

УДК 541.8

**РАСТВОРИМОСТЬ ПОРФИРИНОВЫХ МАКРОЦИКЛОВ
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

© 2011 М.Ю. Никифоров*, В.А. Голубев, Г.М. Мамардашвили, Г.А. Альпер

*Институт химии растворов РАН, Иваново**Статья поступила 1 июня 2010 г.*

Методом, основанным на использовании положений теории молекулярной ассоциации и простой решеточной модели (ASL = Associated Solution + Lattice), рассчитана растворимость ряда порфириновых макроциклов (порфиринов группы крови) в бинарных растворителях (тетрахлорметан—этилацетат, тетрагидрофуран—метанол). Выделены отдельные вклады в растворимость и проанализирована относительная роль различных факторов, определяющих зависимость растворимости от состава смешанного растворителя. Рассчитанные значения растворимости находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, полученными для исследуемых систем методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентраций.

Ключевые слова: растворимость, порфириновые макроциклы, молекулярная ассоциация.

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость порфириновых макроциклов и их комплексов с катионами металлов определяется многими факторами, среди которых большое значение имеют структура порфириновой молекулы, т.е. наличие и природа функциональных заместителей, электронная конфигурация атома металла-комплексообразователя, структурные особенности и физико-химические характеристики растворителя [1, 2]. Роль последнего фактора особенно велика, когда исследования проводятся в смешанных растворителях. Избирательная сольватация и пересольватация растворенных веществ при изменении состава растворителя, а также наличие специфических взаимодействий между компонентами смеси, с одной стороны, существенно осложняют интерпретацию зависимости растворимости и термодинамических характеристик процесса растворения от состава растворителя, с другой — позволяют более глубоко проникнуть в природу межмолекулярных взаимодействий при формировании сольватной оболочки молекул порфиринов [3, 4].

Полнота и надежность информации о состоянии порфиринов в растворах, в первую очередь, зависит от объема экспериментальных исследований, который, однако, крайне ограничен из-за трудоемкости изучения растворимости методом изотермического насыщения. Поэтому разработка модельных теорий для предсказания растворимости таких макроциклов, как порфирины, является особенно актуальной.

Ранее нами был предложен метод расчета растворимости неэлектролитов в смешанных растворителях [5, 6], основанный на использовании положений теории молекулярной ассоциации и простой решеточной модели (ASL = Associated Solution + Lattice). Метод хорошо зарекомендовал себя при расчетах растворимости газов и относительно простых органических соединений в многокомпонентных системах. Представляет интерес провести анализ возможностей метода для предсказания растворимости сложных органических соединений — порфиринов,

* E-mail: mun@isc-ras.ru

для которых величина растворимости в смешанных растворителях может возрастать в десятки раз по сравнению с растворимостью в чистых компонентах.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Вычисление растворимости малорастворимого вещества S в растворах связано с определением коэффициента активности при бесконечном разбавлении γ_S^∞ . В модели ASL логарифм коэффициента активности вещества S в бесконечно разбавленном растворе $\ln \gamma_S^\infty$ представляет собой сумму химического $(\ln \gamma_S^\infty)_{\text{chem}}$, комбинаторного $(\ln \gamma_S^\infty)_{\text{comb}}$ и остаточного $(\ln \gamma_S^\infty)_{\text{res}}$ вкладов.

Величина химического вклада в $\ln \gamma_S^\infty$ определяется процессами ассоциации и комплексообразования и вычисляется по формуле

$$(\ln \gamma_S^\infty)_{\text{chem}} = \ln \left(\frac{\varphi_{S_1}}{\varphi_S} \right)^\infty + \frac{r_S}{\bar{r}} - \frac{r_S}{\bar{r}\chi}, \quad (1)$$

где r_i — объемные параметры молекул компонентов; $\bar{r} = r_i x_i$, $\varphi_S = r_S x_S / \bar{r}$ и $\varphi_{S_1} = r_{S_1} x_{S_1} / \bar{r}$ — объемные доли растворенного вещества S и мономера S_1 соответственно; χ — средняя степень ассоциации. Значение χ для каждого состава раствора находят путем решения алгебраической системы уравнений, включающей уравнения материального баланса и закона действующих масс (формулы для χ будут приведены ниже).

