

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(1'-МЕТИЛПИРИД-4-ИЛ) ПОРФИНТЕТРАИОДИДА И 5,10,15,20-ТЕТРАКИС- (1'-КАРБОКСИМЕТИЛПИРИД-4-ИЛ) ПОРФИНТЕТРАХЛОРИДА ПРИ 298.15 К

© 2024 г. П. Д. Крутов^{1,*}, Н. М. Березина¹, О. Н. Крутова¹, М. И. Базанов¹,
А. В. Волков¹, Е. Е. Киптикова¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступило в редакцию 9 ноября 2024 г.

После доработки 29 ноября 2024 г.

Принято к печати 30 ноября 2024 г.

Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты растворения 5,10,15,20-тетракис-(1'-метилпирид-4-ил)порфинтетраиодида в воде и водном растворе КОН и 5,10,15,20-тетракис(1'-карбоксиметилпирид-4-ил)порфинтетрахлорида в водном растворе щелочи при температуре 298.15 К. Значения стандартных энтальпий образования 5,10,15,20-тетракис(1'-метилпирид-4-ил)порфинтетраиодида рассчитаны аддитивно-групповым методом, основанном на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов.

Ключевые слова: порфирин, термодинамика, растворы, калориметр, энтальпия образования, константа диссоциации

DOI: 10.31857/S0044460X24090045, **EDN:** ROGYRF

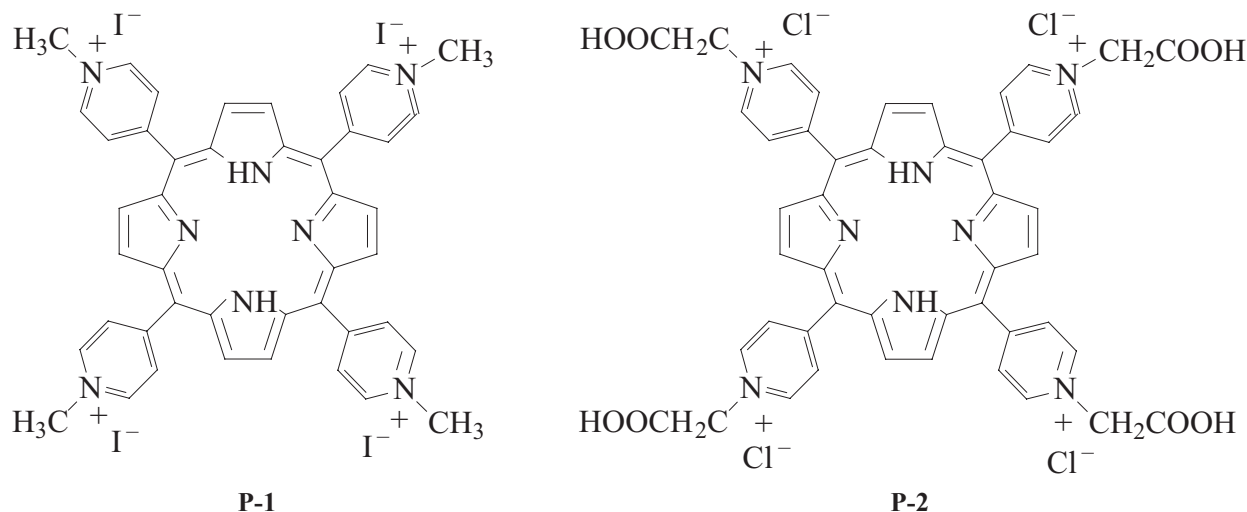
ВВЕДЕНИЕ

Порфирины являются макроциклическими соединениями, широко распространенными в природе, играющими важную роль в биохимических и биофизических процессах [1]. Уникальные свойства порфиринов заключаются, в том числе, в возможности модификации периферии и центра макроцикла путем введения различных заместителей, что позволяет устанавливать взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ [2]. С их помощью осуществляются важнейшие биологические, фотохимические и ферментативные функции в живой природе [3]. Благодаря своим свойствам синтетические порфирины и их производные находят широкое применение в различных

областях науки и техники: как катализаторы химических, фотохимических и электрохимических процессов, а также как перспективные материалы для медицины при фотодинамической терапии онкологических заболеваний, иммунохимии и ЯМР томографии [4–10].

Кислотно-основные взаимодействия являются одними из наиболее важных физико-химических свойств порфиринов [6]. Порфирины способны отдавать протоны сильному основанию и присоединять в кислой среде по два протона (имеется в виду и протонирование пирролениновых (=N) и депротонирование пиррольных (NH) атомов азота в центре молекулы), образуя «предельные» анионные (P^{2-}) и катионные (H_4P^{2+}) формы [6].

Схема 1.



В данной работе в качестве объектов исследования выбраны 5,10,15,20-тетракис(1'-метилпирид-4-ил)-порфинтетраиодид **P-1** и 5,10,15,20-тетракис(1'-карбоксиметилпирид-4-ил)порфинтетрахлорид **P-2** (схема 1). Целью работы являлось определение энтальпий растворения 5,10,15,20-тетракис(1'-метилпирид-4-ил)порфинтетраиодида в воде и в водном растворе щелочи, а также 5,10,15,20-тетракис(1'-карбоксиметилпирид-4-ил)порфинтетрахлорида в водном растворе КОН при 298.15 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения стандартных энтальпий образования порфирина **P-1** рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов [11–13]. Расчет энтальпии сгорания и образования испытуемого соединения проводили по формуле (1):

$$\Delta_{c(f)}H_{(к)}^0 = \sum_i^n A_i \Delta_{c(f)}H_i^0, \quad i = 1, 2, 3 \dots n, \quad (1)$$

где $\Delta_{c(f)}H_{(к)}$ – энергетический вклад в энтальпию сгорания определенной атомной группы, A_i – число атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле. В табл. 1 представлены исходные данные для расчета $\Delta_f H_{(к)}^0 = 1380.4 \pm 86.8$ кДж/моль.

Процесс растворения порфирина **P-1** в воде можно представить уравнением (2):

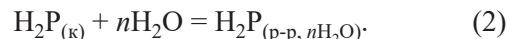
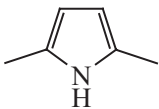


Таблица 1. Энергетические вклады в значения энтальпии образования порфирина **P-1** по классификации Бенсона.

Группа	Количество групп (n)	$-\Delta_f H_{(тв)}^0$, кДж/моль
(N)CH ₃	4	42.17
	2	-330.00 ± 41.13^a
(C) ₃ CH	12	-19.90 ± 29.30
(C) ₃ N	6	-102.00 ± 64.30
(C) ₄ C	8	-9.40^b
(C) ₃ (N)C	4	15.48^b
(C) ₂ (N)CH	8	21.60 ± 20.40
(C)(N)CH ₂	4	42.60 ± 20.60
I	4	-92.05^b

^a Величина вклада и погрешность рассчитана исходя из погрешности экспериментальных величин энтальпий образования 2,4-диметил-3-этил-5-карбэтоксипиррола [(Me)₂EtCEOP] и 5,5-дикарбэтокси-4,4-диметил-3,3-диэтилдипирролилметана 2,2-[(CEO)₂(Me)₂(Et)₂DPM].

^b Погрешность авторами не указана.

Таблица 2. Энтальпии растворения 5,10,15,20-тетраakis(1'-метилпирид-4-ил)порфинтетраиодида в воде при 298.15 К.

m , г	$m \times 10^3$, моль $H_2P/1000$ г H_2O	n , моль H_2O /моль H_2P	$\Delta_{sol}H$, кДж/моль	$\Delta_f H^0(H_2P_{(p-p)}, nH_2O, 298.15 \text{ К})$, кДж/моль
0.0101	0.2351	230616	118.93±0.25 ^a	1499.4
0.0103	0.2631	206126	118.12	1498.6
0.0115	0.2933	184859	118.32	1498.8
0.0171	0.4773	113620	118.44	1498.9
0.0218	0.7287	74416	118.52	1498.8
0.0323	0.9406	57654	118.63	1499.1
0.0425	1.119	48424	118.75	1499.2

^a Погрешность в определении тепловых эффектов растворения **P-1** в воде.

Стандартные энтальпии образования раствора соединения **P-1** при различных разведениях рассчитывали по уравнению (3):

$$\Delta_f H^0(H_2P_{(p-p)}, nH_2O, 298.15 \text{ К}) = \Delta_f H^0(H_2P_{(к)}, 298.15 \text{ К}) + \Delta_{sol} H(H_2P_{(к)}, 298.15 \text{ К}), \quad (3)$$

где $\Delta_f H^0(H_2P_{(к)}, 298.15 \text{ К})$ – изменение стандартной энтальпии образования кристаллического порфирина; $\Delta_{sol} H(H_2P, 298.15 \text{ К})$ – изменение энтальпии растворения порфирина (табл. 2). Наиболее вероятное значение энтальпии растворения (табл. 2) находили как среднее арифметическое из 2 калибровок. Погрешности величин рассчитывали по формуле (4):

$$S = t_{p,f} \times [SD^2/n(n-1)]^{1/2}, \quad (4)$$

Таблица 3. Изменения энтальпии растворения 5,10,15,20-тетраakis(1'-метилпирид-4-ил)порфинтетраиодида в водных растворах КОН при 298.15 К.

