

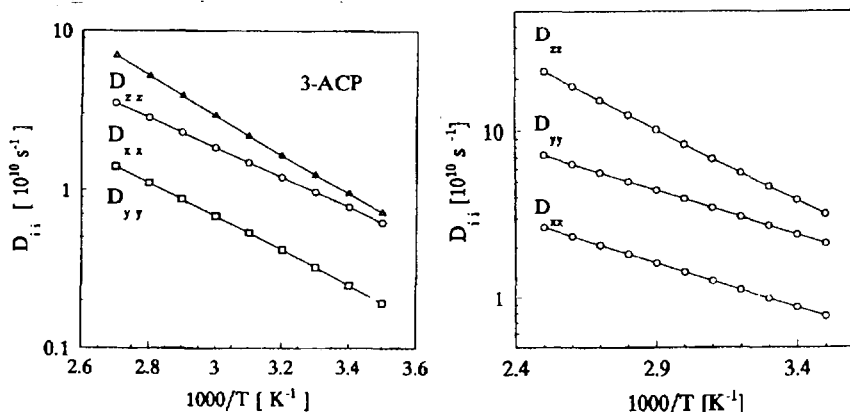
# Anizotropia reorientacji w molekułach pierścieniowych

W. Suchański, B. Peplińska, M. Kempka

Zakład Fizyki Makromolekularnej IF UAM, Poznań

Reorientacja molekularna w cieczach może być opisana jako rotacja molekuly wokół trzech głównych osi tensora dyfuzji rotacyjnej. Stale dyfuzji zależą silnie od oddziaływań molekuly w cieczy jak również od jej momentów bezwładności, stąd też doświadczalne wartości  $D_{xx}$ ,  $D_{yy}$ ,  $D_{zz}$  oraz położenie osi głównych tensora dyfuzji rotacyjnej w molekule są wartościowym źródłem informacji na temat oddziaływań wewnątrz i międzymolekularnych.

Korzystając z temperaturowych zależności czasów relaksacji  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  i NOE molekul pierścieniowych 3,5-dwumetylopirydyny (3,5-DMP) i 3-acetylopirydyny (3-ACP) wyznaczono składowe główne tensora dyfuzji rotacyjnej przedstawione na rys.1 [1, 2]. Wartości te poddano analizie uwzględniającej wpływ kształtu, momentu bezwładności, momentu dipolowego na szybkość reorientacji wokół osi głównych tensora dyfuzji rotacyjnej badanych molekul.



Rys. 1. Wyznaczone wartości składowych głównych tensora dyfuzji rotacyjnej dla 3,5-DMP i 3-ACP

Geometria badanych molekul wraz z wartościami momentów bezwładności i wymiarami w kierunkach osi głównych momentów bezwładności pokazana jest na rys.2.

W przypadku 3,5-DMP, ze względu na dużą symetrię molekuly, osie główne tensora dyfuzji rotacyjnej pokrywają się z osiami głównymi tensora momentu bezwładności, natomiast w przypadku 3-ACP oś  $x$  tensora dyfuzji rotacyjnej obrócona jest o kąt około  $5^\circ$  (na rys. 2 kąt między osią  $x$ , a wiązaniem  $\text{C}_6\text{-H}_6$ .)

Aby ocenić przydatność modelu dyfuzji rotacyjnej do opisu badanego ruchu wyznaczono parametr  $\chi_i = (\tau_d / \tau_r)$ ; [3,4], gdzie  $(\tau_d)$ , jest eksperymentalnie wyznaczonym czasem korelacji dyfuzji rotacyjnej wokół osi  $i$ , a  $(\tau_r)$ , jest czasem reorientacji swobodnego rotora wokół osi o momencie bezwładności  $I_i$  (rys. 3). Dla  $\chi_i \gg 1$  ruch jest typowo dyfuzyjny, gdy  $\chi_i \approx 1$  dominują efekty bezwładnościowe, a molekula ulega reorientacji poprzez skoki o duże kąty.