Комбинаторный вклад имеет чисто энтропийную природу и связан с различиями в размерах молекул компонентов. Приближение Гуггенгейма—Ставермана при $x_S \rightarrow 0$ (x_S — мольная доля растворенного вещества S) дает:

$$(\ln \gamma_S^\infty)_{\text{comb}} = \ln(r_S / \bar{r}) + 1 - r_S / \bar{r} - (z/2) q_S [\ln(r_S \bar{q} / q_S \bar{r}) + 1 - r_S \bar{q} / q_S \bar{r}], \quad (2)$$

где z — координационное число решетки, принимаемое равным 10; $\bar{q} = q_i x_i$, q_i — поверхностные параметры молекул компонентов.

Остаточный вклад определяется универсальными межмолекулярными взаимодействиями и рассчитывается на основе простой решеточной модели:

$$(\ln \gamma_S^\infty)_{\text{res}} = (z/RT) [\theta_A q_S \omega_{AS} + \theta_B q_S \omega_{BS} - \theta_A \theta_B q_S \omega_{AB}], \quad (3)$$

где ω_{ij} — энергия взаимнообмена; θ_A и θ_B — поверхностные доли компонентов A и B в растворе, определяемые формулой $\theta_i = q_i x_i / \sum q_i x_i$.

Для вычисления растворимости x_S в модели ASL удобно ввести в рассмотрение величину $\Delta_\theta \ln x_S$, определяемую как

$$\Delta_\theta \ln x_S = \ln x_S - \theta_A \ln x_{S,A} - \theta_B \ln x_{S,B}, \quad (4)$$

где $\Delta_\theta \ln x_S = \ln x_S - \theta_A \ln x_{S,A} - \theta_B \ln x_{S,B}$ — величина отклонения от аддитивности $\ln x_S$, а $\ln x_{S,A}$ и $\ln x_{S,B}$ — соответствующие значения $\ln x_S$ в чистых растворителях A и B. Использование поверхностных долей для выражения величины отклонения от аддитивности позволяет одновременно избавиться не только от постоянных, связанных с выбором стандартного состояния, но и энергий взаимнообмена растворенное вещество—растворитель ω_{AS} и ω_{BS} [5]. Итоговое соотношение для вычисления растворимости x_S малорастворимого вещества S в бинарном растворителе A+B имеет вид:

$$\Delta_\theta \ln x_S = -\Delta_\theta (\ln \gamma_S^\infty)_{\text{chem}} - \Delta_\theta (\ln \gamma_S^\infty)_{\text{comb}} - \Delta_\theta (\ln \gamma_S^\infty)_{\text{res}}. \quad (5)$$

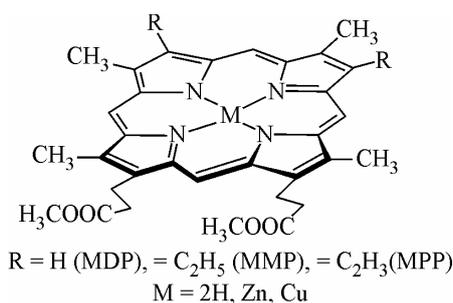
Отдельные вклады $\Delta_\theta (\ln \gamma_S^\infty)_k = (\ln \gamma_S^\infty)_k - \theta_A (\ln \gamma_S^\infty)_k - \theta_B (\ln \gamma_S^\infty)_k$ (k — химический, комбинаторный, остаточный) вычисляются в соответствии с формулами (1)—(3).

Параметрами модели являются константы равновесия реакций ассоциации K , энергия взаимнообмена ω_{AB} и геометрические параметры r и q . Геометрические параметры определяются по методу [7] с использованием таблиц Бонди [8, 9]. Источником сведений о константах ассо-

циации и комплексообразования может служить спектроскопический или термодинамический эксперимент. Энергия взаимодействия может быть найдена из данных по парожидкостному равновесию в бинарных смесях, взаимной растворимости, предельных коэффициентов активности и т.д.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе проанализированы результаты измерения растворимости порфиринов группы крови — дейтеропорфирина (MDP), мезопорфирина (MMP), протопорфирина (MPP) в смешанных растворителях, а именно: порфиринов H_2MP , H_2PP и их металлокомплексов $ZnMP$, $ZnPP$, $CuMP$ и $CuPP$, а также $ZnDP$ и $CuDP$ в смешанном растворителе тетрахлорметан (TCM)—этилацетат (EA) и $ZnDP$ в смешанном растворителе TCM—метанол (Met) [2, 3].



Рассмотрим сначала результаты применения модели ASL к расчету растворимости H_2MP и H_2PP в смешанном растворителе TCM—EA. Эти системы характеризуются отсутствием относительно сильных специфических взаимодействий, и потому зависимости растворимости от состава растворителя, как показали расчеты, практически целиком определяются универсальными межмолекулярными взаимодействиями (комбинаторный вклад очень мал). Параметр $\omega_{AB} = 30,54$ Дж/моль восстановлен по результатам измерений давления пара для бинарной системы TCM—EA по данным, взятым из [10]. Геометрические параметры приведены в таблице. Расчет зависимости $x_S(x_A)$ для указанных систем был проведен без использования подгоночных параметров и показал хорошее количественное согласие с экспериментом (см. рис. 1, а и б).

Сходные зависимости растворимости от состава должны наблюдаться и для представителей координационно-насыщенных металлов в порфиринах, примером которых являются комплексы с Cu^{2+} ($CuDP$, $CuMP$ и $CuPP$) (см. рис. 1, в и г). Действительно, поведение кривых $x_S(x_A)$ для порфириновых комплексов $Cu(II)$, обладающих малой склонностью к экстраординации, можно предсказать на основе тех же соотношений, что и для H_2MP , H_2PP .

Наиболее интересный и сложный характер имеет картина межчастичных взаимодействий в растворах металлопорфиринов Zn^{2+} . Экстраординация молекул координирующего растворителя, которым в системе TCM—EA является этилацетат, приводит к образованию комплексов $ZnDP$ ($ZnMP$, $ZnPP$) с EA:



Геометрические параметры молекул чистых компонентов

Параметр	Молекула							
	H_2MP	H_2PP	$ZnDP$	$ZnMP$	$ZnPP$	TCM	EA	Met
r	18,04	17,67	15,85	18,12	17,75	2,59	2,79	1,15
q	14,43	14,14	12,68	14,49	14,20	2,27	2,43	1,12

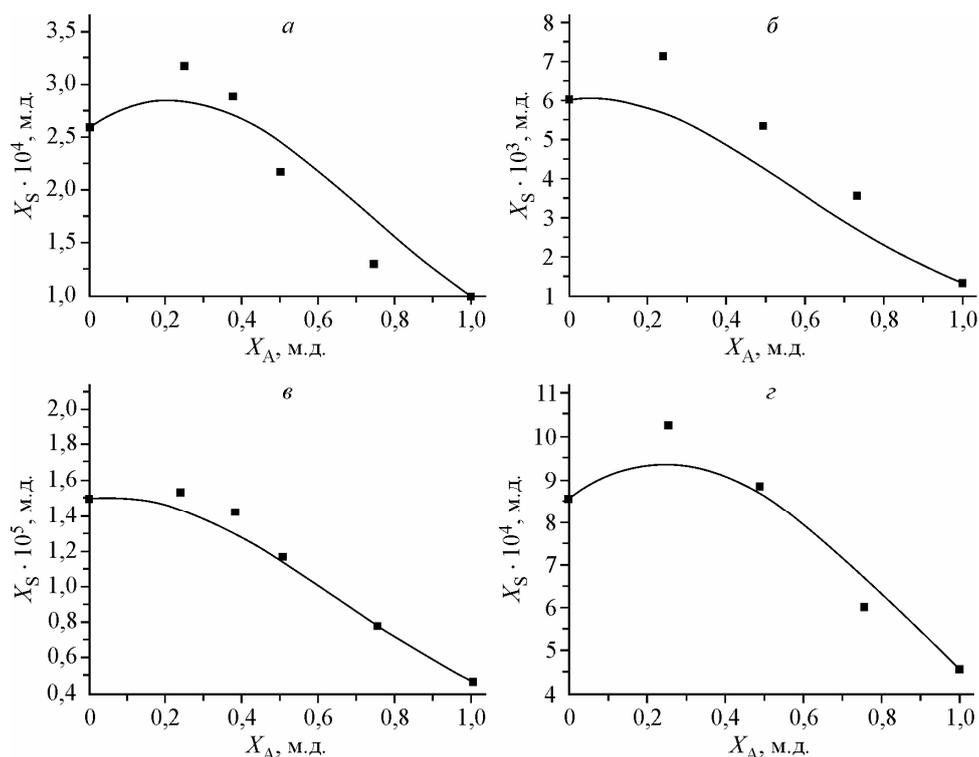


Рис. 1. Зависимость растворимости H_2MP (а), H_2PP (б), $CuMP$ (в), $CuPP$ (г) от состава смешанного растворителя ТСМ—ЕА (x_A — мольная доля ЕА) (■ — экспериментальные данные, сплошная линия — модель ASL)

Уравнения материального баланса имеют вид:

$$\varphi_A = \varphi_{A_1} + \frac{r_A}{r_A + r_S} \varphi_{A_1 S_1}, \quad (7)$$

$$\varphi_S = \varphi_{S_1} + \frac{r_S}{r_A + r_S} \varphi_{A_1 S_1}. \quad (8)$$

Величина, обратная средней степени ассоциации $1/\chi$, определяется формулой

$$\frac{1}{\chi} = \bar{r} \left[\frac{\varphi_{A_1}}{r_A} + \frac{\varphi_{A_1 S_1}}{r_A + r_S} + \frac{\varphi_{S_1}}{r_S} \right]. \quad (9)$$

Константу $K_{A_1 S_1}$ в этом случае рассматривали как варьируемый параметр и определяли таким образом, чтобы добиться совпадения экспериментального и расчетного значений растворимости в максимуме $x_S(x_A)$ ($K_{A_1 S_1} = 10$ для $ZnDP$; 27 для $ZnMP$ и 15 для $ZnPP$). На рис. 2, а—в приведены зависимости $\Delta_\theta \ln x_S$ от x_A для $ZnMP$ и $ZnPP$, позволяющие оценить роль различных вкладов в поведение зависимостей растворимости от состава. Из рис. 2 видно, что универсальные взаимодействия А—В оказывают влияние на растворимость в смешанном растворителе ТСМ—ЕА по крайней мере столь же значительное, как и комплексообразование металлокомплекса порфирина с этилацетатом.

Наконец, при замене в составе смешанного растворителя этилацетата на метанол наблюдается резкое увеличение растворимости $ZnDP$. Наличие в метаноле гидроксильной группы обуславливает способность метанола образовывать как самоассоциаты, так и комплексы с $ZnDP$ за счет взаимодействия гидроксильной группы молекулы метанола с Zn^{2+} . В растворах $ZnDP$ в смешанном растворителе ТСМ—Мет следует учитывать наличие как цепочечных ассоциатов метанола, так и комплексов метанола с $ZnDP$:

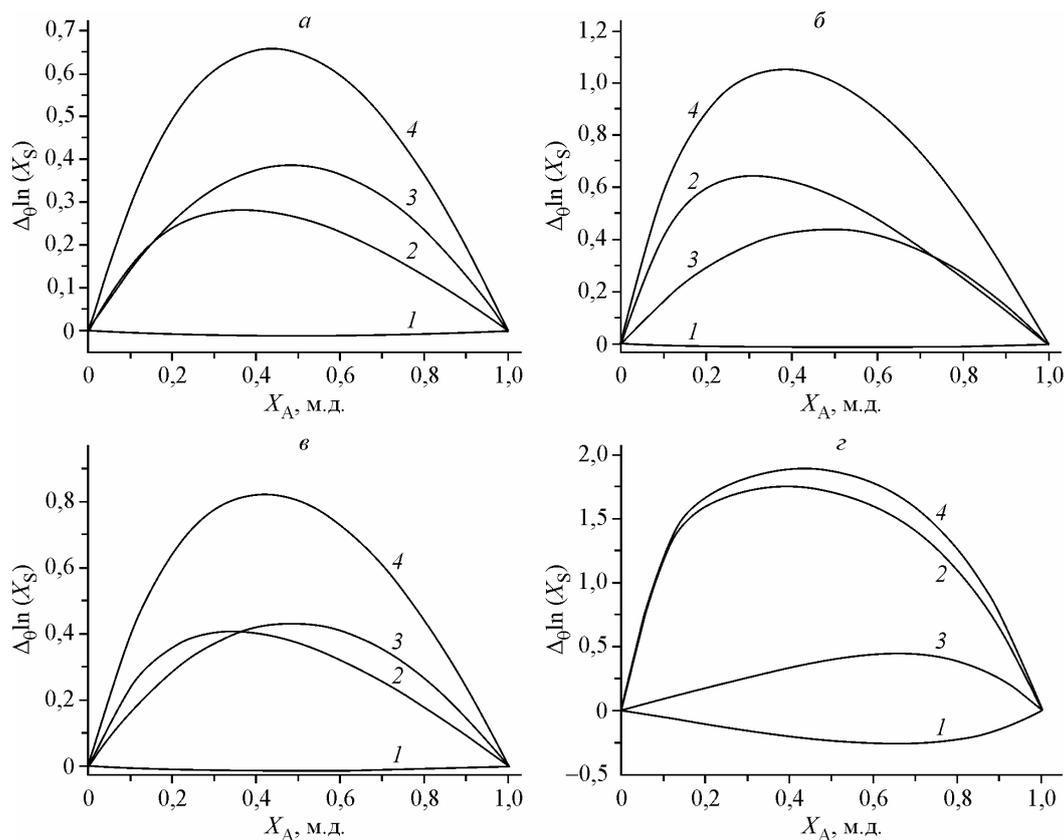
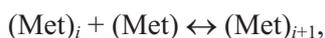


Рис. 2. Зависимость различных вкладов в $\Delta_\theta \ln(x_S)$ для ZnDP (а), ZnMP (б), ZnPP (в) от состава смешанного растворителя ТСМ—ЕА (x_A — мольная доля ЕА) и ZnDP (г) от состава смешанного растворителя ТСМ—Мет (x_A — мольная доля Мет) (1 — комбинаторный, 2 — химический, 3 — остаточный вклад, 4 — сумма вкладов)



$$K_{A_1 S_1} = \frac{\varphi_{A_1 S_1}}{\varphi_{A_1} \varphi_{S_1}} \frac{i r_A r_S}{i r_A + r_S}; \quad (10)$$



$$K_A = \frac{\varphi_{A_{i+1}}}{\varphi_{A_1} \varphi_{S_1}} \frac{i r_A}{i + 1}. \quad (11)$$

Уравнения материального баланса записываются следующим образом:

$$\varphi_A = \varphi_{A_1} + \sum_i \frac{i r_A}{i r_A + r_S} \varphi_{A_1 S_1}, \quad (12)$$

$$\varphi_S = \varphi_{S_1} + \sum_i \frac{i r_S}{i r_A + r_S} \varphi_{A_1 S_1}. \quad (13)$$

