



www.volsu.ru



DOI: <https://doi.org/10.15688/mpcm.jvolsu.2024.1.7>

УДК 544.52

ББК 24в631

Дата поступления статьи: 06.12.2023

Дата принятия статьи: 22.01.2024

## КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА СПИРТОВ И ИХ СМЕСЕЙ С АПРОТОННЫМИ Н-АКЦЕПТИРУЮЩИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ<sup>1</sup>

**Сергей Владимирович Феськов**

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,  
Волгоградский государственный университет  
[serguei.feskov@volsu.ru](mailto:serguei.feskov@volsu.ru)  
<https://orcid.org/0000-0001-5020-8211>  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** Рассмотрены модели линейной кластеризации в спиртах и смесях спиртов с апротонными Н-акцептирующими соразтворителями по механизму образования водородных связей. Получены аналитические выражения для вероятностей образования водородных связей вида спирт — спирт и спирт — соразтворитель, а также для вероятностей включения молекулы спирта в состав кластерных цепочек различной длины. Исследовано влияние состава смеси на кластерную структуру жидкости. Определен набор параметров, характеризующих микроструктуру в рамках рассмотренных моделей. Предложенные подходы могут быть использованы для анализа экспериментальных данных о тушении флуоресценции по механизму безызлучательной деактивации, индуцированной водородными связями.

**Ключевые слова:** водородные связи, спирты, кластеризация, протонные и апротонные растворители, тушение флуоресценции.

## Введение

Исследование флуоресцентных свойств некоторых красителей на основе акридин-диона [20] в жидких растворах показывает, что тушение флуоресценции этих молекул обусловлено безызлучательной деактивацией возбужденного состояния флуорофора при его взаимодействии со средой [16; 17]. Детальные механизмы тушения в этих системах не известны, однако некоторые экспериментальные данные позволяют предположить, что ключевую роль в тушении играет образование водородных связей между протонным растворителем и флуорофором после его фотовозбуждения (механизм индуцированной водородными связями безызлучательной деактивации, НВIND [15; 18]). Особый интерес в этой связи представляют исследования квантового выхода флуоресценции 3,3,11,11-тетраметил-8,16-дифенил-3,4,8,10,11,12,13,16-октагидроакридино [4,3-с] акридин-1,9(2Н,5Н)диона в ряде протонных и апротонных растворителей, а также в их бинарных смесях различной вязкости и полярности [17]. Эксперименты показывают, что спирт в этих фотопроцессах выступает в качестве тушителя по механизму НВIND, образуя водородную связь с одной из карбонильных групп красителя. Вместе с тем заметное тушение флуоресценции наблюдается только при довольно высоких концентрациях метанола в смеси,  $[MeOH] > 9$  моль/л [17]. Дальнейший рост молярной доли метанола ведет к быстрому падению квантового выхода, который достигает минимума в чистом спирте [16; 17]. В частности, в смесях с диметилформамидом (ДМФА) общее изменение квантового выхода при переходе от чистого ДМФА к чистому метанолу составляет величину 8,9. Заметим, что феномен фактического отсутствия тушения при высоких концентрациях метанола в смеси ( $\sim 9$  моль/л) необычен для этого типа реакций и нуждается в интерпретации.

Хорошо известно, что наличие гидроксильной группы в спиртах делает их активными донорами и акцепторами водородных связей в жидкостях, поэтому спиртовые молекулы в растворах могут образовывать протяженные кластеры с довольно сложной пространственной геометрией. Известен также эффект кооперативности Н-связей, который проявляется в том, что энергия водородных связей имеет тенденцию к росту при переходе от кластеров малого размера к большим кластерам [5; 12; 21]. Оба указанных эффекта оказывают непосредственное влияние на тушение флуоресценции по механизму НВIND. Действительно, кластеризация ведет к уменьшению числа свободных донорных фрагментов спиртовых молекул, способных образовывать Н-связи с флуорофором. В этом случае можно говорить о падении эффективной концентрации тушителей в жидкости. В свою очередь, кооперативный эффект оказывает влияние на энергию взаимодействия флуорофора с тушителем, и делает крупные агрегаты более эффективными тушителями, чем агрегаты меньшего размера. Эта особенность позволяет предположить, что метанольный кластер, состоящий из нескольких молекул, может образовывать более прочные связи с карбонильной группой красителя, чем отдельные молекулы MeOH или, например, связанные димеры метанола. Данный вывод представляется важным, так как указывает на определенную связь флуоресценции с процессами кластеризации в жидкостях [2; 3].

Фотопроцессы в симметричных квадрупольных молекулах характеризуются быстрым разрушением симметрии распределения электронной плотности между двумя ветвями молекулы в пользу одной из них [1; 4; 7; 8; 11; 14; 22]. Характерное время этого процесса определяется временем релаксации среды, что указывает на важную роль растворителя в разрушении симметрии. Числовой характеристикой степени асимметрии

нового состояния принято считать дипольный момент молекулы [11]. В экспериментах эта величина часто связана с полярностью растворителя, однако известно, например, что протонные растворители той же полярности, что и апротонные, вызывают нарушение симметрии в гораздо большей степени. В частности, данный эффект наблюдался в соединениях, включающих пирроло-пиррольное донорное ядро и две цианофенильные субъединицы на концах в качестве акцепторов электрона. В экспериментах было зафиксировано расщепление полосы поглощения, относящейся к колебаниям в CN-группе цианофенила, что было интерпретировано как формирование водородных связей между молекулами растворителя и циано-группами на концах красителя. Данные результаты указывают на то, что водородная связь образуется преимущественно на одном конце хромофора, то есть только в одной из двух идентичных донорно-акцепторных ветвей. В свою очередь, формирование такой связи ведет к перераспределению электронной плотности между ветвями и дальнейшему росту асимметрии возбужденного состояния. В экспериментах было показано, что образование плотных асимметричных комплексов с водородными связями происходит на временах около 20 пс и ведет к уменьшению времени жизни возбужденного состояния молекулы.

Кластерная структура раствора может быть исследована в рамках простых математических моделей, принимающих во внимание динамику образования и распада водородных связей. Далее мы рассмотрим две модели, применимые к описанию процессов кластеризации в смесях спиртов с апротонными растворителями. Модели основаны на подходе Андерсона — Шульца — Флори [9], в рамках которого смесь рассматривается как набор виртуальных частиц — доноров и акцепторов Н-связей, а процесс кластеризации определяется двумя конкурирующими химическими реакциями — ассоциацией и диссоциацией пар донор — акцептор. В качестве виртуальных частиц (доноров и акцепторов Н-связей) в этих смесях выступают различные функциональные группы молекул спирта и соразтворителя.