m , г	c_{KOH} , моль/кг	$-\Delta_{sol} H(\mathbf{P-1})$, кДж/моль
0.00125	$1.839 \cdot 10^{-4}$	108.6±0.42
0.00122		108.8±0.39
0.00120		108.3±0.41
0.00320	$3.405 \cdot 10^{-4}$	111.8±0.40
0.00322		111.6±0.35
0.00320		111.9±0.42
0.00623	$6.072 \cdot 10^{-4}$	117.3±0.40
0.00622		117.3±0.40
0.00622		117.4±0.42

где $t_{p,f}$ – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 0.95 и числе степеней свободы $f = 5$. Концентрационная зависимость энтальпии растворения производных тетрапиридилпорфирина в воде $\Delta_{sol} H_m = f(m)$ в исследуемом диапазоне концентраций отсутствует.

Проведена серия экспериментов по определению энтальпий растворения соединений **P-1** и **P-2** в водных растворах КОН. Экспериментальные данные представлены в табл. 3, 4. При действии на порфирины неорганических щелочей в полярных растворителях взаимодействие чаще ограничивается образованием ионно-молекулярных ассоциатов [6]. Сольватационные факторы обусловлены стабилизацией ионных форм H_2P в растворе за счет молекул растворителя (Solv), а также ассоциативных связей с противоионами M^+ или X^- . Классические порфирины

Таблица 4. Изменения энтальпии растворения 5,10,15,20-тетраakis(1'-карбоксиметилпирид-4-ил)порфинтетрахлорида в растворе КОН при различных концентрациях и $T = 298.15 \text{ К}$.

m , г	c_{KOH} , моль/кг	$-\Delta_{sol} H(\mathbf{P-2})$, кДж/моль
0.00211	$1.724 \cdot 10^{-4}$	37.2±0.45
0.00212		37.4±0.38
0.00200		37.3±0.41
0.00411	$3.356 \cdot 10^{-4}$	38.7±0.41
0.00412		38.5±0.39
0.00410		38.9±0.42
0.00763	$6.792 \cdot 10^{-4}$	41.3±0.40
0.00782		41.1±0.42
0.00741		41.2±0.40

к передаче протона на Solv не способны, поскольку их N–H связи локализованы.

Термодинамические характеристики растворения порфиринов позволяют нам получить много полезной информации о состоянии этих соединений в растворах. Биологически активные порфирины обладают сложным набором заместителей. Это связано со специфическим влиянием этих заместителей на свойства порфирина. Структура порфирина оказывает значительное влияние на все свойства макроцикла. Введение заместителей может принципиально изменить геометрические параметры и реакционную способность порфирина в химических реакциях [14]. В соответствии с этим необходимо собрать достаточный объем экспериментальных данных по энтальпиям растворения данного класса соединений. Важнейшими характеристиками растворов, непосредственно связанными с межмолекулярным взаимодействием растворенное вещество–растворитель, являются энергетические параметры сольватации.

Обращает на себя внимание значительное различие в величинах энтальпий образования 5,10,15,20-тетракис(1'-метилпирид-4-ил)порфинтетраиодида **P-1** и сходных по структуре 5,10,15,20-тетракис(1'-карбоксиметилпирид-4-ил)порфинтетрахлорида **P-2** и 5,10,15,20-тетракис(1'-карбоксиметилпирид-4-ил)порфинтетрабромид **P-3**, изученных ранее [15]. Исследованные соединения различаются природой и длиной функциональных групп, а также природой аниона, в результате чего энтальпия их образования варьируется от -695 до 1380 кДж/моль. Однако различия в величинах энтальпий растворения в воде соединений **P-1–P-3** уже не такие значительные: $\Delta_{\text{sol}}H(\text{P-1}) = 118.93 \pm 0.25$ кДж/моль, $\Delta_{\text{sol}}H(\text{P-2}) = 56.23 \pm 0.25$ кДж/моль, $\Delta_{\text{sol}}H(\text{P-3}) = 76.50.93 \pm 0.25$ кДж/моль, смены знака теплового эффекта не происходит. Как правило, $\Delta_{\text{sol}}H$ содержит две составляющие: энтальпию разрушения кристаллической решетки $\Delta_{\text{cr}}H$ и энтальпию сольватации (гидратации) $\Delta_{\text{solv}}H$. Таким образом, изменение структуры функциональных заместителей в порфиринах будет влиять как на стабильность кристаллической решетки, так и на сольватационные взаимодействия в растворе. При растворении соединений **P-1–P-3** в водных растворах КОН получены следующие величины энтальпий растворения: $\Delta_{\text{sol}}H(\text{P-1}) = -104.6 \pm 0.4$ кДж/моль,

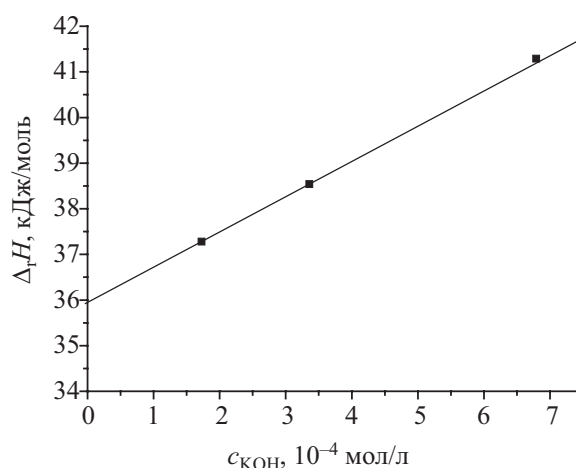


Рис. 1. Графическое определение теплового эффекта растворения 5,10,15,20-тетракис(1'-карбоксиметилпирид-4-ил)порфинтетрахлорида в растворе КОН при бесконечном разведении.

$\Delta_{\text{sol}}H(\text{P-2}) = -36.0 \pm 0.4$ кДж/моль (табл. 4, рис. 1) и $\Delta_{\text{sol}}H(\text{P-3}) = -125.2 \pm 0.4$ кДж/моль [15]. При рассмотрении энтальпий образования исследуемых соединений следует обратить внимание на то, что для соединения **P-3** произошла смена знака теплового эффекта $\Delta_f H^0_{(\text{к})} = 1380.40 \pm 86.8$ кДж/моль, тогда как для соединений **P-1** и **P-2** это близкие величины: $\Delta_f H^0_{(\text{к})} = -695.92 \pm 86.78$ кДж/моль и $\Delta_f H^0_{(\text{к})} = -716.00 \pm 86.78$ кДж/моль соответственно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, термодинамические характеристики растворения, полученные в настоящей работе, являются ключевыми значениями в термохимии порфирина и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с этими соединениями. Установление количественных соотношений между строением соединений и энергетическими характеристиками их процессов позволит в дальнейшем рассчитывать эти величины, не прибегая к эксперименту для большого числа производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 5,10,15,20-тетракис(1'-метилпирид-4-ил)порфинтетраиодида выполняли кватернизацией 5,10,15,20-тетра(пирид-4-ил)порфирина [16].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов порфирина регистрировали на спектрофотометре SF-56 (ЛОМО, Россия). ИК Фурье-спектры записывали на спектрометре VERTEX 80v с гранулой KBr в диапазоне волновых чисел от 4000–400 см⁻¹. Спектры ЯМР ¹H снимали на спектрометре Bruker 500.

5,10,15,20-Тетракис(1'-метилпирид-4-ил)порфиринтетраанид (P-1). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-*d*₆), δ, м. д.: 9.50 д (8H, 2,6-H-Py, *J* 6.6 Гц), 9.22 уш. с (8H, β-H), 9.01 д (8H, 3,5-H-Py, *J* 6.6 Гц), 4.74 с (12H, CH₃N), 3.10 уш. с (2H, NH). ИК спектр, ν, см⁻¹: 729, 795 (C–H); 969 (N–H); 1001, 1049 (C–C); 1182, 1201 (C–N); 1275 (>N–CH₃); 1320, 1347 (C–H); 1507, 1558 (C=C); 1637 (C=N); 3017, 3057 (C–H); 3309, 3406 (N–H). ЭСП (H₂O), λ, нм (lgε): 641 (3.75), 584 (4.11), 554 (4.06), 518 (4.41), 421 (5.49).

Характеристики соединения **P-2** представлены в работе [12].

