

А. В. Лобанов, С. Н. Мудрецова, Г. В. Синько,
Г. Г. Комиссаров, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

О ПРИРОДЕ АНОМАЛЬНОГО ЭФФЕКТА СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕТРАПИРРОЛОВ В КОМПЛЕКСАХ С ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Ключевые слова: поли-N-винилпирролидон, пероксида водорода, тетрапирролы.

Экспериментально показано, что пероксид водорода образует с поли-N-винилпирролидоном устойчивые комплексы, для которых десорбция H_2O_2 происходит при температуре от 94,7 до 110,0 °C в зависимости от состава смеси. С помощью квантово-химических расчетов определены энергии связи для систем N-винилпирролидон – пероксид водорода и N-винилпирролидон – вода. Рассмотрена структура комплексов, образованных N-винилпирролидоном и цепочкой молекул H_2O_2 . Результаты расчетов согласуются с тем, что полимер образует прочные комплексы с H_2O_2 , что может создавать стерические затруднения для химического взаимодействия (деструкции) связанных с полимером молекул, таких, как тетрапирролы.

Keywords: poly-N-vinylpyrrolidone, hydrogen peroxide, tetrapyrroles.

The formation of stable complexes of hydrogen peroxide and poly-N-vinylpyrrolidone, for which H_2O_2 desorption occurs at temperature from 94,7 to 110,0 °C depending on the composition of the mixture, was experimentally shown. The binding energy of N-vinylpyrrolidone - hydrogen peroxide and N-vinylpyrrolidone - water was determined by quantum chemical calculations. The structure of complexes formed by N-vinylpyrrolidone and a chain of H_2O_2 molecules was considered. The calculation results are in agreement with the fact that the polymer forms stable complexes with H_2O_2 that are able to cause steric hindrances for the chemical reactions (destruction) of molecules, such as tetrapyrroles, associated to the polymer.

Введение

Поли-N-винилпирролидон (PVP) – биосовместимый полимер, широко используемый для биофизических целей [1] и в медицинской практике [2]. Ранее в экспериментах по изучению устойчивости к действию света хлорофилла и синтетических тетрапирролов, находящихся в комплексах с PVP ($\sim 10^{-5}$ моль/л тетрапиррола в 10%-ном водном растворе PVP), мы обнаружили, что добавление к реакционным растворам пероксида водорода приводило не к ускорению фотодеструкции пигментов, как можно было ожидать, а к ее замедлению приблизительно вдвое [3]. Для объяснения аномального эффекта стабилизации тетрапирролов в комплексах с PVP и пероксидом водорода мы высказали предположение, что молекулы H_2O_2 или цепочки этих молекул, связываясь посредством водородных связей с макромолекулами PVP, «сшивают» полимерную цепь, повышая жесткость ее конформации, так, что тетрапиррольные металлокомплексы оказываются стерически недоступными для взаимодействия с окислителем (кислородом или пероксидом водорода). Об уникальной способности PVP связывать пероксид водорода до 50-60% по массе хорошо известно [4], хотя механизм связывания H_2O_2 с PVP не вполне ясен. Предполагается, что в комплексах с PVP молекулы H_2O_2 образуют ассоциаты типа цепей, в которых каждая последующая молекула связана с предыдущей двумя эквивалентными водородными связями, причем присоединение второй и последующих молекул энергетически более выгодно, чем первой [4].

В настоящей работе рассмотрено связывание PVP и H_2O_2 методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии с привлечением квантово-химических расчетов.

Экспериментальная часть и квантово-химические расчеты

В работе использовали поперечно-сшитый поли-N-винилпирролидон (Sigma), пероксид водорода (Реахим), дистиллированную воду. К образцам PVP массой 0,2 г добавляли 1 мл водного раствора H_2O_2 (4-40% масс.) или 1 мл воды и оставляли на воздухе в течение 20 сут при температуре 22-24 °C. Полученные сухие образцы анализировали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 409 с использованием тигля из Al_2O_3 и гелия.

Квантово-химические расчеты были выполнены в программе Gaussian 03 [5] в базисе 6-31 G** методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала PBE1PBE.