## 1. Метод

Используемый подход предполагает наличие у каждой молекулы спирта одной Н-донирующей и одной Н-акцептирующей группы, что означает линейную организацию кластера. Эта концепция иллюстрируется на рисунке 1. Отметим, что несмотря на принципиальную возможность участия одной функциональной группы О-Н сразу в трех водородных связях (одной со стороны донора и двух со стороны акцептора), в реальных условиях молекула метанола формирует не более одной Н-связи со стороны акцептора. Это подтверждается результатами экспериментальных и численных исследований структуры жидких спиртов, в которых было показано, что доминирующими структурными единицами в метаноле являются открытые цепочки, образованные из нескольких (вплоть до 10) молекул MeOH с водородными связями [6; 13].

Основным параметром теории является вероятность образования связи между Н-донирующей группой одной молекулы MeOH и Н-акцептирующей группой другой молекулы MeOH в растворе. Обозначим эту величину  $P_b$  и исследуем зависимость этой вероятности от концентрации метанола в смеси. На данном этапе мы не учитываем акцепторные свойства апротонного соразтворителя, то есть предполагаем, что молекулы диметилформамида не участвуют в кластеризации.

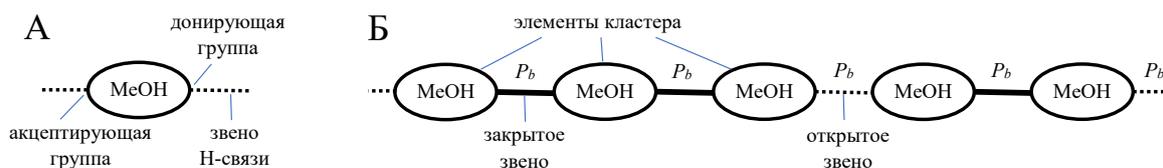


Рис. 1. Линейная модель кластеризации, представляющая смесь в виде цепочки водородных связей. А — молекула метанола как элемент кластера. Б — кластер как последовательность открытых и закрытых звеньев цепи. Соотношение между закрытыми и открытыми звеньями определяется параметром  $P_b$  (вероятностью Н-связывания)

### 1.1. Кластеризация в смесях с инертными соразтворителями

Рассмотрим подробнее случай инертного по отношению к кластеризации соразтворителя. Пусть  $C$  — общая концентрация метанола в смеси. В условиях линейной (цепочечной) кластеризации каждая отдельная молекула MeOH и каждый MeOH-кластер имеют только одну донорную и одну акцепторную группы. Таким образом, молекула может участвовать в формировании двух Н-связей, однако далее мы будем рассматривать их отдельно, как самостоятельные процессы. Рассмотрим кластеризацию как бимолекулярную реакцию с участием доноров и акцепторов, которые при ассоциации образуют водородную связь в качестве продукта. Учтем возможность диссоциации Н-связей и высвобождения свободных доноров и акцепторов обратно в раствор. Применим для описания этих двух конкурирующих реакций методы химической кинетики.

Акцепторные и донорные группы молекул метанола будем рассматривать в качестве реагирующих частиц в смеси. Обозначим их концентрации  $C_A$  и  $C_D$ . Поскольку в любой момент времени количество частиц типа  $A$  равно количеству частиц типа  $D$ , их общие концентрации также одинаковы. Далее используем обозначение  $C_R$  для зависящей от времени концентрации реагентов

$$C_D(t) = C_A(t) \equiv C_R(t).$$

Введем концентрацию продуктов ассоциации  $C_P$ , то есть концентрацию водородных связей. С учетом того, что каждая связь включает один донор и один акцептор, между величинами  $C_P$  с  $C_R$  имеется прямая связь

$$C_P(t) + C_R(t) = C = \text{const}, \quad \Rightarrow \quad C_P(t) = C - C_R(t). \quad (1)$$

Запишем кинетическое уравнение для формирования и распада водородных связей, принимая во внимание, что ассоциация доноров и акцепторов — это бимолекулярный процесс, а диссоциация Н-связи — мономолекулярная реакция. Уравнение имеет вид

$$\frac{dC_P}{dt} = k_a C_A C_D - k_d C_P, \quad (2)$$

где  $k_a$  — константа скорости ассоциации (формирования Н-связи), а  $k_d$  — константа скорости диссоциации (распада Н-связи). Используя соотношение  $C_A = C_D = C_R$ , перепишем уравнение (2) в виде

$$\frac{dC_P}{dt} = k_a C_R^2 - k_d C_P. \quad (3)$$

Найдем далее уравнение для динамики вероятности связывания  $P_b$ . Поскольку  $C_P$  и  $C_R$  напрямую связаны с количеством «закрытых» и «открытых» звеньев общей цепи, определим  $P_b$  как долю «закрытых» звеньев по отношению к их общему числу

$$P_b \equiv \frac{C_P}{C}. \quad (4)$$

Концепция «закрытых» и «открытых» звеньев кластерной цепочки была впервые предложена Флори при разработке теории полимеризации в жидкостях [9]. В рамках этого подхода весь растворитель представляется в виде цепочки молекул-мономеров, где каждый из элементов цепи может образовать связь со своим соседом. В силу того, что все элементы цепи одинаковы, система может быть описана с помощью одного параметра — вероятности  $P_b$ .

Подставим определение (4) и соотношение (1) в (3) и получим уравнение для динамики изменения вероятности  $P_b$ :

$$\frac{dP_b}{dt} = k_a C (1 - P_b)^2 - k_d P_b. \quad (5)$$

Стационарное решение этого уравнения:

$$P_b = 1 + \frac{C_b}{2C} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4C}{C_b}} \right), \quad \text{где } C_b = \frac{k_d}{k_a}. \quad (6)$$

Величина  $C_b$  имеет размерность концентрации и может интерпретироваться как концентрация молекул спирта, при которой вероятность связывания  $P_b(C)$  достигает значения  $P_b^* = 1,5 - \sqrt{5} \simeq 0,382$ . Отметим существенную нелинейность зависимости  $P_b(C)$  в общем случае. На рисунке 2 показаны графики функции  $P_b(C)$  при нескольких фиксированных значениях  $C_b$ , демонстрирующие рост вероятности связывания при увеличении общей концентрации спирта в смеси.

