

АССОЦИАЦИЯ Pd-ОКТАЭТИЛПОРФИНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ С ВОДОЙ

It is studied the influence of relative fraction of water on electronic-absorption spectrum of Pd octaethylporphin in binary solvents consisting of dimethylformamide and water. At concentrations of water that are higher than 0,5 mole fraction, the spectrum of porphyrin changes: the intensity of the original spectral bands decreased, while new bands appears. These changes were explained by formation of the Pd octaethylporphin associates. The number of molecules in the associates were determined using active mass law: associates formed are dimers. It was carried out the comparison between the characteristics of porphyrin (solubility, optical density of solutions) and its association (constant of dimerization), and macroscopic characteristics of solvent (dielectric constant, viscosity, density) at different fractions of water. The conclusion was made that association is caused by excess of porphyrin concentration in solutions above its limited value caused by porphyrin solubility as a result of decrease of the last property on increasing of water fraction in the solvent.

Введение. Ассоциация многоатомных молекул рассмотрена в большом числе работ. Тем не менее ряд вопросов, касающихся этого явления, остается до конца невыясненным. Во многих случаях до конца не понятен механизм ассоциации молекул. В настоящей работе рассмотрена ассоциация Pd-октаэтилпорфина (Pd-ОЭП) в смесях диметилформамида (ДМФ) с водой при различной доле воды в них. Использование подобного растворителя позволяет сравнить характеристики ассоциации молекул и макроскопические свойства растворителя, которые можно изменять, меняя доли компонент растворителя. Таким образом можно достичь лучшего понимания механизма ассоциации. Изучение ассоциации Pd-ОЭП представляет интерес и ввиду того, что в ряде биологических объектов тетрапиррольные молекулы, к классу которых относятся и Pd-ОЭП, находятся в ассоциированном состоянии в водосодержащих средах.

Экспериментальная часть. Ассоциация Pd-ОЭП изучена путем регистрации его электронных спектров поглощения на спектрофотометрах UNICAM SP-800 и СФ-14 при комнатной температуре. Спектры люминесценции порфирина не измерялись, поскольку в условиях эксперимента интенсивность его фосфоресценции мала, а флуоресценция Pd-порфиринов очень слаба из-за высокой вероятности переходов из низшего возбужденного синглетного состояния в низшее триплетное состояние вследствие влияния внутреннего эффекта тяжелого атома. Pd-порфирин выбран в качестве объекта исследования ввиду того, что такие часто исследуемые соединения, как свободные основания порфиринов и их комплексы с Mg^{2+} и Zn^{2+} , могут присоединять некоторые ионы или молекулы к центральным азотам или ионам металлов, что оказывает значительное специфическое влияние на ассоциацию молекул порфиринов (это, как правило, препятствует ассоциации).

Для измерения спектров поглощения приготовили четыре серии образцов, различающихся концентрациями (C) Pd-ОЭП (четыре значения концентрации были необходимы для определе-

ния констант скоростей образования ассоциатов, см. ниже). Для каждой серии исходным являлся раствор Pd-ОЭП в ДМФ, к которому затем добавляли дистиллированную воду. Для исходных растворов C равнялись $2,1 \cdot 10^{-6}$, $4,3 \cdot 10^{-6}$, $1,5 \cdot 10^{-5}$ и $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При добавлении воды C уменьшались всего в 1,5–1,8 раза.

Результаты и их обсуждение. Изменения спектров поглощения Pd-ОЭП для растворов всех серий при добавлении воды к ДМФ имели похожий характер (рис. 1). Для удобства анализа спектры скорректированы для случая постоянного объема растворителя (и постоянной C).

Первоначально при увеличении доли воды в растворителе характер спектра не менялся. Не изменялась и интенсивность его полос (см. спектры 1 и 2 на рис. 1), т. е. признаков ассоциации не было. При достижении молярной доли воды в растворителе 0,45–0,55 (большие значения – для растворов с меньшими C) начинают образовываться ассоциаты порфирина. Об этом свидетельствуют следующие данные. При добавлении воды происходит ослабление исходных полос поглощения Pd-ОЭП (λ_{max} равнялась 512 и 546 нм, анализировались изменения Q -полос), величина которого больше увеличения объема растворителя (т. е. нарушается закон Бера). При этом появляются новые полосы поглощения с λ_{max} , равной 530 и 560 нм. Сдвиг полос $\Delta\nu$ составляет 600 и 500 cm^{-1} соответственно. Вид спектров ассоциатов для всех серий образцов одинаков (он соответствует спектру 5 на рис. 1).

При рассмотрении спектров растворов одной серии, для которых изменения растворителя были небольшими, имеют место изобестические точки. Это говорит о присутствии в растворах только двух видов молекул – мономеров порфирина и его ассоциатов одного типа. Используя полученные спектры поглощения, определили число молекул порфирина (n), входящих в ассоциат. Для этого применили метод, основанный на использовании закона действующих масс, предложенный в работе [1] и неоднократно применяемый в дальнейшем [2–4].

