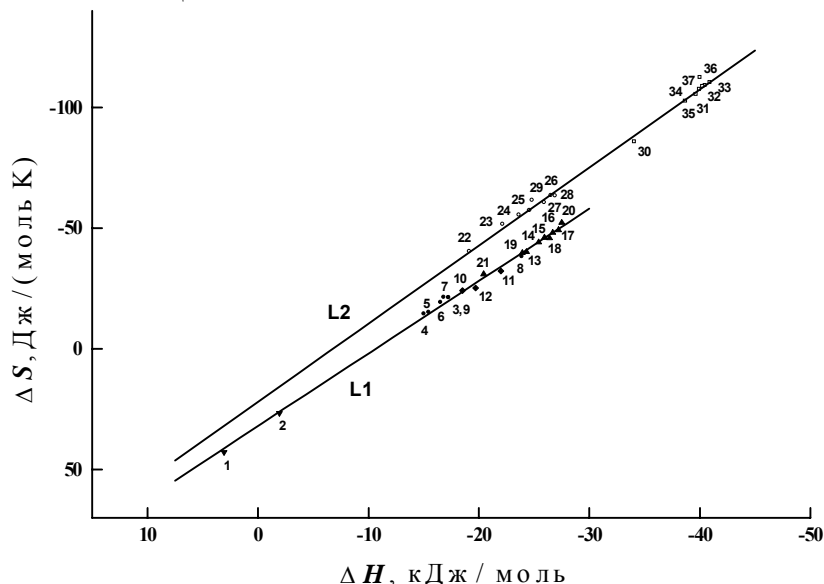


Рисунок 1. Зависимости в координатах ΔH - ΔS для внутримолекулярных эксимеров дипиренилалканов в ряде растворителей. *meso*-2,4-Ди(2-пиренил)пентан: (1) – метилциклогексан, (2) – толуол, 1,3-Ди(1-пиренил)пропан, эксимер D_1^* : (3) – н-гексан; (4) – н-гептан; (5) – н-декан; (6) – н-додекан, (7) – н-гексадекан, (8) – жидкий парафин, (9) – толуол. *rac*-2,4-Ди(2-пиренил)пропан: (10) – метилциклогексан, (11) – толуол, (12) – н-октан. 1,3-Ди(2-пиренил) пропан: (13) – н-пентан, (14) – н-гексан, (15) – н-гептан и н-гексадекан, (16) – н-нонан и н-декан, (17) – н-додекан, (18) – н-октан, (19) – жидкий парафин, (20) – толуол, (21) – метилциклогексан. 1,3-Ди(1-пиренил)пропан, эксимер D_2^* : (22) – н-пентан, (23) – н-гексан, (24) – н-гептан, (25) – н-декан, (26) – н-додекан, (27) – н-гексадекан, (28) – жидкий парафин, (29) – толуол. 1,16-Ди(1-пиренил)гексадекан: (30) – н-пентан, (31) – н-гексан, (32) – н-гептан, (33) – н-декан, (34) – н-гексадекан, (35) – жидкий парафин, (36) – толуол, (37) – метилциклогексан [5].

Фазовый объем молекулярных эксимеров в бихромофорах

Таблица 1. Термодинамические параметры для дипиренилалаканов: 1 – *meso*-2,4-ди(2-пиренил)пентан; 2 – 1,3-ди(1-пиренил)пропан; 3 – *rac*-2,4-ди(2-пиренил)пентан; 4 – 1,3-ди(2-пиренил)пропан; 5 – 1,16-ди(1-пиренил)гексадекан

