

УДК 541(64+183.12)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, КОВАЛЕНТНО СВЯЗАННОЙ С ПОРФИРИНОМ, НА ЕГО КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Пшежецкий В. С., Удальцов А. В.

Осуществлена иммобилизация тетра(*n*-аминофенил)порфина на полиметакриловой кислоте и полиметакриловой кислоте, модифицированной цетиламином и изучено влияние микроокружения на кислотно-основные свойства порфирина, связанного с этими полимерными системами. pK_a порфирина, иммобилизованного на полиметакриловой кислоте, возрастает до 7,9, а порфирина, иммобилизованного на модифицированном цетиламином полимере, уменьшается до 0,8 по сравнению с низкомолекулярным тетрафенилпорфирином (pK 4). Полученные эффекты связываются с влиянием электростатического поля макроиона и гидрофобного микроокружения порфирина в первой и второй системах соответственно.

Среди разнообразных моделей первичных процессов фотосинтеза в последнее время важные результаты по стабилизации разделенных зарядов получены с водорастворимыми порфиринами, содержащими ионогенные группы, в частности положительно заряженными порфиринами Zn [1–3]. Имеются данные по использованию полиэлектролитов для стабилизации разделенных зарядов за счет их взаимодействия с электростатическим полем в макроионах. Однако эти вопросы в полимерных системах недостаточно разработаны [4–6]. Можно ожидать, что иммобилизация порфиринов на полимерах должна приводить к изменению ряда свойств этих макроциклических молекул. В частности, в ионогенных водорастворимых полимерах, содержащих гидрофобные области, возможно изменение кислотно-основных свойств порфирина, как в случае изменения на два – три порядка основности алифатических аминогрупп в водном растворе при иммобилизации их в гидрофобных областях полимерных молекул [7].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить, в какой мере различное полимерное микроокружение оказывает влияние на реакцию протонирования H_2 -тетра(*n*-аминофенил)порфина ($H_2TA\Phi P$), ковалентно связанного с водорастворимыми полимерами. Такая формулировка задачи становится возможной, поскольку связанный с водорастворимым полимером порфирин приобретает растворимость в водной среде, что позволяет избежать модификации его молекулы ионогенными группами.

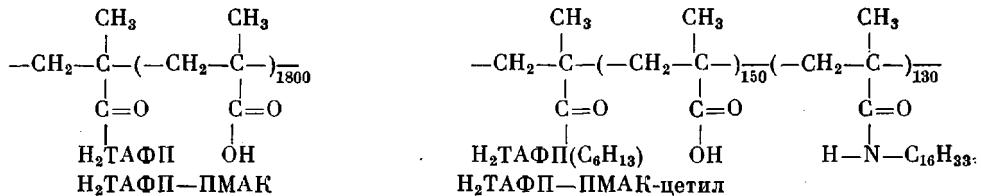
$H_2TA\Phi P$ марки х.ч. использовали без дополнительной очистки. Химически связанный с полиметакриловой кислотой $H_2TA\Phi P$ ($H_2TA\Phi P$ – ПМАК) получали реакцией взаимодействия порфирина с ПМАК, содержащей ~1% хлорангидридных групп [8]. Введение цетильных групп в $H_2TA\Phi P$ – ПМАК осуществляли амидированием карбоксильных групп цетиламином в присутствии дициклогексилкарбодиимида [9]. Для повышения гидрофобности порфирина, а также предотвращения сшивания полимера проводили реакцию свободных аминогрупп $H_2TA\Phi P$, иммобилизованного на ПМАК, с бромистым гексилом. Очистку полимера осуществляли путем диализа, а выделение – последующей лиофильной сушки. Содержание порфирина в обоих полимерах определяли в $2 \cdot 10^{-2}$ м. растворе триэтиламина, $pH \sim 11$, спектрофотометрически, по интегральной интенсивности полосы Соре. В $H_2TA\Phi P$ – ПМАК мольное (в расчете на мономерное звено) отношение $H_2TA\Phi P$: ПМАК = 1 : 1800, в $H_2TA\Phi P$ – ПМАК-цетил оно составляет 1 : 150. Количество цетильных групп в макромолекулах $H_2TA\Phi P$ – ПМАК-цетил определяли по соотношению интенсивностей колебаний амидной и карбоксильной групп в ИК-спектрах при 1570

и 1700 см^{-1} . Количество цетильных групп составило 46% от мономерных звеньев ПМАК. По данным вискозометрии, молекулярная масса $\text{H}_2\text{TAFP} - \text{ПМАК-цетил}$, измеренная в 0,002 н. HCl , составляла 9·10⁴.