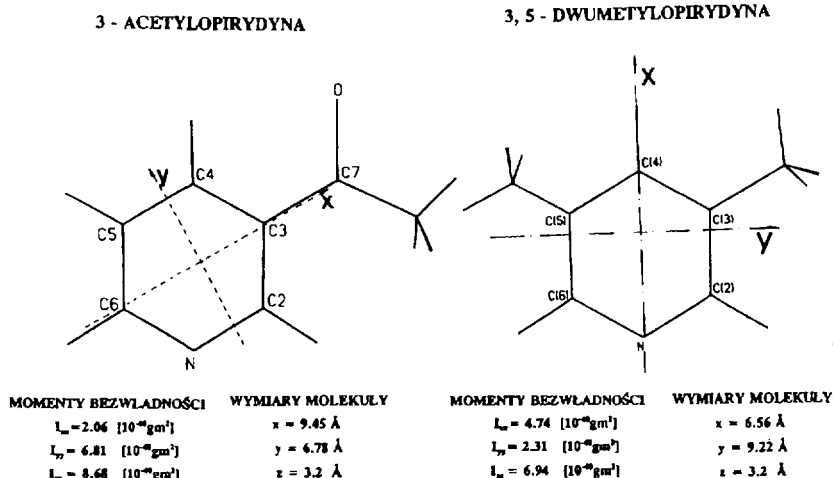
PL9801043

Z rysunku 3 widać, że w przypadku obu molekuł ruch wokół osi x i y, a więc leżących w płaszczyźnie molekuły, bardzo dobrze jest opisany przez rotację dyfuzyjną. Reorientacja wokół osi z w wyższych temperaturach odbywa się poprzez przeskoki o duże kąty ( $> 10^\circ$ ). Charakter dyfuzyjny tego ruchu staje się widoczny wraz z obniżaniem temperatury.

Czas korelacji wokół osi i może być związany z lepkością i wymiarami molekuły [5-7]. Dla asymetrycznych molekuł Yougren i Acrivos [7] pokazali że:

$$\tau_i = \tau_{0i} + \lambda_i V / 6kT \quad (1)$$

,gdzie  $\lambda_i$  jest współczynnikiem tarcia dla rozpatrywanego ruchu.



Rys. 2. Geometria badanych molekuł 3,5-DMP, 3-ACP.

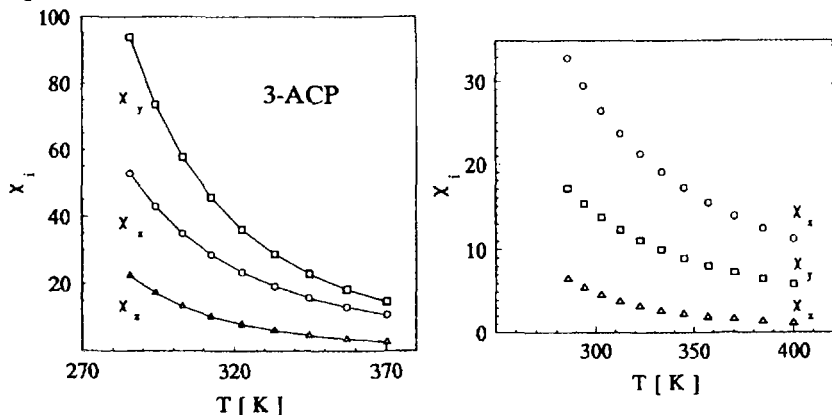
Przy założeniu przedstawionej na rys.2 geometrii molekuł, wartości współczynników tarcia wynoszą odpowiednio dla 3,5-DMP i 3-ACP;  $\lambda_x = 1.45$  i  $0.42$ ,  $\lambda_y = 0.50$  i  $1.27$ ,  $\lambda_z = 0.22$  i  $0.23$ . Stąd na podstawie równania (1) anizotropia dla reorientacji wokół osi leżących w płaszczyźnie molekuły wynosi odpowiednio dla 3,5-DMP i 3-ACP;  $\tau_y / \tau_x = \lambda_y / \lambda_x = 2.9$  i  $3.0$ , co jest w dobrej zgodności z przedstawionymi na rys. 4 wartościami  $D_{xx} / D_{yy} = 2.8$  i  $2.48-3.23$ . Anizotropia dla reorientacji wokół osi z dla 3,5-DMP i 3-ACP jest równa odpowiednio;  $\tau_y / \tau_z = \lambda_y / \lambda_z = 2.3$  i  $5.5$  oraz  $\tau_x / \tau_z = \lambda_x / \lambda_z = 6.6$  i  $1.83$  i jest w gorszej zgodności z odpowiednimi wartościami przedstawionymi na rys.4. Rozbieżność ta może wynikać z przyjętego jednolitego modelu ruchu zarówno dla reorientacji molekuły wokół osi x, y jak i osi z.

Korzystając z temperaturowych zależności stałych dyfuzji rotacyjnej i równania Eyring'a:

$$D_{ii} = kT/h \exp\{-(\Delta H_{ii}^\ddagger - T\Delta S_{ii}^\ddagger)/RT\} \quad (2)$$

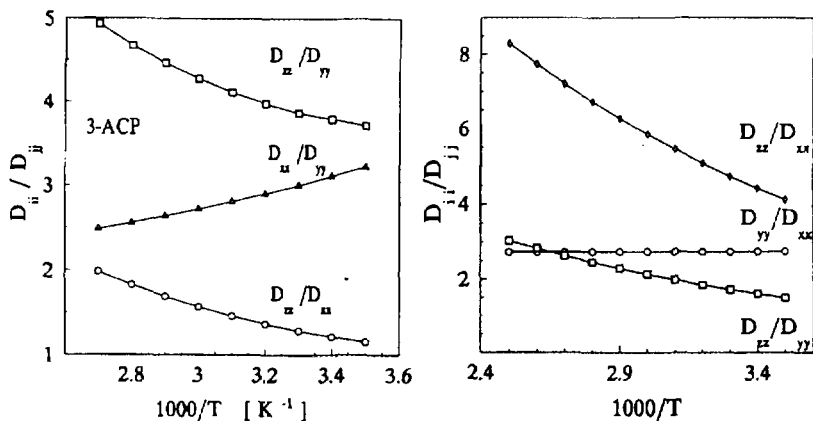
wyznaczono wartości entropii i entalpii aktywacji poszczególnych reorientacji.