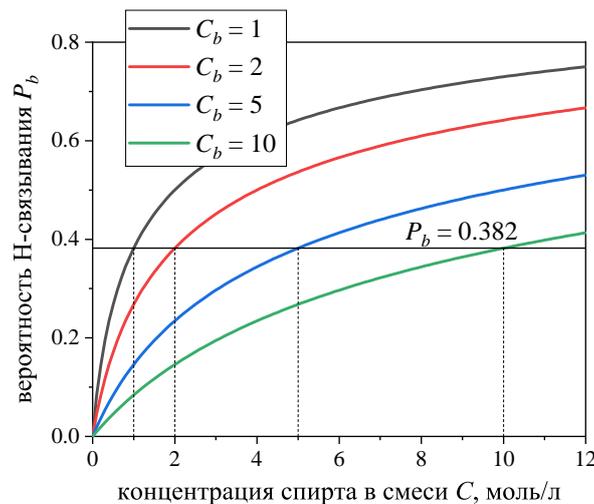


Рис. 2. Вероятность образования Н-связей  $P_b$  как функция общей концентрации метанола в смеси для нескольких значений параметра  $C_b$  (указаны на рисунке)

Из соотношения (6) легко определить асимптотическое поведение функции  $P_b(C)$  в пределах низких и высоких концентраций метанола. При  $C \ll C_b$  зависимость  $P_b(C)$  приближается к линейной функции

$$P_b \approx \frac{C}{C_b}, \quad C \ll C_b, \quad (7)$$

а в противоположном пределе  $C \gg C_b$  она стремится к единице снизу

$$P_b \approx 1 - \sqrt{\frac{C_b}{2C}}, \quad C \gg C_b. \quad (8)$$

Исследуем далее структуру смеси, для чего найдем распределение метанольных цепочек по длинам. Обозначим  $P_n$  вероятность вхождения молекулы  $\text{MeOH}$  в состав цепочки из  $n$  связанных молекул. Тогда  $P_1$  — это вероятность того, что молекула входит в состав мономера, или просто является отдельной частицей. В терминах линейной модели это значит, что звено, соединяющее текущую молекулу со следующим фрагментом, не заполнено (см. рис. 1). Вероятность этого события  $1 - P_b$  по определению величины  $P_b$ . Отсюда получаем  $P_1 = 1 - P_b$ .

Применим этот метод к цепочкам другой длины. Вероятность вхождения в состав димера  $P_2$  будем интерпретировать как вероятность того, что стартовый фрагмент цепочки связан со вторым фрагментом (это событие реализуется с вероятностью  $P_b$ ), а следующее за вторым фрагментом звено не заполнено (вероятность события  $1 - P_b$ ). Так как два события независимы, величину  $P_2$  вычислим как произведение  $P_2 = P_b(1 - P_b)$ .

В общем случае цепочка из  $n$  связанных молекул метанола может рассматриваться как последовательность  $n - 1$  заполненных звеньев, за которыми следует пустое звено. Получаем следующее общее выражение для  $P_n$

$$P_n = P_b^{n-1} (1 - P_b). \quad (9)$$

Легко показать, что данное распределение удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_n P_n = 1. \quad (10)$$

Выражение (9) полностью определяет микроструктуру смеси в рамках используемой модели. На рисунке 3 показана зависимость  $P_n(C)$  для нескольких  $n$  при фиксированном значении  $C_b = 1$  моль/л. Величины  $P_n$  здесь имеют смысл относительных долей цепочек разной длины в растворе. Изображенные на рисунке зависимости указывают на постепенное уменьшение числа мономеров в смеси с увеличением концентрации метанола и одновременный рост числа длинных цепочек. Отметим, что несмотря на существенные изменения величин  $P_n$  при переходе от чистого спирта к чистому ДМФА, для любых значений  $C$  справедливо соотношение  $P_1 > P_2 > P_3 > P_4 > \dots$ , которое можно считать характеристикой системы в состоянии равновесия.

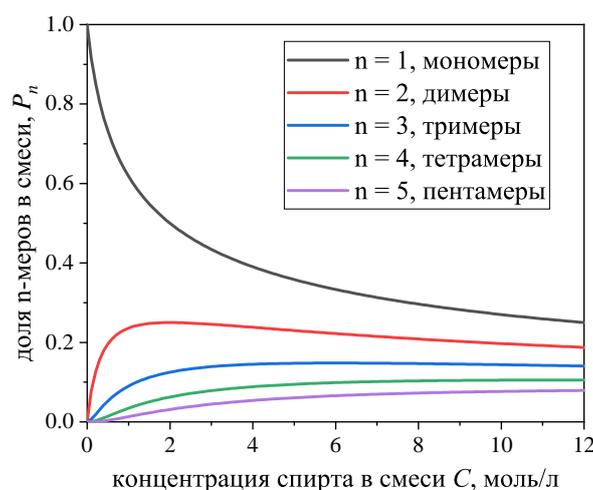


Рис. 3. Кластерная структура смеси в модели с инертным апротонным растворителем. Относительные доли кластеров разной длины  $P_n$  рассчитаны по формуле (9) с использованием уравнения (6) при  $C_b = 1$  моль/л

Полученный результат является довольно общим, и применим не только к спиртовым растворам, но и к любым смесям, компоненты которых образуют водородные связи. Существенным ограничением этой модели является предположение об инертности соразтворителя по отношению к процессам кластеризации. Данное условие выполняется не всегда, поэтому рассмотрим далее обобщение метода на смеси спиртов с апротонными растворителями, принимающими участие в образовании Н-связей со стороны акцептора.

### 1.2. Кластеризация в смесях с Н-акцептирующими соразтворителями

Молекулярное строение диметилформамида не предполагает его участие в формировании Н-связей со стороны донора. Однако благодаря наличию в составе карбонильной группы он может участвовать в них в качестве акцептора. Действительно,  $\alpha$ -параметр Камлета — Тафта (параметр, определяющий донорные свойства молекулы) у диметилформамида равен нулю, тогда как аналогичное значение у метанола приближается к единице,  $\alpha_{\text{MeOH}} = 0,98$ . С другой стороны,  $\beta$ -параметры Камлета — Тафта (акцепторные характеристики) указанных растворителей близки друг к другу,  $\beta_{\text{DMF}} = 0,69$  и  $\beta_{\text{MeOH}} = 0,66$ . В этой ситуации можно ожидать, что в смесях с метанолом молекулы ДМФА будут образовывать водородные связи с молекулами спирта только с акцепторной стороны. А именно, речь идет об Н-связях, формируемых атомом водорода гидроксильной группы MeOH (донор) и атомом кислорода карбонильной группы ДМФА (акцептор). Отсутствие у ДМФА протон-донирующих функциональных групп также позволяет предположить, что ДМФА может быть только конечным звеном цепочки. С учетом этих особенностей рассматриваемая смесь будет содержать два типа агрегатов: чисто метанольные кластеры вида  $(\text{MeOH})_n$  и ДМФА-терминированные цепочки  $(\text{MeOH})_n\text{DMF}$ . Последние не образуют Н-связей с красителем, поэтому далее будем называть их неактивными, в отличие от активных кластеров, состоящих целиком из молекул MeOH. Можно ожидать, что при высоких концентрациях ДМФА механизм НBIND будет выключен из-за низкой концентрации активных кластеров в растворе.