Коэффициент экстинкции димерного H_2TAFP был получен из анализа спектров поглощения ряда растворов с различным соотношением димер : мономер, в которых исследовали взаимосвязь коэффициента экстинкции и полуширины полосы Соре. За коэффициент экстинкции димерного порфирина в расчете на мономер было принято значение, при котором с увеличением количества димеров в растворе относительное уширение полосы Соре не сопровождалось изменением коэффициента экстинкции.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord M-40» (ГДР). Изменение pH проводили с помощью универсального иономера ЭВ-74.

Реакции протонирования и депротонирования H_2TAFP в растворах происходят путем последовательного присоединения или удаления протонов от центральных атомов азота порфиринового кольца. Равновесие этих реакций изучали методом спектрофотометрического титрования на двух образцах



При титровании водного раствора $\text{H}_2\text{TAFP} - \text{ПМАК}$ из кислой области раствором KOH в спектре порфирина наблюдается снижение интенсивности полос поглощения с $\lambda_{\max}=445$ и 654 нм. Одновременно возрастает интенсивность полосы с $\lambda_{\max}=420$ нм (рис. 1). Спектральные изменения сопровождаются появлением четырех изобестических точек при длинах волн 426, 464, 579 и 698 нм, свидетельствующих о том, что с увеличением pH в системе происходит изменение концентраций двух типов поглощающих центров, которыми являются протонированная и непротонированная формы H_2TAFP . Спектр депротонированного порфирина по характеристикам соответствует спектру мономера. Используя эффективный коэффициент экстинкции протонированной формы порфирина ($\varepsilon_{\text{eff}}=0,44 \cdot 10^6$ л/моль·см) при $\lambda=654$ нм, который определяли в области $\text{pH} \sim 3$, где порфирин полностью протонирован, поскольку понижение pH не приводило к изменению спектра, получили зависимость концентрации протонированной формы порфирина от pH (рис. 2). Наличие двух S-образных переходов на кривой позволяет установить две константы равновесия, которые определяли в точках, когда степень диссоциации α титрующейся системы равна 0,5, используя при этом уравнение Гендерсона – Хассельбаха

$$\text{pK} = \text{pH} + \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (1)$$

Найденные значения констант равны pK_1 5,6 и pK_2 7,9. Как видно из рис. 2, при низких pH оттитровывается только 8% молекул порфирина. Процесс депротонирования этих молекул происходит в области pH 4,5–5,7, т. е. там, где оттитровывается от 10 до 22% ПМАК (рис. 2, кривая 2). Это область pH, когда в ПМАК осуществляется конформационный переход. Макромолекулы из стабилизированной водородными связями и гидрофобными взаимодействиями цепей вторичной конформации переходят в конформацию асимметричных рыхлых отрицательно заряженных клубков. Остальная часть порфирина титруется, уже находясь в поле отрицательно заряженного полианиона. В результате увеличивается pK_a диссоциации протонированного порфирина более чем на две единицы pH, до 7,9, поскольку, для того чтобы вывести протоны из клубка, необходимо преодолеть электростатическое поле заряженной макромолекулы.