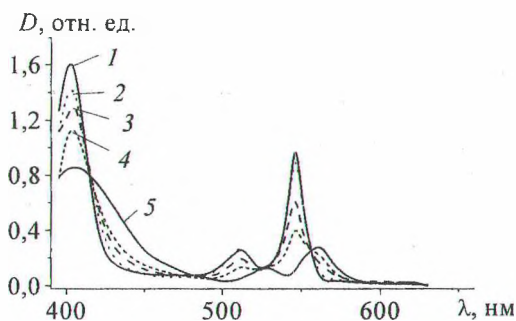


Рис. 1. Спектры поглощения Pd-ОЭП в ДМФ с водой при мольной доле воды: 1 - 0; 2 - 0,51; 3 - 0,56; 4 - 0,63; 5 - 0,68 ($C = 3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Уравнение для константы равновесия ассоциации $n(\text{Pd-ОЭП}) \rightleftharpoons (\text{Pd-ОЭП})_n$ можно записать в виде

$$k_{ac} = \frac{C_{ac}}{C_M^n} = \frac{C_0 - C_M}{nC_M^n}, \quad (1)$$

где C_{ac} , C_M и C_0 - концентрации ассоциатов, мономеров и полная концентрация порфирина соответственно. Как показано в работе [6], простые соотношения вида (1) имеют место и в случаях, когда в растворе образуется одновременно несколько видов ассоциатов. Из уравнения (1) можно получить следующее выражение:

$$\lg(nk_{ac}) + n \lg C_M = \lg(C_0 - C_M). \quad (2)$$

Используя формулу (2), можно определить n как тангенс угла наклона зависимости $\lg(C_0 - C_M)$ от $\lg C_M$. Величины C_M рассчитывали, используя значения оптических плотностей (D_M) растворов для максимума полосы поглощения мономеров порфирина с $\lambda_{max} = 546$ нм (вклад поглощения ассоциатов на этой длине волны в общее поглощение растворов достаточно невелик). При этом применили формулу $D_M = \epsilon_m C_M l$ (ϵ_m - молярный коэффициент экстинкции полосы мономеров при $\lambda_{max} = 546$ нм; l - длина кюветы). Поскольку ожидалось, что значение k_{ac} зависит от доли воды в растворе (это наблюдали в работе [5] для тетра-6-третбутил-2,3-нафталиоцианина в ацетоне с водой), а в выражении (2) значение k_{ac} должно быть постоянным, для определения n использовали спектры поглощения растворов из всех четырех серий образцов, для которых доли воды в растворителе были одинаковыми. Рассмотрели два случая, для которых мольная доля воды в растворителе составляла 0,58 и 0,65 соответственно. Используя зависимости $\lg(C_0 - C_M)$ от $\lg C_M$ для этих растворов, представленные на рис. 2, получили, что $n = 2,1 \pm 0,2$ при мольной доле воды 0,58 и $n = 1,8 \pm 0,2$ при мольной доле воды 0,65. Следовательно, образующиеся ассоциаты Pd-ОЭП - димеры.

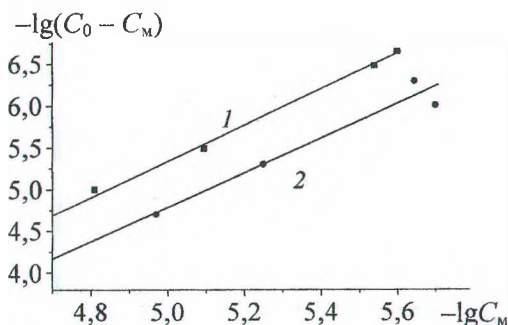


Рис. 2. Зависимости для определения порядка ассоциации Pd-ОЭП в ДМФ с водой при мольной доле воды: 1 - 0,58; 2 - 0,65

По формуле (1) определили значения k_{ac} для растворов с различной долей воды. При увеличении доли воды в растворителе величина k_{ac} существенно возрастала. Зависимость $\ln k_{ac}$ от мольной доли воды приведена на рис. 3.

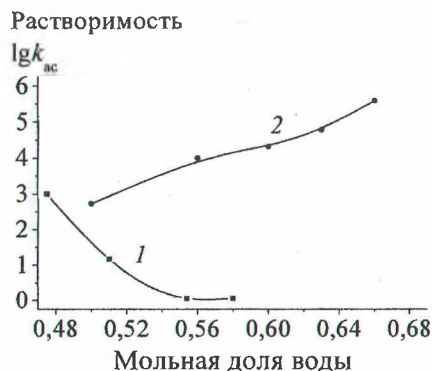


Рис. 3. Зависимости $\ln k_{ac}$ и растворимости Pd-ОЭП от мольной доли воды в ДМФ с водой: 1 - $\ln k_{ac}$; 2 - Pd-ОЭП

На рис. 4 представлены зависимости ряда макроскопических характеристик смесей ДМФ с водой и зависимость оптической плотности растворов Pd-ОЭП от мольной доли воды в них. Из рис. 4 видно, что при повышении доли воды значения диэлектрической постоянной ϵ , плотности ρ и динамической вязкости η постепенно увеличиваются (ρ - незначительно, ϵ - существенно и η - в еще большей степени [6]).