Для двухкомпонентной смеси введем вероятности Н-связывания метанола с дру-

гим метанолом,  $P_m$ , и метанола с диметилформамидом,  $P_d$ . Следуя той же логике, что и в предыдущем разделе, будем рассматривать смесь как набор реагентов — доноров и акцепторов Н-связи. В качестве доноров в данном случае также выступают атомы водорода в гидроксильной группе MeOH, а в качестве акцепторов — атомы кислорода гидроксильной группы MeOH и карбонильной группы ДМФА. Найдем уравнения для величин  $P_m(t)$  и  $P_d(t)$  в рамках описанного выше подхода, используя информацию о константах скоростей ассоциации и диссоциации. Определим зависящие от времени вероятности, как доли двух типов связей

$$P_m(t) \equiv \frac{C_A(t)}{C}, \quad P_d(t) \equiv \frac{D_A(t)}{C}. \quad (11)$$

Здесь  $C_A$  и  $D_A$  — концентрации несвязанных акцепторов молекул спирта и соразтворителя. Используя далее метод, описанный в предыдущем разделе, получим следующие уравнения, описывающие образование и разрыв водородных связей двух типов

$$\begin{aligned} \frac{dP_m}{dt} &= k_a^{(M)} (1 - P_m - P_d) (C - CP_m) - k_d^{(M)} P_m, \\ \frac{dP_d}{dt} &= k_a^{(D)} (1 - P_m - P_d) (D - DP_d) - k_d^{(D)} P_d, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $k_a^{(M)}$  и  $k_d^{(M)}$  — константы скорости ассоциации и диссоциации связей MeOH/MeOH;  $k_a^{(D)}$  и  $k_d^{(D)}$  — аналогичные константы скорости для связей MeOH/ДМФА.

Приравняем к нулю левые части уравнений (12) и найдем их равновесные (стационарные) решения. Получим систему алгебраических уравнений для равновесных вероятностей

$$\begin{aligned} (1 - P_m - P_d) (C - P_m C) &= P_m C^\dagger, \\ (1 - P_m - P_d) (D - P_d C) &= P_d D^\dagger. \end{aligned} \quad (13)$$

Параметры  $C^\dagger$  и  $D^\dagger$  являются аналогами величины  $C_b$ , они имеют размерность концентраций и рассчитываются как отношения констант скоростей диссоциации и ассоциации для Н-связей вида MeOH/MeOH и MeOH/ДМФА,  $C^\dagger \equiv k_d^{(M)}/k_a^{(M)}$  и  $D^\dagger \equiv k_d^{(D)}/k_a^{(D)}$ . Отметим, что обратные к  $C^\dagger$  и  $D^\dagger$  величины имеют смысл констант равновесия для процессов связывания MeOH/MeOH и MeOH/ДМФА.

Система (13) может быть решена точно, однако решение довольно громоздко, и поэтому здесь не приводится. Проанализируем предсказываемые этой системой зависимости  $P_m$  и  $P_d$  от параметров модели. Отметим, что поскольку концентрации  $D$  и  $C$  в уравнениях (13) связаны между собой линейным соотношением  $D = D_0(1 - C/C_0)$ , где  $C_0$  и  $D_0$  — максимальные значения концентраций метанола и диметилформамида в чистых растворителях, то имеются только 3 независимых параметра, которые полностью определяют величины  $P_m$  и  $P_d$  — это общая концентрация метанола в смеси  $C$  и параметры диссоциации / ассоциации  $C^\dagger$  и  $D^\dagger$ . На рисунке 4 показаны рассчитанные численно зависимости  $P_m(C)$  и  $P_d(C)$  при фиксированном  $C^\dagger = 1$  моль/л и нескольких значениях параметра  $D^\dagger$ . Графики на рисунке 4А иллюстрируют рост вероятности связывания метанола от нуля до некоторой постоянной величины при увеличении общей концентрации спирта в смеси. Отметим влияние величины  $D^\dagger$  на поведение кривых  $P_m(C)$ . Это влияние обусловлено вмешательством диметилформамида в процессы формирования метанольных цепочек и особенно заметно при низких концентрациях спирта.

Зависимость  $P_d(C)$  на рисунке 4Б демонстрирует обратное поведение по сравнению с  $P_m(C)$ , а именно, уменьшение вероятности связывания с диметилформамидом при увеличении концентрации метанола. Данный результат вполне ожидаем, и обусловлен высокими концентрациями диметилформамида  $D$  при малых  $C$ . Влияние параметра  $D^\dagger$  на поведение кривых  $P_d(C)$  также очень существенно, и наиболее выражено в области низких концентраций спирта.

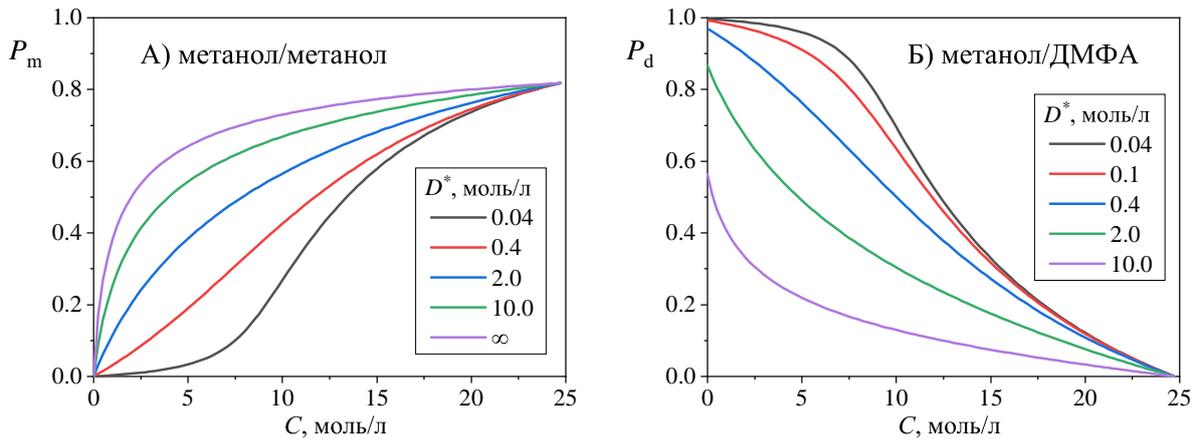


Рис. 4. Вероятность связывания молекул метанола (панель А) и молекул метанола и ДФМА (панель Б) как функции концентрации метанола в смеси при различных значения параметра  $D^\dagger$  (указаны на рисунке). Величины  $P_m$  и  $P_d$  рассчитаны как решение системы (13). Значение параметра  $C^\dagger$  во всех расчетах равно 1 моль/л