Весьма существенно, что наблюдаемый эффект роста pK_a за счет электростатического взаимодействия в полиионе значительно больше,

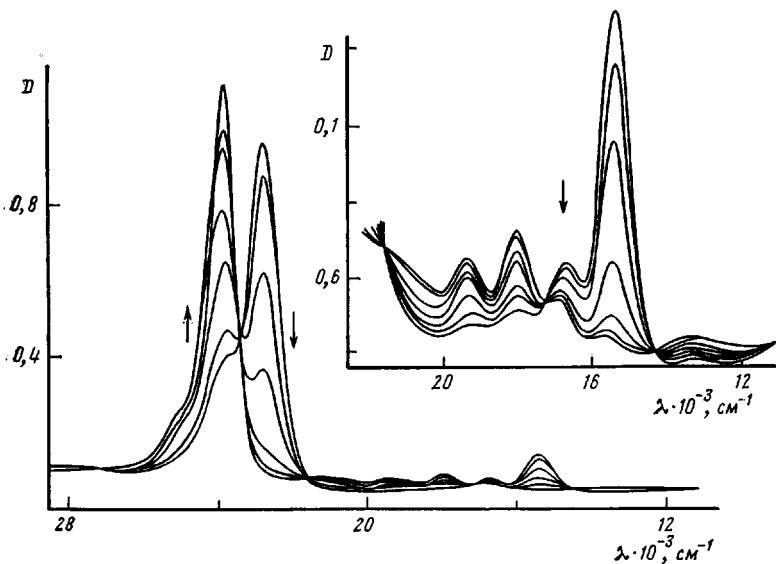


Рис. 1. Спектральные изменения H_2TAFFP , связанного с ПМАК, при различных рН водного раствора. Стрелками показано направление изменения рН от 7,2 до 10,84

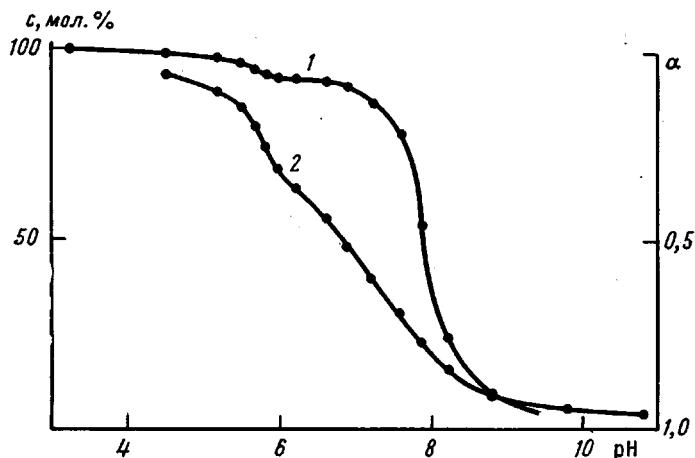


Рис. 2. Зависимость количества ионизованных молекул порфина с (1) и степени ионизации α ПМАК (2) от рН раствора

чем у отрицательно заряженных порфиринов (таблица). Наиболее низкое значение рК соответствует тетрасульфопроизводному порфирина, оно близко по величине к рК порфирина в ПМАК, несущей от 10 до 22% заряженных карбоксильных групп. Этот результат свидетельствует о том, что в полимере карбоксилат-анионы сближены сильнее с протонами порфирина, чем анионы в молекуле $\text{H}_2\text{TFP}(\text{SO}_3)^{4-}$, в которой заряды расположены по периферии молекулы на расстоянии 7–9 Å от ее центра, где локализован положительный заряд. Еще большая величина рК H_2TKFP^- , по-видимому, связана не с влиянием карбоксилат-аниона, а с тем, что порфирины были помещены в мицеллы додецилсульфата, величина суммарного отрицательного заряда которых весьма значительна. Однако и в этом случае эффект повышения рК не столь высок, как в макромолекулах ПМАК, заряженных на 80%, где имеется хорошая возможность для локального сближения молекул порфирина с карбоксильными анионами.

Спектр поглощения порфирина, связанного с полимером, содержащим 46% цетильных групп, указывает на присутствие в системе как мономерного, так и димерного порфирина. При подкислении водного раствора

$\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P}$ – ПМАК-цетил раствором HCl наблюдается уменьшение интенсивности полосы Соре при $\lambda_{\max}=427$ нм и одновременно увеличение интенсивности полосы поглощения с $\lambda_{\max}=715$ нм (рис. 3). Наличие изобестичных точек при $\lambda=442$, 515 и 581 нм и характер изменения поглощения свидетельствуют о том, что по мере протонирования порфирина происходит изменение концентраций двух поглощающих центров, т. е. соотношение между мономерами и димерами при протонировании порфирина не нарушается. С использованием данных по поглощению при 715 нм и общей концентрации частиц порфирина (мономерных и димерных) был определен эффективный коэффициент экстинкции протонированного порфирина ($\epsilon_{\text{эф}}=0,45 \cdot 10^5$ л/моль·см). Зависимость концентрации протонированного порфирина от pH в макромолекуле ПМАК-цетил представлена на рис. 4, а.