Хромофор	Растворитель	D^*_1		D^*_2		Результаты анализа: $\Delta H = T_i \Delta S + \alpha$; T_i , К; α , кДж/моль
		ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К моль)	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К моль)	
1	Метилциклогексан	3,1	42,9	-	-	$T_i=308,6$; $\alpha=-10,140$; $\Omega_D/\Omega_M=52,0$
	Толуол	-1,9	26,7	-	-	
2	Н-пентан	-	-	-19,2	-40,2	$D^*_1: T_i=372,4$; $\alpha=-9,642$; $\Omega_D/\Omega_M=22,5$; $r=0,9961$; $sd=0,7709$; $n=7$
	Н-гексан	-17,5	-21,3	-22,4	-51,4	
	Н-гептан	-15,1	-14,0	-23,8	-55,4	
	Н-декан	-15,5	-15,0	-24,7	-56,2	
	Н-додекан	-16,7	-19,0	-26,7	-63,8	$D^*_2: T_i=372,3$; $\alpha=-3,154$; $\Omega_D/\Omega_M=2,8$; $r=0,9526$; $sd=1,5586$; $n^a=7$
	Н-гексадекан	-17,0	-21,1	-26,0	-60,8	
	Толуол	-17,5	-21,3	-25,0	-61,5	
	Жидкий парафин	-24,0	-38,2	-27,1	-63,5	
3	Метилциклогексан	-18,5	-24,1	-	-	$T_i=414,8$; $\alpha=-8,803$; $\Omega_D/\Omega_M=12,8$; $r=0,9762$; $sd=1,3474$; $n=3$
	Толуол	-22,0	-32,2	-	-	
	Н-октан	-19,7	-25,2	-	-	
4	Н-пентан	-23,9	-39,8	-	-	$T_i=351,6$; $\alpha=-9,817$; $\Omega_D/\Omega_M=28,7$; $r=0,9887$; $sd=0,9210$; $n=11$
	Н-гексан	-25,4	-44,1	-	-	
	Н-гептан	-25,9	-46,0	-	-	
	Н-гексадекан	-25,9	-46,0	-	-	
	Н-нонан	-26,7	-48,0	-	-	
	Н-декан	-26,7	-48,0	-	-	
	Н-додекан	-27,2	-49,2	-	-	
	Н-октан	-26,4	-45,8	-	-	
	Жидкий парафин	-24,3	-40,1	-	-	
	Толуол	-27,5	-52,2	-	-	
Метилциклогексан	-20,4	-30,9	-	-		

Продолжение таблицы 1

5	Н-пентан	-	-	-34,1	-85,6	$T_i=265,9;$ $\alpha=-11,328;$ $\Omega_D/\Omega_M=167,8;$ $r=0,9756;$ $sd=2,001;$ $n=8$
	Н-гексан	-	-	-39,7	-105,3	
	Н-гептан	-	-	-40,5	-109,1	
	Н-декан	-	-	-40,9	-110,2	
	Н-гексадекан	-	-	-40,0	-107,4	
	Жидкий парафин	-	-	-38,7	-102,4	
	Толуол	-	-	-40,0	-112,3	
Метициклогексан	-	-	-40,3	-108,5		
Результаты анализа: $\Delta H=T_i\Delta S+\alpha;$		r=0,9988; sd=1,1755; n=23		r=0,9975; sd=1,9127; n=16		
T_i, K		332,1 (330 ^о)		307,8 (304 ^о)		
$\alpha, kJ/mol$		-10,698 (-11 ^о)		-6,924 (-7 ^о)		

^о) Результаты без учета данных для н-пентана.

^о) Данные работы [5].

О соответствии полученных таким образом данных данным оригинальной работы можно судить, сопоставляя результаты их статистической обработки с такими же результатами, приведенными авторами [5]. Но прежде заметим, что данные для эксимеров на рис.1, а, соответственно, и в табл.1 разнесены к двум сериям. Эти серии аппроксимированы двумя прямыми: L1 и L2 (см. рис.1). По мнению авторов [5], выполненная ими аппроксимация оправдана существованием двух различных равновесных геометрий эксимеров: эксимеры, данные для которых лежат на линии L1, имеют симметричную сэндвичевую структуру (эксимеры D^*_1), в то время как линия L2 характеризует эксимеры (эксимеры D^*_2) со строением асимметричного сэндвича. Так как линии L1 и L2 имеют разный наклон, их ассоциация с эксимерами D^*_1 и D^*_2 имеет аналогию с соотношением наклона линейных корреляционных зависимостей со строением переходной структуры в случае химических реакций [3].