Результаты и обсуждение

Образцы поперечно-сшитого PVP после пропитки водными растворами H_2O_2 от 4 до 40% масс. и длительного выдерживания на воздухе не содержали связанной воды, но продолжали удерживать H_2O_2 . В зависимости от количества введенного H_2O_2 его десорбция происходила при температуре от 94,7 до 110,0 °C (рис. 1). По данным хромато-масс-спектрометрии отрыв H_2O_2 сопровождается разложением на кислород и воду. Таким образом, H_2O_2 образует с PVP устойчивые комплексы, структура которых зависит от соотношения компонентов.

Для выяснения деталей взаимодействия PVP и H_2O_2 мы выполнили серию квантово-химических расчетов. В качестве модели мы использовали системы N-винилпирролидон – пероксид водорода и N-винилпирролидон – вода. Результаты расчетов выявили ряд интересных особенностей взаимодействия.

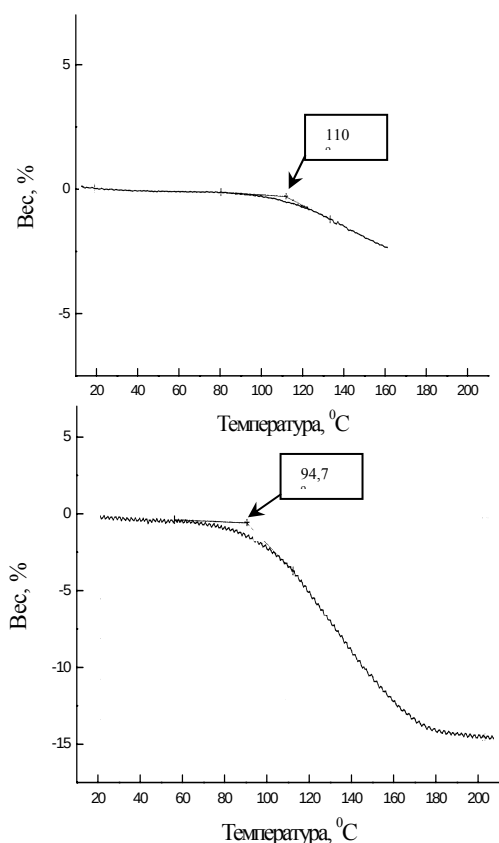
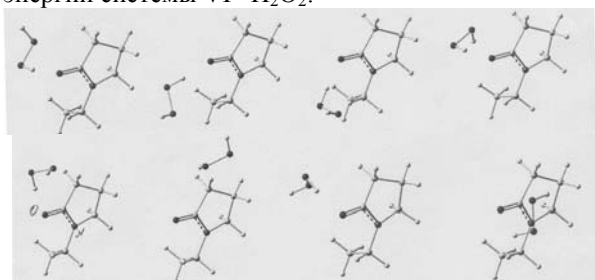


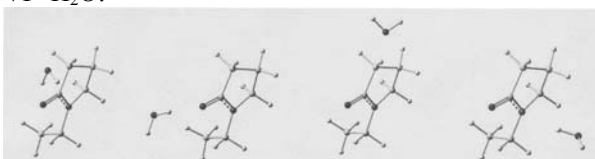
Рис. 1 - Интегральные кривые потери веса образцов поперечно-сшитого PVP, содержащих 40% (верх) и 4% (низ) H_2O_2 , при нагревании

Вокруг молекулы *N*-винилпирролидона (VP) существует несколько локальных минимумов энергии системы VP- H_2O_2 :



Энергии связи ΔE этих систем составляют 12,5, 3,0, 11,5, 3,1, 11,7, 12,0, 11,2, 10,9 ккал/моль соответственно.

Также вокруг молекулы VP существует несколько локальных минимумов энергии системы VP- H_2O :



Значения ΔE для этих систем соответственно составляют 10,2, 9,7, 2,8, 5,6 ккал/моль.

Таким образом, наиболее глубокий минимум энергии системы VP- H_2O_2 расположен в окрестности атома кислорода молекулы VP ($\Delta E = 12,5$ ккал/моль), там же расположен и самый глубокий

минимум энергии системы VP- H_2O ($\Delta E = 10,2$ ккал/моль). Кроме того, расчеты показали, что для системы VP- H_2O имеется локальный минимум вблизи атома азота (энергия связи 5,6 ккал/моль), в то время как для VP- H_2O_2 такого минимума нет.