Определение числа протонов, участвующих в кислотно-основном равновесии, позволило бы установить характер протонирования порфирина. Для этого используем выражение для суммарной константы диссоциации заряженного порфирина

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^n [\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P}]}{[\text{H}_{n+2}\text{TA}\Phi\text{P}^{n+}]}$$

Логарифмируя это выражение, получим

$$\lg [\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P}] : [\text{H}_{n+2}\text{TA}\Phi\text{P}^{n+}] = \lg K_a - n \lg [\text{H}^+] \quad (2)$$

Если область кривой титрования, соответствующую переходу непротонированного порфирина в протонированный, построить в координатах уравнения (2), то при условии выполнения линейной зависимости можно определить суммарное число протонов n , участвующих в равновесии. Значение n , определенное из представленной на рис. 4, б прямолинейной зависимости, равно двум. Следовательно, протонирование порфирина в ПМАК-цетил осуществляется по двум атомам азота. В щелочных средах ($\text{pH} \sim 11$), когда макромолекулы ПМАК-цетил заряжены, их размеры по данным квазиупругого рассеяния света составляют 700 Å без ионной силы и 600 Å в 0,05 м. растворе KCl . Поскольку в водной среде цетильные группы, среднее количество которых на макромолекулу составляет ~ 250 , образуют гидрофобные области, состоящие из нескольких десятков цетильных групп, то в среднем в макромолекуле присутствуют две – четыре гидрофобные области. Можно полагать, что мономерные и димерные молекулы $\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P}$ локализованы именно в этих областях вследствие высокой гидрофобности самого порфирина, и тем более порфирина, алкилированного по свободным аминогруппам бромистым гексилом. Константа кислотно-основного равновесия $\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P}$, расположенного в гидрофобной области, должна зависеть от двух факторов: степени гидрофобности микроокружения и наличия заряда на самом порфирине или в

Влияние заряда на pK замещенных порфиринов

Порфирин	pK_3	$\text{pK}_{3,4}$	Литература
$\text{H}_2\text{T}\Phi\text{P}$	4 *	–	[10]
$\text{H}_2\text{T}\Phi\text{P}-$	6,1 **	–	[11]
$\text{H}_2\text{T}\Phi\text{P}(\text{SO}_3)_4^{4-}$	4,9	–	[11]
$\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P} - \text{ПМАК}^{0,8-}$	–	5,6	Данная работа
$\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P} - \text{ПМАК}^{0,8-}$	–	7,9	То же
$\text{H}_2\text{TM}_3\text{A}\Phi\text{P}^{4+}$	3,6	–	[12]
$\text{H}_2\text{TMPP}(3)^{4+}$	2,0	–	[11]
$\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P} - \text{ПМАК-цетил}$	–	0,83	Данная работа

* Параметры основности pK_3 равновесия монокатион — свободное основание измерены в бензоле. ** в 2,5%-ном водном растворе додецилсульфата Na^+ .

Примечание. Параметр $\text{pK}_{3,4}$ характеризует равновесие дикатион — свободное основание: $\text{H}_2\text{T}\Phi\text{P}$ — тетрафенилпорфин; $\text{H}_2\text{T}\Phi\text{P}-$ — тетракарбоксифенилпорфин; $\text{H}_2\text{T}\Phi\text{P}(\text{SO}_3)_4^{4-}$ — тетра(4-сульфонатофенил)порфин; $\text{H}_2\text{TM}_3\text{A}\Phi\text{P}^{4+}$ — тетра(N,N,N -триметиламино-4-фенил)порфин; $\text{H}_2\text{TMPP}(3)^{4+}$ — тетра(N -метил-3-пиридил)порфин.

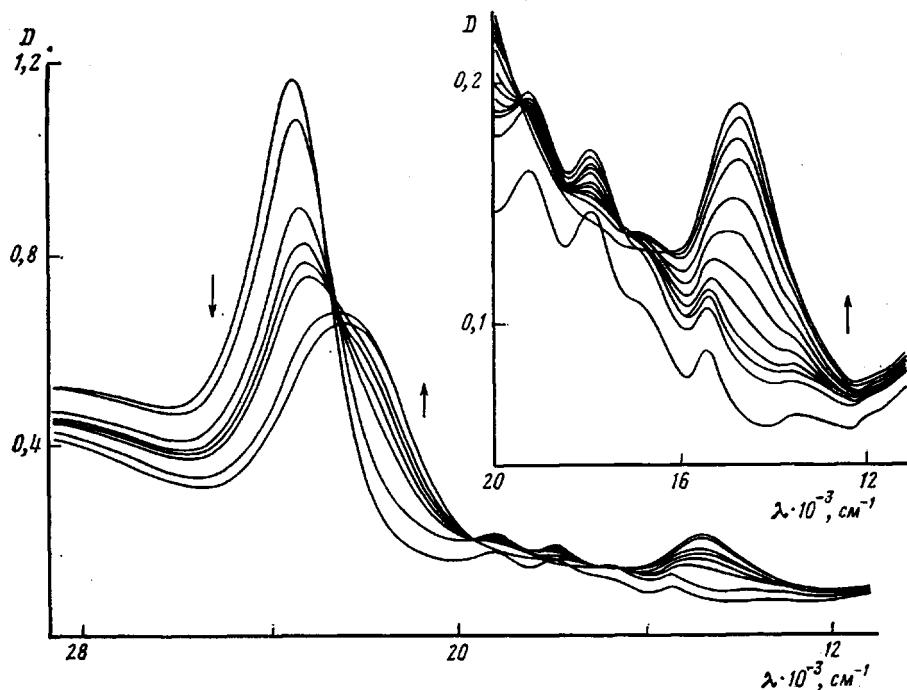


Рис. 3. Спектральные изменения H_2TAFFP , связанного с макромолекулой ПМАК-фенил при различных рН водного раствора. Стрелками показано направление изменения рН от 11,7 до 0,06

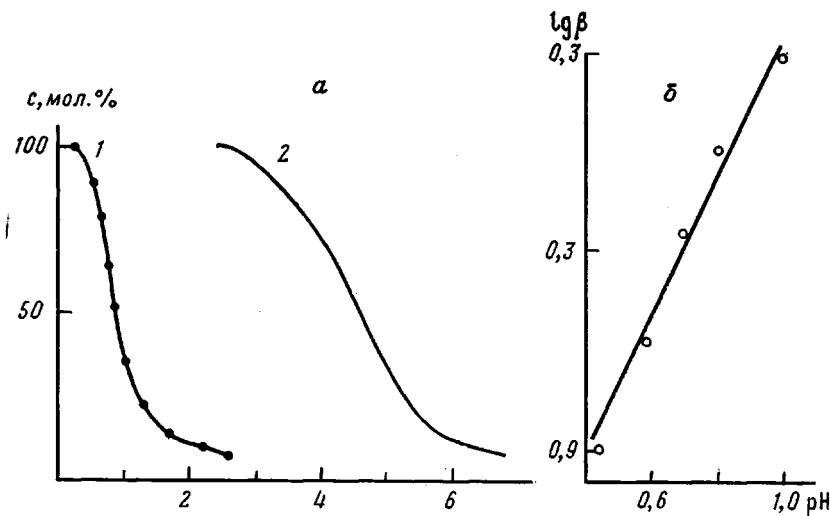


Рис. 4. Зависимости количества ионизованных молекул порфирина c от рН раствора (а) и $\lg \beta$ от рН водного раствора $\text{H}_2\text{TAFFP} - \text{ПМАК-фенил}$ (б). а: 1 - водный раствор $\text{H}_2\text{TAFFP} - \text{ПМАК-фенил}$; 2 - водный диметилформамидный (1:1) раствор $\text{H}_2\text{TAFFP} - \text{ПМАК-фенил}$; б: $\beta - [\text{H}_2\text{TAFFP}] : [\text{H}_{n+2}\text{TAFFP}^{n+}]$

ближайшем окружении. Как показано в таблице, порфирины, несущие четыре положительных заряда, имеют pK_a в водном растворе более низкие по сравнению с pK_a незаряженного H_2TAFFP в бензole, что свидетельствует о значительном электростатическом влиянии положительного заряда на pK_a порфирина. Еще более сильное влияние заряда на pK_a порфирина найдено у пиридинсодержащих молекул, где положительный заряд делокализован по системе сопряжения макроциклических молекул.

Процесс протонирования H_2TAFFP в полимере начинается в области рН 2,5 и заканчивается при рН 0,2 (рис. 4, а). Значение константы равновесия, соответствующее этой области рН (по уравнению (1)), равно

0,83. Его можно связать как с гидрофобностью микроокружения порфирина в полимере, так и присутствием в его молекуле одноименных зарядов, т. е. с обоими факторами, понижающими основность порфирина. Гидрофобность определяется цетильными группами на полимере, а заряды на порфирине возникают при протонировании его трех алкилированных аминогрупп. Гидрофобные взаимодействия в $\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P}$ – ПМАА-цетил могут быть ослаблены добавлением в систему смешивающегося с водой органического растворителя. Следствием этого должно быть возрастание гидратации порфирина и соответственно увеличение pK_a . На рис. 4, а приведена кривая титрования порфирина, связанного с ПМАА-цетил в смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{ДМФА-1}$: 1. В этих условиях pK_a $\text{H}_2\text{TA}\Phi\text{P}$ увеличивается до 4,65, т. е. принимает промежуточное значение между рассмотренными случаями.

Таким образом, следует заключить, что в полимерных системах может реализовываться микроокружение молекул порфиринов, изменяющее их pK_a на 7 единиц. Варьируя микроокружение, можно в широком интервале изменять основность порфирина. Изменение кислотно-основных свойств порфирина в полимерном микроокружении проявляется существенно сильнее, чем у низкомолекулярных систем.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за полезные замечания, сделанные в ходе обсуждения данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richoux M.-C., Harriman A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 1873.
2. Harriman A., Porter G., Richoux M.-C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 77. P. 833.
3. Blondef G., Harriman A., Porter G., Wilowska A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1984. V. 80. P. 867.
4. Otvos J. W., Casti T. E., Calvin M. // Sci. Papers Inst. Phys. and Chem. Research. V. 78. 1984. № 4. P. 129.
5. Meyerstein D., Radani J., Matheson M. S., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 17. P. 1879.
6. Nango M., Dannhauser T., Huang D., Spears K., Morrison L., Leach P. A. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1898.
7. Пшежецкий В. С., Лукьянова А. П. // Биоорг. химия. 1976. Т. 2. № 1. С. 110.
8. Риш И. Г., Пономарев Г. В., Бельговский И. М., Аскаров К. А., Пшежецкий В. С. // IV Всесоюз. конф. по химии и применению порфиринов. Ереван, 1984. С. 59.
9. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. 1. М., 1970. С. 422.
10. Harriman A., Richoux M.-C. // J. Photochem. 1984. V. 27. P. 205.
11. Williams C. N., Hambright P. // Inorgan. Chem. 1978. V. 17. № 9. P. 2687.
12. Shamin A., Hambright P. // Inorgan. Chem. 1980. V. 19. № 2. P. 564.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6.II 1987

INFLUENCE OF MODIFIED POLYMETHACRYLIC ACID COVALENTLY BOUND WITH PORFIRINE ON ITS ACIDIC-BASIC PROPERTIES

[Pshezhetskii V. S., Udal'tsov A. V.

Summary

Tetra(*p*-aminophenyl)porfine has been immobilized on PMAA and PMAA modified with cetylamine (PMAA-cetyl) and the microenvironment effect on acidic-basic properties of bound porfirine has been studied. pK_a of porfirine immobilized on PMAA is increased up to 7.9, while on PMAA-cetyl is decreased down to 0.8 comparing with free tetraphenyl porfine ($pK=4$). The obtained effects are supposed to be related with influence of the macroion electrostatic field and hydrophobic microenvironment of porfirine in the first and second systems accordingly.