Измерения проводили на калориметре с изотермической оболочкой, снабженном реакционным сосудом объемом 60 см³, с электрической градуировкой при *T* = (293.15–308.15) ± 0.01 К и *P* = 100.5 ± 0.7 кПа и автоматической регистрацией температуры [17]. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Температурный контроль калориметрической ячейки осуществлялся в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 К. Датчиком температуры термостата служил платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости – 42.83 мл. Максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки составила (0.5–2) · 10⁻² Дж/мм шкалы самописца. Работу установки проверяли по интегральной энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали пригодной для измерения, если определяемое в ней значение Δ_{sol}*H*(∞H₂O) = 17.25 ± 0.06 кДж/моль отличалось от нормативного Δ_{sol}*H*(∞H₂O) = 17.22 ± 0.04 кДж/моль на 0.3% [18]. Определение Δ_{sol}*H*(KCl × *n*H₂O) проводили в области разбавлений *n* = 7000–10000 и пересчитывали на бесконечное разведение. Доверительный интервал среднего значения Δ*H* рассчитывали с вероятностью 0.95.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических

процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания (проект № FZZW-2023-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов А.К., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. 384 с.
2. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с.
3. Biesaga M., Pyrzynska K., Trojanowicz M. // *Talanta*. 2000. Vol. 51. P. 209. doi 10.1016/s0039-9140(99)00291-x
4. Kustov A.V., Berezin D.B., Zorin V.P., Morshnev P.K., Kukushkina N.V., Krestyaninov M.A., Kustova T.V., Strelnikov A.I., Lyalyakina E.V., Zorina T.E // *Pharmaceutics*. 2023. Vol. 15. P. 61. doi 10.3390/pharmaceutics15010061
5. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: Изд. НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 70.
6. Андрианов В.Г., Березин Д.Б., Малкова О.В. В кн.: Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: Изд. Санкт-Петербургского государственного университета, 2001. Т. 3. С. 107.
7. Kustov A.V., Antonova O.A., Smirnova N.L., Kladiyev A.A., Kladiev A.A., Kudayarova T.V., Gruzdev M.S., Berezin D.B. // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 263. P. 49. doi 10.1016/j.molliq.2018.04.118
8. Шумилова Г.И., Валиотти А.Б., Макарычев-Михайлов С.М. В кн.: Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: Изд. Санкт-Петербургского государственного университета, 2001. Т. 3. С. 321.
9. Березин М.Б., Березина Н.М., Семейкин А.С., Вьюгин А.И. // *ЖОХ*. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1905; Berezin M.B., Berezina N.M., Semeikin A.S., V'yugin A.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. P. 1955. doi 10.1134/S1070363207110199
10. Андрианов В.Г., Малкова О.В. // *Макрогетероциклы*. 2009. Т. 2. № 2. С. 130.
11. Кизин А.Н., Лебедев Ю.А. // *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
12. Тахистов А.В., Пономарев Д.А. Органическая масс-спектрометрия. СПб: ВВМ, 2002. С. 346.
13. Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В., Семейкин А.С., Черников В.В. // *ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 10. Р. 1726.

14. Березин Б.Д., Березин Д.Б. В кн.: Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: Изд. НИИ химии СПбГУ, 1999. С. 128.
15. Крутова О.Н., Березина Н.М., Волков А.В., Семейкин А.С., Базанов М.И., Черников В.В., Крутов П.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 28. doi 10.6060/ivkkt.20246704.6978
16. Berezina N.M., Berezin M.B., Semeikin A.S. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 290. P. 111196. doi 10.1016/j.molliq.2019.111196
17. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol. 130. P. 457. doi 10.1007/s10973-017-6134-6
18. Archer D.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. Vol. 28. N 1. P. 1. doi 10.1063/1.556034

Thermochemistry of Dissolution of 5,10,15,20-Tetrakis(1'-methylpyrid-4-yl)porphin Tetraiodide and 5,10,15,20-Tetrakis(1'-carboxymethylpyrid-4-yl)porphin Tetrachloride at 298.15 K

P. D. Krutov^{1,*}, N. M. Berezina¹, O. N. Krutova¹, M. I. Bazanov¹,
A. V. Volkov¹, and E. E. Kiptikova¹

¹ *Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

**e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru*

Received November 9, 2024; revised November 29, 2024; accepted November 30, 2024

The heat effects of dissolution of 5,10,15,20-tetrakis(1'-methylpyrid-4-yl)porphine tetraiodide in water and aqueous KOH solution and 5,10,15,20-tetrakis(1'-carboxymethylpyrid-4-yl)porphine tetrachloride in aqueous alkali solution at a temperature of 298.15 K were measured by direct calorimetry. The values of the standard enthalpies of formation of 5,10,15,20-tetrakis(1'-methylpyrid-4-yl)porphine tetraiodide were calculated by the additive group method based on group systematics with the classification of Benson-type fragments, taking into account the influence of the primary environment of atoms.

Keywords: porphyrin, thermodynamics, solutions, calorimeter, enthalpy of formation, dissociation constant