Как молекулы воды, так и молекулы H_2O_2 стремятся образовать вокруг молекулы VP кластер, то есть окружить ее со всех сторон. Однако пространственное распределение молекул в этом ассоциате весьма неоднородно. Плотность молекул как пероксида, так и воды наиболее велика в окрестности атома кислорода. Молекулы воды с повышенной плотностью располагаются также и около атома азота. Зависимости

$$\Delta E^{H_2O_2}(N) = E_{VP+N \cdot H_2O_2} - E_{VP} - N \cdot E_{H_2O_2},$$

$$\Delta E^{H_2O}(N) = E_{VP+N \cdot H_2O} - E_{VP} - N \cdot E_{H_2O},$$

где N – количество молекул H_2O или H_2O_2 , для пероксида и воды показаны на рис. 2.

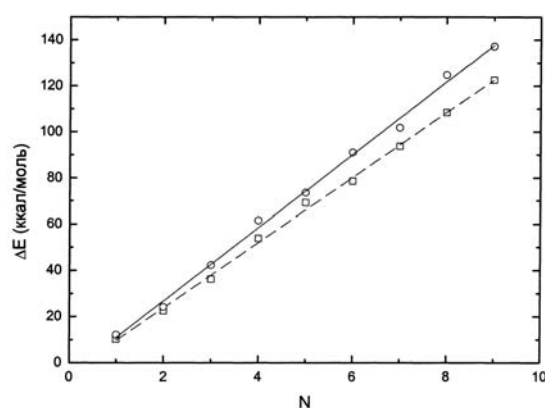
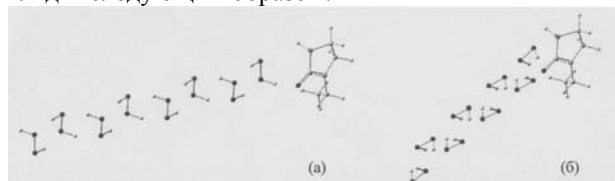
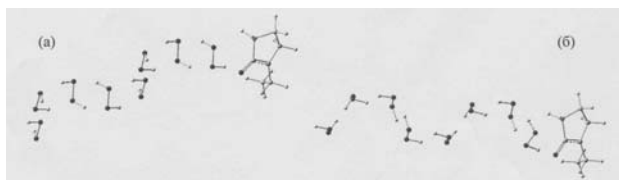


Рис. 2 - Зависимость энергии связи от количества молекул H_2O_2 (кружки) и воды (квадраты). Сплошная и штриховая линии соответствуют линейным аппроксимациям полученных зависимостей

Линейная цепочка молекул H_2O_2 , присоединенная к молекуле VP в месте расположения глобального минимума энергии системы VP- $1 \times H_2O_2$, рассмотренная в работе [1], соответствует локальному минимуму энергии системы VP- $N \times H_2O_2$, причем энергия связи линейной системы меньше, чем каплеобразной (для системы VP- $8 \times H_2O_2$ – 108,0 против 124,7 ккал/моль). Молекулы H_2O_2 можно выстроить в цепочку несколькими разными способами. Мы рассмотрели два из них. Схематично комплексы VP с цепочкой первого типа (слева и справа показаны конфигурации до и после оптимизации геометрии соответственно) из 8 молекул H_2O_2 выглядят следующим образом:



Иначе устроены комплексы VP с цепочкой второго типа из 8 молекул H_2O_2 :



Как видно, обе цепочки в процессе оптимизации несколько изменили свою ориентацию, но остались линейными.