Величина наклона линий L1 и L2 на рис.1 определяется изокинетической температурой (см. выпр.(2)). Линейная аппроксимация оцифрованных нами данных дает ее значения, равными 332,1 (L1) и 306,9 K (L2), что близко к оценке авторов [5] (330 и 304 K для линий L1 и L2, соответственно). Кроме того, полученные нами значения величины α (-10,698 (L1) и -7,001 кДж/моль (L2)) хорошо совпадают с их значениями, указанными авторами [5] (-11 (L1) и -7 кДж/моль (L2)). Т.е., результаты проведенной оцифровки графика из работы [5] можно признать достаточно корректными.

Данные в табл.1, конечно же, не являются истинными значениями величин ΔH и ΔS . Они содержат погрешности как их экспериментального определения, так и оцифровки. Как это показано в работе [4], подобные погрешности могут приводить к кажущейся линейной корреляции или же, в случае существования таковой, исказить ее истинный вид. Однако, в той же работе [4] отмечено, что более фундаментальной проблемой в области линейных корреляционных соотношений является отсутствие четкого понимания причин их происхождения. Ввиду этого, исходя из результатов статистической обработки данных, многие авторы (см. работу [4] и ссылки в ней) пытаются строить корреляционные соотношения в виде разных нелинейных функций. При этом убедительные обоснования полученным зависимостям отсутствуют.

Что касается рассматриваемого в данной работе примера с эксимерами, ассоциация линий L1 и L2 с эксимерной геометрией также представляется необоснованной. Неясно, каким образом равновесная геометрия эксимера может быть связана с его термодинамическими параметрами. Кроме того, имеются основания полагать [9], что равновесная геометрия эксимера изменяется в зависимости от природы растворителя. В то же время, линейная корреляция данных для эксимеров выглядит естественно в связи с величиной их фазового объема.

Фазовый объем или, более конкретно, отношение Ω_D/Ω_M – фазовый объем эксимера – это величина, пропорциональная отношению вероятностей w_D и w_M , которые определяют вероятность системы быть обнаруженной в димерном (D) или мономерном (M) состояниях. Эти вероятности можно представить как:

$$\begin{aligned} w_D &\sim \exp(-G_D/RT); \\ w_M &\sim \exp(-G_M/RT), \end{aligned} \quad (5)$$

где G_D и G_M – свободные энергии димерного и мономерного состояний, соответственно. Учитывая выр.(3), выр.(5) можно переписать:

$$\begin{aligned} w_D/\Omega_D &\sim \exp(-G'_D/RT); \\ w_M/\Omega_M &\sim \exp(-G'_M/RT). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь Ω_D и Ω_M – фазовые объемы димерного и мономерного состояний, а G'_D и G'_M – их стандартные свободные энергии. Из выр.(6) следует:

$$w_D/w_M = (\Omega_D/\Omega_M) \exp(-\Delta G'_{DM}/RT), \quad (7)$$

где $\Delta G'_{DM}=G'_D-G'_M$ – стандартная свободная энергия эксимера. Так как при $T=T_i$ (см. выр.(4)) $\Delta G'=0$, то при этой температуре выр.(7) дает: $w_D/w_M=\Omega_D/\Omega_M$.

Фазовый объем эксимера можно также интерпретировать [8] исходя из общего определения фазового объема как области в пространстве фазовых переменных системы, которую она занимает. Здесь заметим, что эксимер – это возбужденный димер. Свободная энергия эксимера – это свободная энергия взаимодействия между двумя молекулами. Это специфический случай межмолекулярного взаимодействия, когда одна из молекул находится в возбужденном состоянии. Распределение Гиббса для такой системы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) &= \int \exp\left(-\frac{\sum p_{1i}^2}{2kT}\right) dp_{1i} \int \exp\left(-\frac{\sum p_{2i}^2}{2kT}\right) dp_{2i} \int \exp\left(-\frac{u_{12}}{kT}\right) dq_{1i} dq_{2i} \\ &= \exp\left(-\frac{G_{id}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{G_{M-M}}{kT}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь, k – константа Больцмана; G – свободная энергия для "неидеального газа", состоящего из двух молекул; u_{12} – потенциальная энергия взаимодействия между молекулами 1 и 2; p_{1i} и p_{2i} – обобщенные импульсы молекул 1 и 2, соответственно; q_{1i} и q_{2i} – их обобщенные координаты; G_{id} – свободная энергия двух "идеальных" молекул. Последняя – это $G_{id}=G_{M1}+G_{M2}$, где G_{M1} и G_{M2} – свободные энергии молекул 1 и 2. G_{M-M} – свободная энергия взаимодействия между молекулами:

$$\exp\left(-\frac{G_{M-M}}{kT}\right) = \frac{1}{V^2} \int dq_{1i} \int \exp\left(-\frac{u_{12}}{kT}\right) dq_{2i} \quad (9)$$

где $V = \int dq_{1i} = \int dq_{2i}$ – объем, в котором заключена система.

В выр.(8), свободная энергия системы учитывает энергию движения димера как целого. Принимая центр, для определенности, молекулы 1 как начало системы координат для димера, мы можем исключить эту энергию. Тогда $p_{1i}=0$, $\exp(-(G_{M1}/kT))=V$ и, учитывая выр.(9), мы можем трансформировать выр.(8):

$$\exp\left(-\frac{G}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{G_M}{kT}\right) \int \exp\left(-\frac{u_{12}}{kT}\right) dq_i. \quad (10)$$

Здесь $G_M=G_{M1}=G_{M2}$ (поскольку начало системы координат для димера может быть идентифицировано с любой молекулой), q_i – координаты одной молекулы относительно другой.

Свободная энергия в выр.(10) – это равновесная свободная энергия для состояний димера и идеального газа:

$$\exp\left(-\frac{G}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{G_D}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{G_{id}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{G_D}{kT}\right) + V \exp\left(-\frac{G_M}{kT}\right). \quad (11)$$

В результате из выр.(10), (11) мы получаем:

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_{DM}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{G_D - G_M}{kT}\right) = \int \left(\exp\left(-\frac{u_{12}}{kT}\right) - 1 \right) dq_i, \quad (12)$$

где ΔG_{DM} – свободная энергия эксимера.

Фазовый объем системы равняется интегралу по области, которую система занимает в фазовом пространстве. Для эксимера, как это видно из выр.(12), в роли фазовых переменных выступает совокупность пространственных координат. Для ароматических углеводородов, образующих эксимеры, есть три, к примеру, декартовых координаты и три угла Эйлера. Следовательно, фазовый объем эксимера определяет область в этом пространстве, в которой нельзя пренебречь значением интеграла из выр.(12).

Фактором, который ограничивает фазовый объем эксимера или, что то же самое, пространственную область межхромоморфного взаимодействия в случае бихромоморфной молекулы, очевидно, является межхромоморфная цепочка, ее длина, строение. Эта цепочка может создавать трудности стерического характера для образования той либо иной эксимерной геометрии, что ограничивает объем указанной области. Для каждого бихромомора конфигурация этой области является уникальной и в какой-то мере отличается от ее объема в других бихромоморах, хотя при этом вполне возможно, что равновесная геометрия эксимеров в разных бихромоморах будет подобной. Тогда следует ожидать, что ЛСЭ будет проявляться линейной зависимостью в координатах ΔH - ΔS только в серии данных для эксимеров каждого бихромомора в разных растворителях. Результаты такой раздельной линейной аппроксимации для бихромоморов приведены в крайней правой колонке табл.1. Из нее видно, что параметры T_i и α , описывающие (см. выр.(2)) корреляционные прямые для каждого бихромомора, отличаются от таковых для линий L1 и L2, а также различаются между собой.

Фазовые объемы эксимеров можно оценить по полученным значениям T_i и α непосредственно из выр.(3): $\Omega_D/\Omega_M = \exp(-\alpha/RT_i)$. Эти величины также приведены в крайней правой колонке табл.1. Они не определяют равновесную геометрию эксимеров, но дают представление о величине области межхромоморфного взаимодействия в бихромоморах. В этом плане можно сравнить данные для эксимеров, образующихся в 1,3-ди(1-пиренил)пропане; 1,3-ди(2-пиренил)пропане и 1,16-ди(1-пиренил)гексадекане, которые имеют более широкую статистику. Эти бихромоморфы интересны тем, что они образуют как один эксимер по простой кинетической схеме: $D \xrightarrow{*} M^* + M$ (1,3-ди(2-пиренил)пропан; 1,16-ди(1-пиренил)гексадекан), так и два эксимера согласно более сложной кинетической схеме: $D_1 \xrightarrow{*} M^* + M \xrightarrow{*} D_2^*$ (1,3-ди(1-пиренил)пропан). Кроме того, 1,3-ди(2-пиренил)пропан и 1,3-ди(1-пиренил)пропан имеют одинаковые межхромоморфные цепочки и отличаются лишь положением присоединения пиреновых ядер. Однако это отличие позволяет образование в последнем бихромоморе двух эксимерных структур. Равновесная геометрия одной из них представляет собой симметричный сэндвич, второй – асимметричный. Переход от одной геометрии к другой может осуществляться только через мономерное состояние. При этом фазовый объем асимметричного эксимера оказывается почти на порядок меньше, чем для симметричного ($\Omega_{D1}/\Omega_M=22,5$; $\Omega_{D2}/\Omega_M=2,8$). Показательно, что их сумма ($(\Omega_{D1}+\Omega_{D2})/\Omega_M=25,3$) близка к величине фазового объема эксимера, образующегося в 1,3-ди(2-пиренил)пропане ($\Omega_D/\Omega_M=28,7$). Также вполне ожидаемый результат, что максимальным фазовым объемом среди всех эксимеров ($\Omega_D/\Omega_M=167,8$) характеризуется эксимер, образующийся в 1,16-ди(1-пиренил)гексадекане – в бихромоморе с самой длинной межхромоморфной цепочкой. Более короткие межхромоморфные цепи в других бихромоморах ограничивают область межхромоморфного взаимодействия вследствие как укорачивания цепи, так и создающихся при этом стерических препятствий.

Обратим еще внимание, что расчеты изокинетических температур для двух эксимеров, образующихся в 1,3-ди(1-пиренил)пропане, дают почти одинаковые их значения (372,4 и 372,3 К). Незначительное различие обусловлено экспериментальной погрешностью, так как изокинетические температуры для двух, образующихся в одном и том же бихромоморе эксимеров, в силу термодинамической необходимости должны быть идентичными [8].

Таким образом, использованный в данной работе подход позволяет по-новому интерпретировать линейные корреляционные зависимости для величин ΔH и ΔS , характеризующих образование эксимеров. Он также дает возможность исследовать новые аспекты межхромоморфного взаимодействия в бихромоморах.

Литература

1. *Hammett L.P.* Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill Book Co., New-York. 1970.
2. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. 1991.
3. *Williams A.* Free Energy Relationships in Organic and Bioorganic Chemistry. RSC, Cambridge. 2003.
4. *Lui L.; Guo Q.-X.* // Chem. Rev. – 2001. – **101**. – P.673-695.
5. *Zachariasse K.A., Duveneck G.* // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – **109**. – P.3790-3792.
6. *Livingstone D.* Data Analysis for Chemists. Oxford University Press, Oxford. 1995.
7. *Cramer C.J., Famini G.R., Lowrey A.H.* // Acc. Chem. Res. – 1993. – **26**. – P.599-617.
8. *Khakhel' O.A.* // Chem. Phys. Letters. – 2006. – **421**. – P.464-468.
9. *Крикунова В.Е., Серов С.А., Хахель О.А.* // Опт. и спектроск. – 1999. – **80**. – С.427-431.

Поступила в редакцию 14 октября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. № 770. Chemical Series. Issue 15(38). Т.Р.Romashko, Yu.E.Sakhno, O.A.Khakhel'. Phase volume of molecular excimers in bichromophores.

The linear correlation analysis of the ΔH - ΔS data for intramolecular formation of excimers with a few dipyranylalkanes in various solvents is conducted. The dependence of free energy is shown to be linear for each bichromophore in a series of solvents only. It is suggested to characterize the formation of excimers, in addition to their energetic parameters, by the quantity of phase volume of the excimer.