Для исследования кластерной структуры смеси введем вероятность вхождения молекулы метанола в кластеры двух видов: метанольные цепочки  $(MeOH)_n$ , и ДМФА-терминированные цепочки  $(MeOH)_nDMF$ . Обозначим эти вероятности  $P_n^{(a)}$  и  $P_n^{(i)}$ , где индексы  $(a)$  и  $(i)$  означают активные (active) и неактивные (inactive) кластеры. Для начала рассмотрим величину  $P_1^{(a)}$ , то есть вероятность вхождения молекулы в состав мономера. Она вычисляется иначе, чем в случае с инертным растворителем, так как заполнение звеньев цепи происходит с участием двух конкурирующих процессов — присоединения метанола и ДМФА. Вероятность заполнения очередного звена в данном случае есть сумма вероятностей  $P_m$  и  $P_d$ , поэтому для  $P_1^{(a)}$  (вероятности незаполнения) получаем  $P_1^{(a)} = 1 - P_m - P_d$ .

Применим эту схему для расчета димеров двух видов. Вероятность  $P_2^{(a)}$  вхождения молекулы метанола в активный димер вычислим, как вероятность заполнения первого звена цепочки метанолом  $P_m$ , умноженную на вероятность незаполнения второго звена  $1 - P_m - P_d$ . Аналогично вероятность  $P_2^{(i)}$  вхождения в неактивный димер равна вероятности заполнения первого звена метанолом  $P_m$ , умноженной на вероятность заполнения второго звена диметилформамидом  $P_d$ . По условию следующее за молекулой ДМФА звено всегда пустое, так как диметилформамид не выступает в качестве донора Н-связи. Таким образом,

$$P_2^{(a)} = P_m (1 - P_m - P_d), \quad P_2^{(i)} = P_m P_d. \tag{14}$$

В общем случае для активных и неактивных  $n$ -меров в смеси получаем следующие выражения для вероятностей:

$$P_n^{(a)} = P_m^{n-1} (1 - P_m - P_d), \quad P_n^{(i)} = P_m^{n-1} P_d. \quad (15)$$

Легко убедиться, что распределения  $P_n^{(a)}$  и  $P_n^{(i)}$  удовлетворяют условию нормировки

$$\sum_n P_n^{(a)} + P_n^{(i)} = 1, \quad (16)$$

а суммарные вероятности вхождения в активный и неактивный кластеры определяются соотношением между величинами  $P_m$  и  $P_d$

$$\sum_n P_n^{(a)} = 1 - \frac{P_d}{1 - P_m}, \quad \sum_n P_n^{(i)} = \frac{P_d}{1 - P_m}. \quad (17)$$

На рисунке 5 показаны графики зависимостей  $P_n^{(a)}(C)$  и  $P_n^{(i)}(C)$ , рассчитанные с использованием формул (15) и (13). Результаты на панелях А и В соответствуют значению  $D^\dagger = 10$  моль/л, на панелях Б и Г — значению  $D^\dagger = 0,1$  моль/л. Отметим, что уменьшение значения параметра  $D^\dagger$  означает усиление акцепторных свойств диметилформамида. Влияние  $D^\dagger$  особенно наглядно при сравнении результатов на панелях В и Г, где показано распределение молекул метанола по неактивным кластерам  $P_n^{(i)}(C)$ . Действительно, уменьшение  $D^\dagger$  с 10 до 0,1 моль/л ведет к существенному росту числа неактивных цепочек вида  $(\text{MeOH})_n\text{DMF}$ , хотя относительная доля кластеров разного размера почти не изменяется. Вместе с увеличением значений функции  $P_n^{(i)}$  на панели Г заметно смещение максимума в сторону более высоких концентраций метанола  $C$ . Этот результат также понятен, так как в условиях высокой активности соразтворителя концентрация ДМФА-терминированных цепочек определяется концентрациями обоих участвующих компонентов.

Отметим также существенные изменения в структуре активных кластеров при изменении протон-акцептирующих свойств соразтворителя. Соответствующие результаты представлены на рисунках 5А и 5В. Сравнение этих графиков с результатами на рисунке 3 показывает важную роль протон-акцептирующего соразтворителя в этих процессах.

Сделаем также несколько замечаний относительно условий применимости линейной модели кластеризации, в частности, возможности ее использования для описания смесей метанола с ДМФА. Учитывая потенциальную способность молекулы MeOH образовывать водородные связи с тремя другими молекулами, в таких смесях MeOH/ДМФА можно ожидать появления не только цепочек с Н-связями, но и более сложных молекулярных агрегатов, в том числе с разветвленным строением. Действительно, некоторые исследования косвенно свидетельствуют о возможности формирования в таких растворах циклических и разветвленных структур, а также указывают на возможное преобладание в этих смесях кластеров определенного типа и размера (например, циклических пентамеров и гексамеров). По-видимому, наиболее надежные результаты о микроструктуре спиртовых растворов в настоящее время дают результаты численного моделирования методом молекулярной динамики. Эти результаты указывают на преобладание в метаноле линейных агрегатов при незначительном участии циклических и разветвленных структур, а также на достаточно плавное распределение кластеров по размерам [10; 19; 23]. Таким образом, для смесей метанола и ДМФА линейная модель кластеризации Н-связей может использоваться, как хорошее приближение. Эта модель может

быть применена к достаточно разнообразным явлениям, не ограничиваясь кластеризацией спиртов в жидкостях.

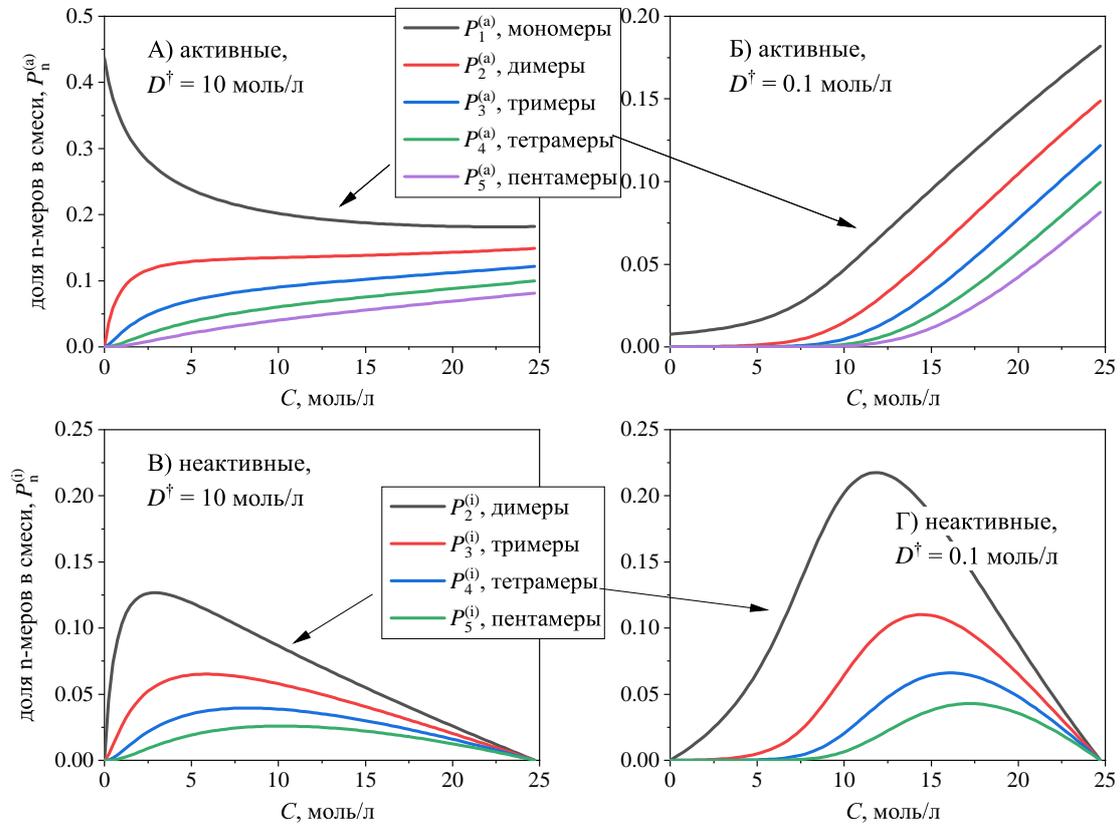


Рис. 5. Кластерная структура смеси в модели с протон-акцептирующим соразтворителем (ДМФА). Значения  $P_n^{(a)}$  и  $P_n^{(i)}$  рассчитаны по формулам (15). Параметры расчетов:  $C^\dagger = 1$  моль/л,  $D^\dagger = 10$  моль/л (панели А и В),  $D^\dagger = 0,1$  моль/л (панели Б и Г). На верхних панелях — вероятности вхождения молекулы MeOH в активные  $n$ -меры, на нижних панелях — то же самое для неактивных  $n$ -меров

### Заключение

Спирты традиционно используются в качестве растворителей при изучении флуоресцентных свойств красителей в жидкостях, в том числе применяются в исследованиях тушения флуоресценции симметричных электрон-донорно-акцепторных диад и квадрупольных молекул вида ADA (DAD), где D и A — донорный и акцепторный фрагменты. Результаты ряда недавних экспериментов показали, что в процессах тушения флуоресценции производных акридин-диона ключевую роль играет кластеризация молекул спирта. Данная работа посвящена исследованию кластеризации в спиртах и смесях спиртов с протон-акцептирующими апротонными соразтворителями. Ключевой особенностью используемых моделей является предположение о линейной структуре кластеров, образующихся в этих смесях. Для компонентов смесей, которые использовались в экспериментах по тушению флуоресценции, это предположение подтверждается результатами моделирования методом молекулярной динамики. В данной работе рассмотрены

две модели кластеризации, одна из которых применима к смесям спиртов с участием инертного соразтворителя, а вторая распространяется на смеси с протон-акцептирующим апротонным соразтворителем. Получены аналитические выражения для вероятностей образования водородных связей разных видов, а также для вероятностей включения молекулы спирта в состав кластерных цепочек различной длины, что полностью определяет микроструктуру смеси. Исследованы изменения кластерной структуры смесей, которые сопровождают изменения молярных долей спирта и соразтворителя. Рассмотренные модели могут быть использованы для анализа экспериментальных данных о тушении флуоресценции по механизму HBIND.

### **ПРИМЕЧАНИЕ**

<sup>1</sup> Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-01061, <https://rscf.ru/project/22-23-01061/>).

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Вотэ, Э. Объединение теории и эксперимента для понимания процесса сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса заряда / Э. Вотэ // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2020. — Т. 23, № 2. — С. 91–99. — (На англ. яз.) — DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2020.2.8
2. Оценка сродства к электрону по данным о временах жизни отрицательных молекулярных ионов р-кумаровой и кумарин-3-карбоновых кислот / М. М. Таюпов, А. В. Маркова, А. М. Сафронов, Р. Г. Рахмеев // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2023. — Т. 26, № 2. — С. 61–72. — DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2023.2.6
3. Феськов, С. В. Метод функций Грина для расчета нестационарных спектров люминесценции неравновесных молекулярных систем / С. В. Феськов // Математическая физика и компьютерное моделирование. — 2022. — Т. 25, № 4. — С. 95–106. — DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2022.4.8
4. Antipov, I. F. Minimal Model of Excited-State Symmetry Breaking in Symmetric Dimers and Covalently Linked Dyads / I. F. Antipov, A. I. Ivanov // J. Chem. Phys. — 2022. — Vol. 157. — Article ID: 224104. — DOI: 10.1063/5.0129697
5. Boyd, S. L. A Density Functional Study of Methanol Clusters / S. L. Boyd, R. J. Boyd // J. Chem. Theory Comput. — 2007. — Vol. 3. — P. 54–61. — DOI: 10.1021/ct6002912
6. Evaluation Test of the Most Popular Models of Methanol Using Selected Thermodynamic, Dynamic and Structural Properties / K. Khasawneh, A. Obeidat, H. Abu-Ghazleh, R. Al-Salman, M. Al-Ali // J. Mol. Liq. — 2019. — Vol. 296. — Article ID: 111914. — DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111914
7. Excimer Formation and Symmetry-Breaking Charge Transfer in Cofacial Perylene Dimers / R. E. Cook, B. T. Phelan, R. J. Kamire, M. B. Majewski, R. M. Young, M. R. Wasielewski // J. Phys. Chem. A. — 2017. — Vol. 121. — P. 1607–1615. — DOI: 10.1021/acs.jpca.6b12644
8. Excitonic Interactions in Bacteriochlorin Homo-Dyads Enable Charge Transfer: A New Approach to the Artificial Photosynthetic Special Pair / C. McCleese, Z. Yu, N. N. Esemoto, C. Kolodziej, B. Maiti, S. Bhandari, B. D. Dunietz, C. Burda, M. Ptaszek // J. Phys. Chem. B. — 2018. — Vol. 122. — P. 4131–4140. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02123
9. Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers / P. J. Flory // J. Am. Chem. Soc. — 1936. — Vol. 58. — P. 1877–1885. — DOI: 10.1021/ja01301a016
10. Haughney, M. Molecular-Dynamics Simulation of Liquid Methanol / M. Haughney, M. Ferrario, I. R. McDonald // J. Phys. Chem. — 1987. — Vol. 91. — P. 4934–4940. — DOI:

10.1021/j100303a011

11. Ivanov, A. I. Modeling the Effect of H-Bonding of Excited Quadrupolar Molecules with a Solvent on Charge Transfer Symmetry Breaking / A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. B.* — 2022. — Vol. 126. — P. 9038–9046. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05984

12. Parra, R. D. Hydrogen Bonding and Cooperative Effects in Mixed Dimers and Trimers of Methanol and Trifluoromethanol: An Ab Initio Study / R. D. Parra, X. C. Zeng // *J. Chem. Phys.* — 1999. — Vol. 110. — P. 6329–6338. — DOI: 10.1063/1.478537

13. Silberstein, E. Short Range Order of Methanol / E. Silberstein, G. Makov // *J. Mol. Liq.* — 2022. — Vol. 361. — Article ID: 119590. — DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119590

14. Symmetry-Breaking Charge Separation in Phenylene-Bridged Peryleneimide Dimers / J. M. Alzola, N. A. Tcyrulnikov, P. J. Brown, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, R. M. Young // *J. Phys. Chem. A.* — 2021. — Vol. 125. — P. 7633–7643. — DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05100

15. Symmetry-Breaking Charge Transfer and Hydrogen Bonding: Toward Asymmetrical Photochemistry / B. Dereka, A. Rosspeintner, M. Krzeszewski, D. T. Gryko, E. Vauthey // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2016. — Vol. 55. — P. 15624–15628. — DOI: 10.1002/anie.201608567

16. Symmetry-Breaking Charge Transfer in an Excited Acridine-Dione Derivative: Effects of Hydrogen Bond Clustering and Cooperativity in Mixtures of Methanol and Dimethylformamide / S. V. Feskov, S. L. Bondarev, T. F. Raichenok, S. A. Tikhomirov, A. I. Ivanov // *J. Mol. Liq.* — 2023. — Vol. 385. — Article ID: 122386. — DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122386

17. Symmetry Breaking in an Excited Quadrupolar Acridine-Dione Derivative Driven by Hydrogen Bonding / S. L. Bondarev, T. F. Raichenok, S. A. Tikhomirov, N. G. Kozlov, T. V. Mikhailova, A. I. Ivanov // *J. Phys. Chem. B.* — 2021. — Vol. 125. — P. 8117–8124. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03745

18. The Hydrogen Bond Effect on Excited State Mechanism for 2-Isopropyl Thioxanone in Protic Solvents: Experimental and Theoretical Investigation / Y. Guo, Y. Zhong, Z. Wu, C. Wang, Y. Wang, J. Zhang, H. Wang, G. Zhao // *J. Mol. Liq.* — 2022. — Vol. 345. — Article ID: 117012. — DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117012

19. The Microscopic Structure of Liquid Methanol from Raman Spectroscopy / K. Lin, X. Zhou, Y. Luo, S. Liu // *J. Phys. Chem. B.* — 2010. — Vol. 114. — P. 3567–3573. — DOI: 10.1021/jp9121968

20. The Spectral and Luminescent Properties of Octahydroacridino[4,3-c]acridin-1,9(2H,5H)dione derivatives / N. G. Kozlov, Yu. D. Zhiharko, S. L. Bondarev, A. V. Baranovskii, V. N. Knukshto, L. I. Basalaeva // *J. Appl. Spectrosc.* — 2017. — Vol. 84. — P. 369–375. — DOI: 10.1007/s10812-017-0478-3

21. Trevisan, L. Quantitative Measurement of Cooperativity in H-Bonded Networks / L. Trevisan, A. D. Bond, C. A. Hunter // *J. Am. Chem. Soc.* — 2022. — Vol. 144. — P. 19499–19507. — DOI: 10.1021/jacs.2c08120

22. Vauthey, E. Watching Excited-State Symmetry Breaking in Multibranch Push-Pull Molecules / E. Vauthey // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2022. — Vol. 13. — P. 2064–2071. — DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c00259

23. Yamaguchi, T. The Structure of Liquid Methanol Revisited: A Neutron Diffraction Experiment at  $-80^{\circ}\text{C}$  and  $+25^{\circ}\text{C}$  / T. Yamaguchi, K. Hidaka, A. K. Soper // *Mol. Phys.* — 1999. — Vol. 96. — P. 1159–1168. — DOI: 10.1080/00268979909483060

## REFERENCES

1. Vauthey E. Obyedinenie teorii i eksperimenta dlya ponimaniya protsessa sverkhbystrogo fotoindutsirovannogo perenosa zaryada) [Combining Theory and Experiment for Understanding of Ultrafast Photoinduced Charge-Transfer Processes]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2020, vol. 23, no. 2, pp. 91-99. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2020.2.8

2. Tayupov M.M., Markova A.V., Safronov A.M., Rakhmiev R.G. Otsenka srodstva k elektronu po dannym o vremenakh zhizni otritsatelnykh molekulyarnykh ionov p-kumarovoy

i kumarin-3-karbonovykh kislot [Electron Affinity Evaluation Using Anion Lifetime for P-Coumaric and Coumarin-3-Carboxylic Acids]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2023, vol. 26, no. 2, pp. 61-72. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2023.2.6

3. Feskov S.V. Metod funktsiy Grina dlya rascheta nestatsionarnykh spektrov lyuminestsentsii neravnovesnykh molekulyarnykh sistem [The Green's Function Method for Evaluating the Transient Spectra of Non-Equilibrium Molecular Systems]. *Matematicheskaya fizika i kompyuternoe modelirovanie* [Mathematical Physics and Computer Simulation], 2022, vol. 25, no. 4, pp. 95-106. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2022.4.8

4. Antipov I.F., Ivanov A.I. Minimal Model of Excited-State Symmetry Breaking in Symmetric Dimers and Covalently Linked Dyads. *J. Chem. Phys.*, 2022, vol. 157, article ID: 224104. DOI: 10.1063/5.0129697

5. Boyd S.L., Boyd R.J. A Density Functional Study of Methanol Clusters. *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, vol. 3, pp. 54-61. DOI: 10.1021/ct6002912

6. Khasawneh K., Obeidat A., Abu-Ghazleh H., Al-Salman R., Al-Ali M. Evaluation Test of the Most Popular Models of Methanol Using Selected Thermodynamic, Dynamic and Structural Properties. *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 296, article ID: 111914. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111914

7. Cook R.E., Phelan B.T., Kamire R.J., Majewski M.B., Young R.M., Wasielewski M.R. Excimer Formation and Symmetry-Breaking Charge Transfer in Cofacial Perylene Dimers. *J. Phys. Chem. A*, 2017, vol. 121, pp. 1607-1615. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b12644

8. McCleese C., Yu Z., Esemoto N.N., Kolodziej C., Maiti B., Bhandari S., Dunietz B.D., Burda C., Ptaszek M. Excitonic Interactions in Bacteriochlorin Homo-Dyads Enable Charge Transfer: A New Approach to the Artificial Photosynthetic Special Pair. *J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 122, pp. 4131-4140. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02123

9. Flory P.J. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, vol. 58, pp. 1877-1885. DOI: 10.1021/ja01301a016

10. Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R. Molecular-Dynamics Simulation of Liquid Methanol. *J. Phys. Chem.*, 1987, vol. 91, pp. 4934-4940. DOI: 10.1021/j100303a011

11. Ivanov A.I. Modeling the Effect of H-Bonding of Excited Quadrupolar Molecules with a Solvent on Charge Transfer Symmetry Breaking. *J. Phys. Chem. B*, 2022, vol. 126, pp. 9038-9046. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05984

12. Parra R.D., Zeng X.C. Hydrogen Bonding and Cooperative Effects in Mixed Dimers and Trimers of Methanol and Trifluoromethanol: An Ab Initio Study. *J. Chem. Phys.*, 1999, vol. 110, pp. 6329-6338. DOI: 10.1063/1.478537

13. Silberstein E., Makov G. Short Range Order of Methanol. *J. Mol. Liq.*, 2022, vol. 361, article ID: 119590. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119590

14. Alzola J.M., Tcyrulnikov N.A., Brown P.J., Marks T.J., Wasielewski M.R., Young R.M. Symmetry-Breaking Charge Separation in Phenylene-Bridged Perylenediimide Dimers. *J. Phys. Chem. A*, 2021, vol. 125, pp. 7633-7643. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05100

15. Dereka B., Rosspeintner A., Krzeszewski M., Gryko D.T., Vauthey E. Symmetry-Breaking Charge Transfer and Hydrogen Bonding: Toward Asymmetrical Photochemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 15624-15628. DOI: 10.1002/anie.201608567

16. Feskov S.V., Bondarev S.L., Raichenok T.F., Tikhomirov S.A., Ivanov A.I. Symmetry-Breaking Charge Transfer in an Excited Acridine-Dione Derivative: Effects of Hydrogen Bond Clustering and Cooperativity in Mixtures of Methanol and Dimethylformamide. *J. Mol. Liq.*, 2023, vol. 385, article ID: 122386. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122386

17. Bondarev S.L., Raichenok T.F., Tikhomirov S.A., Kozlov N.G., Mikhailova T.V., Ivanov A.I. Symmetry Breaking in an Excited Quadrupolar Acridine-Dione Derivative Driven by Hydrogen Bonding. *J. Phys. Chem. B*, 2021, vol. 125, pp. 8117-8124. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03745

18. Guo Y., Zhong Y., Wu Z., Wang C., Wang Y., Zhang J., Wang H., Zhao G. The Hydrogen Bond Effect on Excited State Mechanism for 2-Isopropyl Thioxanone in Protic Solvents: Experimental and Theoretical Investigation. *J. Mol. Liq.*, 2022, vol. 345, article ID: 117012. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117012

19. Lin K., Zhou X., Luo Y., Liu S. The Microscopic Structure of Liquid Methanol From

- Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, pp. 3567-3573. DOI: 10.1021/jp9121968
20. Kozlov N.G., Zhiharko Yu.D., Bondarev S.L., Baranovskii A.V., Knukshto V.N., Basalaeva L.I. The Spectral and Luminescent Properties of Octahydroacridino[4,3-C] Acridin-1,9(2H,5H)dione Derivatives. *J. Appl. Spectrosc.*, 2017, vol. 84, pp. 369-375. DOI: 10.1007/s10812-017-0478-3
21. Trevisan L., Bond A.D., Hunter C.A. Quantitative Measurement of Cooperativity in H-Bonded Networks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, vol. 144, pp. 19499-19507. DOI: 10.1021/jacs.2c08120
22. Vauthey E. Watching Excited-State Symmetry Breaking in Multibranched Push-Pull Molecules. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, vol. 13, pp. 2064-2071. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c00259
23. Yamaguchi T., Hidaka K., Soper A.K. The Structure of Liquid Methanol Revisited: A Neutron Diffraction Experiment at  $-80^{\circ}\text{C}$  and  $+25^{\circ}\text{C}$ . *Mol. Phys.*, 1999, vol. 96, pp. 1159-1168. DOI: 10.1080/00268979909483060

## CLUSTER STRUCTURE OF ALCOHOLS AND THEIR MIXTURES WITH APROTIC H-ACCEPTING SOLVENTS

Serguei V. Feskov

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Leading Researcher,  
Volgograd State University  
serguei.feskov@volsu.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-5020-8211>  
Prosp. Universitetskii, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** Fluorescent properties of symmetric electron-donor-acceptor compounds are currently in focus of extensive experimental and theoretical research, since kinetics and quantum yield of their fluorescence are highly sensitive to interactions with the environment. Of particular interest is the role of the hydrogen-bonding interactions between the fluorophore and solvent in liquids. Hydrogen bonds are known to be able to break the excited-state symmetry, leading to intramolecular charge transfer between two branches of the symmetric molecule and causing subsequent fast nonradiative deactivation of the fluorophore. Recent experimental studies on a centrosymmetric molecule, an acridine-dione derivative, revealed unexpected behavior of its time-dependent fluorescence profiles in protic and aprotic solvents. The observed fluorescence did not exhibit any spectroscopic evidence of quenching in aprotic solvents (even highly polar), but manifested strong quenching in alcohols. In binary mixtures of protic (MeOH) and aprotic (DMF) solvents, on the other hand, the quenching was detected only at fairly high concentrations of methanol,  $[\text{MeOH}] > 9 \text{ mol/L}$ . These results are unusual for this type of the reaction and require detailed analysis and explanation. In this study two models of linear clustering in alcohols and mixtures of alcohols with aprotic H-accepting cosolvents are considered. Analytical expressions for the H-bonding probabilities and the probabilities of including an alcohol molecule in cluster chains of various lengths are obtained. The influence of the mixture composition on the cluster structure is studied. The models considered can be used to analyze experimental data on fluorescence quenching by the mechanism of hydrogen-bond-induced nonradiative deactivation.

**Key words:** hydrogen bonds, alcohols, clustering, protic and aprotic solvents, fluorescence quenching.