Для величины $1/\chi$ в этом случае

$$\frac{1}{\chi} = \bar{r} \left[\frac{\varphi_{A_1}}{r_A} + \sum_i \frac{\varphi_{A_1}}{i r_A} + \sum_i \frac{\varphi_{A_1 S_1}}{i r_A + r_S} + \frac{\varphi_{S_1}}{r_S} \right]. \quad (14)$$

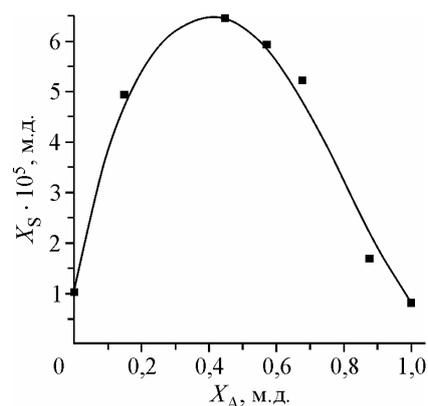
Константа самоассоциации метанола $K_A = 383$ при $T = 298$ К взята из работы [11], а константу комплексообразования $K_{A_1 S_1}$ вновь рассматривали как варьируемый параметр ($K_{A_1 S_1} = 280$). Значение $\omega_{AB} = 35,21$ Дж/моль для системы ТСМ—Мет получено из данных по

Рис. 3. Зависимость растворимости ZnDP от состава смешанного растворителя ТСМ—Met (x_A — мольная доля Met) (■ — экспериментальные данные, сплошная линия — модель ASL)

давлению пара, приведенных в [12]. Сравнение результатов расчета с экспериментом приведено на рис. 3. Доминирующую роль, в отличие от предыдущей системы со смешанным растворителем ТСМ—ЕА, здесь играет химический вклад, обусловленный процессами ассоциации и комплексообразования (см. рис. 2, з). Остаточный вклад также положителен, но сравнительно мал по абсолютной величине. Имеется также небольшой отрицательный вклад $\Delta(\ln \gamma_S^\infty)_{\text{comb}}$, который определяется различиями в размерах частиц.

Таким образом, предложенная ранее модель ASL [5, 6] показала свою применимость к расчету растворимости столь сложных и специфических объектов, какими являются порфирины и их комплексы с металлами. Расчеты на основе модели ASL позволили также выделить и проанализировать относительную роль различных факторов, определяющих зависимость растворимости от состава смешанного растворителя.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 09-03-00040а.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамардашвили Г.М., Березин Б.Д. Термодинамика растворения порфиринов // Успехи химии порфиринов / ред. О.А. Голубчиков. – Т. 3. – СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2001. – С. 130 – 149.
2. Трофименко Г.М., Березин Б.Д. // Журн. химии неводн. растворов. – 1992. – **1**, № 2. – С. 166.
3. Трофименко Г.М., Березин М.Б. // Координац. химия. – 1992. – **18**, № 8. – С. 816.
4. Березин Б.Д., Трофименко Г.М., Березин М.Б. // Журн. физ. химии. – 1994. – **68**, № 6. – С. 1102.
5. Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д., Альпер Г.А. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 10. – С. 1820.
6. Никифоров М.Ю., Тотчасов Е.Д., Альпер Г.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 519.
7. Vera J.H., Sayegh S.G., Ratcliff G.A. // Fluid Phase Equil. – 1977. – **1**. – P. 113.
8. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1964. – **68**, N 3. – P. 441.
9. Bondi A. // J. Phys. Chem. – 1966. – **70**, N 9. – P. 3006.
10. Maczynski A., Bilinski A., Skrzecz A. Thermodynamical Data for Technology. Series A. Verified Vapor — Liquid Equilibrium Data. – Warszawa, 1988. – Volume 10. – P. 28.
11. Brandani V., Evangelista F. // Fluid Phase Equil. – 1984. – **17**. – P. 281.
12. Goral M., Oracz P., Warycha S. // Fluid Phase Equil. – 1990. – **55**, N3. – P. 337.