То, что спектры поглощения порфирина в смесях ДМФ с водой при мольной доле воды до $\geq 0,4$ не отличаются от спектров в ДМФ, свидетельствует о том, что постепенное изменение значений рассмотренных макроскопических характеристик растворов (ϵ , ρ и η ; были проанализированы и изменения других параметров, приведенных в работе [6]) при изменении доли воды в смесях не оказывает заметного влияния на спектры поглощения. В то же время очевидно, что влияние воды в смесях с ДМФ на начало ассоциации Pd-ОЭП носит пороговый характер. При этом, как видно из рис. 4, изменения макро-

скопических характеристик растворителя меньше изменений оптической плотности растворов.



Рис. 4. Зависимости оптической плотности растворов (D) Pd-ОЭП ($\lambda_{\text{рег}} = 546 \text{ нм}$, $C = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) и некоторых макроскопических характеристик смесей ДМФ с водой (η , ρ , ϵ) от мольной доли воды:
1 — D; 2 — η ; 3 — ρ ; 4 — ϵ

Пороговый характер начала ассоциации Pd-ОЭП при мольной доле воды около 0,5 можно объяснить следующим образом. Образование концентрационных ассоциатов, в принципе, не носит пороговый характер. При любой концентрации вещества в растворе присутствуют ассоциаты, прежде всего димеры. Если уменьшить растворимость вещества (понижив температуру, или изменив свойства растворителя), то ассоциация может носить пороговый характер (если концентрация вещества в полученном растворе превышает ту, которая соответствует его растворимости в новых условиях). Очевидно, увеличивая долю воды в смесях, была понижена растворимость Pd-ОЭП до значений, меньших его реальных концентраций в растворах.

Растворимость вещества в данном растворителе, по-видимому, является одной из основных величин, характеризующих взаимодействие молекул вещества и растворителя. На рис. 3 приведена зависимость растворимости Pd-ОЭП в ДМФ с водой для ряда растворов. Растворимость определяли по спектрам поглощения растворов порфирина через 24 ч после их приготовления. Из рис. 3 видно, что при возрастании мольной доли воды растворимость Pd-ОЭП уменьшается нелинейно. Из рис. 4 заметно, что до мольной доли воды ~0,48 оптическая плотность раствора порфирина не зависит от мольной доли воды, следовательно, и растворимость не зависит от последней до ее значения ~0,48 (при $C = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$).

Механизм образования ассоциатов Pd-ОЭП в органических растворителях до конца не ясен. По-видимому, в рассматриваемом случае основным для образования ассоциатов является дисперсионное взаимодействие притяжения. Возможно, что и сольвофобное (гидрофобное взаимодействие) также играет значительную роль при образовании ассоциатов (порфирины без специальных групп, ионизирующихся в воде, в водных растворах нерастворимы, гидрофобны).

Заключение. Установлено, что существенные изменения спектров поглощения Pd-ОЭП при добавлении воды к его растворам в ДМФ имеют пороговый характер и обусловлены образованием димеров порфирина. Определены значения константы скорости образования димеров ($k_{\text{ас}}$) при различных долях воды в растворителе.

Проанализировано изменение параметров, характеризующих ассоциацию, при изменении макроскопических свойств растворителя. Сделан вывод, что пороговый характер начала ассоциации порфирина связан с превышением концентрации порфирина над его растворимостью при добавлении воды.

Литература

1. Zanker, V. Über den Nachweis definierter reversible Assoziate («reversible Polymerisate») des Acridinorange durch Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in wässriger Lösung / V. Zanker // Z. Phys. Chem. — 1952. — Bd. 199, № 4. — S. 225–258.
2. Farina, R. D. A Kinetic Study of the Monomer-Dimer Equilibrium in Aqueous Vanadium (IV) Tetrasulphophthalocyanine Solutions / R. D. Farina, D. J. Halko, J. H. Swinehart // J. Phys. Chem. — 1972. — Vol. 76, — № 17. — P. 2343–2348.
3. Newin, W. Dimerization of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines / W. Newin, W. Liu, A. B. P. Lever // Can. J. Chem. — 1987. — Vol. 65, № 4. — P. 855–859.
4. Сапунов, В. В. Образование тримеров металлофталоцианинов в жидких растворах / В. В. Сапунов // Журн. прикл. спектр. — 2001. — Т. 68, № 3. — С. 557–562.
5. Сапунов, В. В. Об ассоциации AlCl-нафтало-цианина в ацетоно-водных растворах / В. В. Сапунов // Хим. физика. — 1992. — Т. 11, № 4. — С. 506–512.
6. Афанасьев, В. И. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы / В. И. Афанасьев, Л. С. Ефремова, Г. В. Волкова. — Иваново: ИГТУ, 1988. — Ч. I. — 216 с.