Otrzymane wartości zamieszczono w tabeli I, gdzie dla porównania zestawione są również odpowiednie wartości dla innych molekuł pierścieniowych oraz wartości momentów dipolowych.



Rys. 3. Test  $\chi$  dla reorientacji w 3,5-DMP i 3-ACP.

Parametry aktywacyjne wskazują, że ruch wokół wszystkich osi jest termicznie aktywowany. Entalpia aktywacji dla ruchu wokół osi z w 3,5-DMP i 3-ACP podobnie jak w tiazolu i pirydazynie jest największa w przeciwieństwie do pirydyny, s-triazyny, pirymidyny i izotiazolu. W pirydazynie ( $\mu=4.2D$ ) i tiazolu duże siły przyciągające są tłumaczone przez ich momenty dipolowe i tendencję do sklejania się molekuł antyrównolegle[8,9]. W niezgodności z tym są jednak molekuły pirydyny, z momentem dipolowym  $2.2D$  i izotiazolu ( $\mu=2.4$ ), które nie wykazują tych skłonności. W 3,5-DMP moment dipolowy leży wzdłuż osi x i gdyby położenie momentu dipolowego w molekule było czynnikiem decydującym o szybkości ruchu reorientacja wokół osi x powinna być szybsza od reorientacji wokół osi y, przeciwnie niż w naszych badaniach.



Rys. 4. Anizotropia reorientacji w 3,5-DMP i 3-ACP.

Tabela I. Wartości entalpii i entropii aktywacji reorientacji w 3,5-DMP i 3-ACP oraz innych molekułach pierścieniowych.

	$\mu$ D	$\Delta H'_{xx}$ kJ/mol	$\Delta H'_{yy}$ kJ/mol	$\Delta H'_{zz}$ kJ/mol	$\Delta S'_{xx}$ J/Kmol	$\Delta S'_{yy}$ J/Kmol	$\Delta S'_{zz}$ J/K mol
3-ACP		15.2	18.0	20.9	-3.6	-3.8	17.2
3,5-DMP	2.5	7.5	7.4	13.3	-28	-20	3.18
Pyridazine <sup>a</sup>	4.2	6.3	9.2	9.2	-25	-15	-4
thiazole <sup>b</sup>	1.6	5.4	4.7	12.6	-19.5	-18.5	4
isothiazole <sup>b</sup>	2.4	9.5	10.9	3.0	-6	-4	-19
pyridine <sup>c</sup>	2.22	12	10	1.7	1.7	-1.7	-26
pyrimidine <sup>a</sup>	2.33	11.7	11.3	2.5	-.8	3	-29
s-Triazine <sup>d</sup>	0	11	11	1.7	-8	-8	-31

a -E.J.Pedersen, R.R.Vold, R.L.Vold, *Mol. Phys.* 35, 997, 1978

b -T.Eriksen, E.J.Pedersen, *Mol. Phys.* 53, 1411, 1984

c -J.P.Kintzinger, J.M.Lehn, *Mol. Phys.*, 22, 273, 1971

d -J.P.Kintzinger, J.M.Lehn, *Mol. Phys.* 27, 491, 1974

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania wydaje się, że w przypadku 3,5-DMP i 3-ACP czynnikiem decydującym o ich ruchu jest kształt molekuł.

## Literatura

1. W. Suchański, B. Peplińska, M. Kempka, Z. Pająk, *Ber. Bunsens. Phys. Chem.* 98, 804, 1994
2. W. Suchański, B. Peplińska, M. Kempka, *Ber. Bunsens. Phys. Chem.* w druku
3. W. T. Jr. Huntress, *J. Chem. Phys.*, 48, 3524, 1968
4. K. T. Gillen, J. H. Noggle, *J. Chem. Phys.*, 53, 801, 1970
5. B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light scattering*, Wiley-Interscience, 1976
6. C. Hu, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 60, 4353, 1974
7. G. K. Yougren, A. Acrivos, *J. Chem. Phys.*, 63, 3846, 1975
8. E. J. Pedersen, R. R. Vold, R. L. Vold, *Mol. Phys.*, 35, 997, 1978
9. T. Eriksen, E. J. Pedersen, *Mol. Phys.*, 53, 1411, 1984