На рис. 3 в зависимости от N показана разность энергий связи $\Delta E_N - \Delta E_{N+1}$ для двух рассмотренных типов цепочек, где

$$\Delta E_N = E_{VP+N \cdot H_2O_2} - E_{VP} - N \cdot E_{H_2O_2}$$

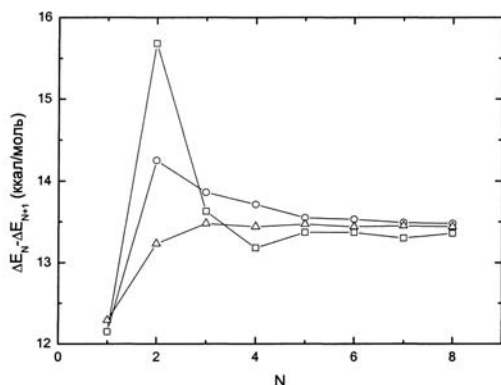


Рис. 3 - Изменение энергии связи $\Delta E_N - \Delta E_{N+1}$ при увеличении размера кластера: ○ - комплекс VP и цепочка H_2O_2 первого типа, □ - комплекс VP и цепочка H_2O_2 второго типа, Δ - комплекс H_2O_2 и цепочка H_2O_2 первого типа

Для сравнения приведена такая же зависимость для первого типа цепочки в случае, когда молекула VP заменена молекулой H_2O_2 . Из вида графика на рис. 3 можно сделать вывод, что только 2-3 молекулы H_2O_2 непосредственно ощущают влияние молекулы VP и могут быть ею связаны.

Можно оценить массовый коэффициент K связывания перекиси водорода в случаях присоединения к каждой молекуле VP двух или трех молекул H_2O_2 :

$$K = \frac{M_{H_2O_2}}{M_{VP} + M_{H_2O_2}}$$

Имеем $\mu_{VP} = \mu_{C_6ONH_{11}} = 113$, $\mu_{H_2O_2} = 34$. Отсюда

$$K_2 = \frac{2\mu_{H_2O_2}}{\mu_{VP} + 2\mu_{H_2O_2}} = \frac{68}{181} \approx 0.37$$

$$K_3 = \frac{3\mu_{H_2O_2}}{\mu_{VP} + 3\mu_{H_2O_2}} = \frac{102}{215} \approx 0.47$$

Эти оценки хорошо согласуются с имеющейся информацией, в соответствии с которой PVP

способен связывать пероксид водорода до 50-60% по массе [3].

Дальнейший интерес будет представлять рассмотрение взаимодействия олигомерной цепи, образованной N -винилпирролидоном, с пероксидом водорода, а также расчеты параметров тройных систем олигомерный N -винилпирролидон – тетрапиррол – пероксид водорода. Полученные результаты согласуются с тем, что PVP образует прочные комплексы с H_2O_2 , причем связанные молекулы H_2O_2 могут быть выстроены в цепочки из 2-3 звеньев и, вероятно, служить своеобразными сшивками полимерной цепи. Предварительно координированные с PVP молекулы тетрапирролов, таким образом, действительно могут испытывать стерические затруднения для химических взаимодействий.

Благодарим д.х.н. А.Н. Стрелецкого за помощь в проведении хромато-масс-спектрометрических измерений. Работа выполнена при финансировании программой Президиума РАН № 28 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3).

Литература

1. Г.Г. Комиссаров, *Фотосинтез: физико-химический подход*. Эдиториал УРСС, Москва, 2003. 224 с.
2. Ю.Э. Кирш, *Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды*. Наука, Москва, 1998. 254 с.
3. A.V. Lobanov, O.V. Nevrova, Yu.A. Vedeneeva, G.V. Golovina, G.G. Komissarov, In Book *Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry. Today and Tomorrow*. (Editors: A. Mikitaev, M.K. Ligodov and G.E. Zaikov). Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008. P. 165-169.
4. Е.Ф. Панарин, К.К. Калниньш, Д.В. Пестов, *ДАН*, **363**, 2, 208-210 (1998).
5. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.01*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

© А. В. Лобанов - к.х.н., ст.н.с., зам. зав. лаб. фотобионики Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, avlobanov@mail.ru; С. Н. Мудрецова - к.х.н., ст.н.с. лаб. химической термодинамики каф. физической химии Московского госуд. ун-та им. М.В. Ломоносова, msn@td.chem.msu.ru; Г. В. Синько - д.х.н., в.н.с., выч. центр, Российский Федеральный ядерный центр – Всероссий. научно-исслед. институт технической физики имени академика Е. И. Забабахина, gevas@uniterra.ru; Г. Г. Комиссаров - д.х.н., проф., зав. лаб. фотобионики Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, gkomiss@yandex.ru; О. В. Стоянова - д.т.н., проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; Г. Е. Занков - д.х.н., проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ.