

УДК 541.13

**РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛА В СИСТЕМЕ ВОДА-ЭТАНОЛ**

© 2008 О. Н. Лукавенко, С. В. Ельцов

Определена растворимость люминофоров 2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3-оксазола (ВРО) и 2- $\alpha$ -нафтил-5-фенил-1,3-оксазола (NPO) в смесях воды с этанолом в при 298.15 К. Проведен многопараметрический корреляционный анализ зависимости растворимости ВРО и NPO от параметров полярности среды в смешанных растворителях. Найдены уравнения, описывающие растворимость люминофоров от свойств растворителя. Проведен сравнительный анализ корреляционных зависимостей растворимости ВРО и NPO с ранее полученными зависимостями для 2,5-дифенил-1,3-оксазола (РРО) и 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2 бензола (*p*-РОРОР). Установлено, что изменение растворимости люминофоров при изменении состава смешанного растворителя определяется энергией образования полости.

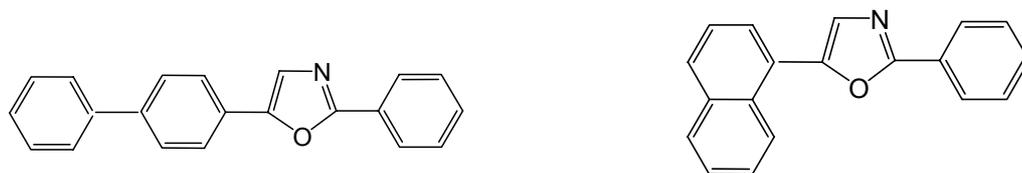
**Введение**

На сегодняшний день создан ряд моделей, позволяющих проводить оценку растворимости вещества в различных растворителях. Все они тем или иным способом учитывают свойства растворяемого вещества и растворителя, а также энергетику их взаимодействия. Среди них, как наиболее универсальный, следует выделить подход, основанный на принципе линейности свободных энергий сольватации, который был развит в работах Тафта, Камлета и Абрахама [1-7]. В рамках этого подхода описание влияния растворителя на растворимость или любую другую характеристику физико-химического процесса, зависящую от свойств растворителя, проводится с использованием эмпирических параметров полярности компонентов раствора, каждый из которых отражает энергетику отдельных аспектов сольватационного взаимодействия.

Настоящая работа посвящена изучению растворимости люминофоров 2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3-оксазола (ВРО) и 2- $\alpha$ -нафтил-5-фенил-1,3-оксазола (NPO) в системах смешанных растворителей вода-этанол и является продолжением исследований, проведенных ранее [8]. Целью исследования является выявление закономерностей влияния природы и состава смешанного растворителя вода-этанол на растворимость оксазолов ВРО и NPO.

**Экспериментальная часть**

ВРО и NPO были синтезированы и очищены Е. Н. Обуховой в институте Монокристаллов НАНУ. Эти реактивы мы использовали без последующей очистки. Формулы исследованных соединений приведены на рис.1.



2-(4-бифенил)-5-фенил-1,3-оксазол (ВРО)

2- $\alpha$ -нафтил-5-фенил-1,3-оксазол (NPO)**Рис.1.** Формулы исследованных соединений.

Растворимость определялась методом изотермического насыщения [8, 9]. Для приготовления водно-органических смесей использовали бидистиллированную воду, растворы готовили весовым методом. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн 310-335 нм.

Исследование состава твердой фазы, которая находится в равновесии с насыщенными растворами люминофоров, проведено В. Д. Паникарской (институт Монокристаллов НАНУ) методом термогравиметрии на термоаналитической системе Mettler TA 3000. Установлено, что в исследуемых системах кристаллосольваты не образуются.

### Результаты и их обсуждение

Концентрации насыщенных растворов ВРО и NPO (в шкале мольных долей) в системе вода-этанол при 298.15 К приведены в таблице 1. Там же приведены энергии Гиббса растворения ( $\Delta G_S$ ), рассчитанные по уравнению:

$$\Delta G_S = -RT \ln x, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $x$  – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе.

Растворимость изученных люминофоров возрастает с увеличением содержания этанола в смешанном растворителе. Сравнение энергий Гиббса растворения ВРО и NPO с данными для PPO и *p*-РОРОР [8] показывает, что величины  $\Delta G_S$  исследованных соединений располагаются между значениями PPO и *p*-РОРОР. Это хорошо видно на рис. 2, где представлены зависимости  $\Delta G_S$  люминофоров от мольной доли органического компонента в смешанном растворителе.

Величина растворимости неэлектролитов ( $x$ ) может быть представлена как функция энергии сольватации растворенного вещества [8]:

$$\ln x = a + k \cdot \Delta G_{solv}, \quad (2)$$

где  $\Delta G_{solv}$  – энергия Гиббса сольватации,  $a$  и  $k$  – коэффициенты пропорциональности.

Следует заметить, что коэффициент  $k$  в уравнении (2) должен быть меньше нуля, так как для одного и того же вещества более отрицательному значению  $\Delta G_{solv}$  отвечает бóльшая растворимость.

В соответствии с принципом линейности свободных энергий, энергия сольватации растворенного вещества может быть представлена как сумма произведений значений параметров полярности растворителя на коэффициенты пропорциональности, показывающие вклад данного свойства. Наиболее часто используемыми для этих целей являются уравнения Камлета–Тафта и Коппеля–Пальма [10, 11]. Уравнение Коппеля–Пальма в применении к описанию процесса растворения одного вещества в нескольких растворителях имеет вид:

$$\Delta G_S = \Delta G_{S_0} + A_1 \delta_H^2 + A_2 E_T^N + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + A_5 B, \quad (3)$$

где  $\Delta G_{S_0}$  – энергия Гиббса растворения исследуемого соединения в инертном растворителе;

$\delta_H^2$  – квадрат параметра растворимости Гильдебранда;  $E_T^N$  – нормализованный параметр Райхардта;  $n$  и  $\varepsilon$  – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя, соответственно;  $B$  – параметр, характеризующий нуклеофильность растворителя;  $A_1 \dots A_5$  – коэффициенты пропорциональности.

В уравнении (3) слагаемое  $A_1 \delta_H^2$  учитывает энергию образования полости; член  $A_2 E_T^N$  включает взаимодействие растворенного вещества с растворителем как акцептором электронных пар, а также неспецифическое взаимодействие, связанное с полярностью и поляризуемостью растворителя; слагаемые  $A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  и  $A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$  учитывают универсальные взаимодей-

ствия растворителя с растворенным веществом; свободный член  $\Delta G_{S_0}$  определяется всеми другими видами взаимодействий, не учитываемыми вышеперечисленными слагаемыми, а также энергией кристаллической решетки растворяемого вещества. Уравнение (3) в ряде частных случаев достаточно хорошо описывает зависимость растворимости различных веществ, а анализ величин вкладов параметров полярности растворителя позволяет делать выводы о процессах, протекающих в растворе [8, 10-14].

Для выявления параметров полярности растворителя, определяющих зависимость растворимости оксазолов от состава смешанного растворителя был проведен анализ зависимости энергии Гиббса растворения от параметров растворителя по уравнению (3), с различным числом

параметров полярности, в качестве которых были взяты квадрат параметра растворимости Гильдебранда, нормализованный параметр Райхардта, а также функции  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  и  $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ . Параметры нуклеофильности растворителя в корреляционные уравнения не включались, так как оксазолы не являются акцепторами электронной пары при образовании межмолекулярных связей с молекулами растворителя. Изменение числа параметров полярности растворителя, используемых в корреляции, достигалось приравнением одного или нескольких коэффициентов пропорциональности ( $A_1 - A_4$ ) нулю, что приводило к исключению из рассмотрения вклада в изменение растворимости свойства растворителя, описываемого данным коэффициентом. Физико-химические параметры смесей вода-этанол при  $T = 298.15$  К, необходимые для проведения корреляционного анализа, взяты из работы [8].

**Таблица 1.** Концентрация (мольная доля) оксазолов в насыщенных растворах и энергии Гиббса растворения в системе вода-этанол при 298.15 К

Мольная доля этанола	NPO		BPO	
	$x$	$\Delta G_S$ , кДж/моль	$x$	$\Delta G_S$ , кДж/моль
0	$1.2 \cdot 10^{-8}$	45.21	$3.2 \cdot 10^{-9}$	49.00
0.05	$3.0 \cdot 10^{-8}$	42.94	$7.13 \cdot 10^{-9}$	46.73
0.10	$2.4 \cdot 10^{-7}$	37.79	$5.0 \cdot 10^{-8}$	41.99
0.20	$8.2 \cdot 10^{-6}$	29.03	$3.07 \cdot 10^{-6}$	31.47
0.30	$5.0 \cdot 10^{-5}$	24.55	$2.52 \cdot 10^{-5}$	26.25
0.40	$1.48 \cdot 10^{-4}$	21.86	$8.7 \cdot 10^{-5}$	23.18
0.50	$3.03 \cdot 10^{-4}$	20.08	$1.9 \cdot 10^{-5}$	21.24
0.60	$5.4 \cdot 10^{-4}$	18.65	$3.8 \cdot 10^{-5}$	19.52
0.70	$9.4 \cdot 10^{-4}$	17.28	$6.0 \cdot 10^{-4}$	18.39
0.80	$1.2 \cdot 10^{-3}$	16.67	$8.1 \cdot 10^{-4}$	17.66
0.90	$1.36 \cdot 10^{-3}$	16.36	$9.1 \cdot 10^{-4}$	17.36
1.00	$1.39 \cdot 10^{-3}$	16.31	$9.9 \cdot 10^{-4}$	17.15

Результаты расчетов для растворимости BPO и NPO по корреляционному уравнению (3) представлены в таблице 2. При трактовке результатов многопараметрического корреляционного анализа важным моментом является физический смысл получаемых коэффициентов корреляции. В любых зависимостях  $\Delta G_S$  от  $\delta_H^2$  коэффициент  $A_1$  должен быть положительным, в то же время, коэффициент  $A_2$  должен быть отрицательным для растворения веществ, не являющихся акцепторами электронных пар; коэффициенты  $A_3$  и  $A_4$  могут иметь любой знак [8].

Из данных таблицы 2 следует, что во всех уравнениях, содержащих слагаемое  $A_2 E_T^N$ , коэффициент  $A_2$  больше нуля, поэтому вышеуказанным требованиям к знаку коэффициентов они не отвечают. Таким образом, для рассмотрения остается всего лишь два корреляционных уравнения: уравнение, содержащее только слагаемое  $A_1 \delta_H^2$ , и уравнение, содержащее слагаемые  $A_1 \delta_H^2$ ,  $A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  и  $A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ .

Коэффициенты корреляции для этих уравнений примерно

одинаковы, но второе уравнение дает доверительные интервалы для  $A_1$ ,  $A_3$  и  $A_4$ , которые превышают саму величину коэффициентов, поэтому предпочтение следует отдать первому уравнению. Следовательно, изменение растворимости люминофоров определяется энергией образования полости. Этот вывод подтверждается практически линейными графиками, приведенными на рис. 3, где представлены зависимости  $\Delta G_S$  оксазолов от  $\delta_H^2$ . Ис-

ключение из расчета точек, соответствующих растворению в воде, заметно повышает коэффициент корреляции (табл. 2). Значительное отклонение точек, соответствующих растворению в воде, от линейной зависимости на рис. 3, по нашему мнению, связано с избирательной сольватацией молекул люминофоров органическим компонентом смешанного растворителя.

**Таблица 2.** Результаты обработки данных по растворимости ВРО и NPO в системе вода-этанол по корреляционному уравнению (3) с различным числом независимых параметров

Система	$\Delta G_{So}$	$A_1 \cdot 10^2$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$R$
ВРО	$0.8 \pm 2.2$	$2.3 \pm 0.2$	0	0	0	0.94
ВРО*	$-4 \pm 1$	$2.9 \pm 0.1$	0	0	0	0.98
NPO	$1.5 \pm 2$	$2.1 \pm 0.2$	0	0	0	0.95
NPO*	$-3 \pm 1$	$2.6 \pm 0.1$	0	0	0	0.99
ВРО+NPO	$1.1 \pm 1.5$	$2.2 \pm 0.1$	0	0	0	0.94
ВРО+NPO*	$-4 \pm 1$	$2.7 \pm 0.1$	0	0	0	0.97
ВРО	$-53 \pm 4$	0	$106 \pm 5$	0	0	0.97
NPO	$-47 \pm 3$	0	$95 \pm 4$	0	0	0.98
ВРО	$-96 \pm 23$	$-2 \pm 1$	$191 \pm 44$	0	0	0.98
NPO	$-78 \pm 18$	$-1.4 \pm 0.8$	$157 \pm 37$	0	0	0.98
ВРО	$30 \pm 97$	$0.4 \pm 0.7$	0	$-1167 \pm 488$	$515 \pm 186$	0.97
ВРО*	$128 \pm 38$	$2.0 \pm 0.3$	0	$-719 \pm 188$	$71 \pm 91$	0.99
NPO	$25 \pm 81$	$0.5 \pm 0.6$	0	$-952 \pm 410$	$422 \pm 156$	0.98
NPO*	$110 \pm 23$	$1.9 \pm 0.2$	0	$-564 \pm 116$	$38 \pm 56$	0.99
ВРО+NPO	$27 \pm 68$	$0.8 \pm 0.5$	0	$-1059 \pm 340$	$468 \pm 129$	0.96
ВРО+NPO*	$119 \pm 42$	$2.0 \pm 0.4$	0	$-641 \pm 207$	$55 \pm 100$	0.98
ВРО	$-47 \pm 105$	0	$65 \pm 44$	$-508 \pm 645$	$283 \pm 239$	0.98
NPO	$-47 \pm 86$	0	$65 \pm 36$	$-361 \pm 528$	$210 \pm 196$	0.98
ВРО	$-105 \pm 108$	$-1.6 \pm 1.2$	$162 \pm 83$	$-175 \pm 663$	$138 \pm 252$	0.98
NPO	$-88.5 \pm 91$	$-1.2 \pm 1.0$	$136 \pm 70$	$-119 \pm 556$	$105 \pm 212$	0.98

\*– при проведении корреляционного анализа использовались данные по растворимости оксазолов в системе вода-этанол без учета точки, соответствующей воде.

Энергия Гиббса образования полости в растворителе может быть оценена по уравнению [2]

$$\Delta G_{cav} = b\delta_H^2 V, \quad (4)$$

где  $V$  – ван-дер-ваальсов объем молекул растворенного вещества,  $b$  – коэффициент пропорциональности. Если основной вклад в изменение растворимости вещества при замене растворителя вносит энергия образования полости, то комбинация уравнений (1), (2) и (4) дает

$$\Delta G_S = \alpha + \beta\delta_H^2 V, \quad (5)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты пропорциональности. Таким образом, если растворимость ряда веществ в одном растворителе определяется величиной  $\Delta G_{cav}$ , то энергия Гиббса растворения этих веществ должна быть линейной функцией от объема их молекул.

Для проведения анализа данных по растворимости люминофоров по уравнению (5) необходимы значения их ван-дер-ваальсовых объемов. Величины  $V$  молекул NPO и ВРО рассчитаны нами по аддитивной схеме с использованием инкрементов объемов атомов, приведенных в статье [15]. Объем фенильного радикала, вычисленный таким методом, составляет  $75.1 \text{ \AA}^3$ , объем бифенильного радикала –  $144.9 \text{ \AA}^3$ , объем  $\alpha$ -нафтильного радикала –  $118.1 \text{ \AA}^3$ , объем оксазольного бирадикала –  $54.41 \text{ \AA}^3$ . Ван-дер-ваальсов объем молекул NPO и ВРО составляет  $247.61 \text{ \AA}^3$  и  $274.41 \text{ \AA}^3$ , соответственно. Объемы молекул PPO и POPOP, рассчитанные нами аналогичным способом, взяты из статьи [8]; они составляют  $204.61 \text{ \AA}^3$  и  $328.82 \text{ \AA}^3$ , соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость энергии Гиббса растворения люминофоров в этаноле от ван-дер-ваальсова объема их молекул. Эта зависимость практически линейна (коэффициент корреляции 0.98), что свидетельствует о выполнении уравнения (5) и является подтверждением того, что растворимость изученных люминофоров в основном определяется энергией образования полости.

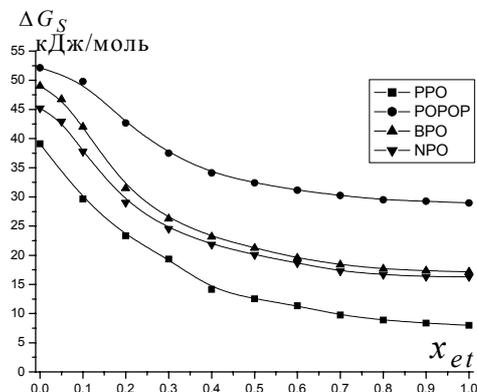


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса растворения люминофоров от мольной доли этанола в смешанном растворителе.

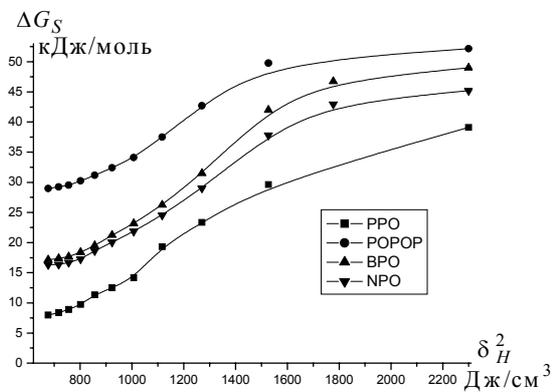


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса растворения люминофоров от квадрата параметра Гильдебранда растворителя.

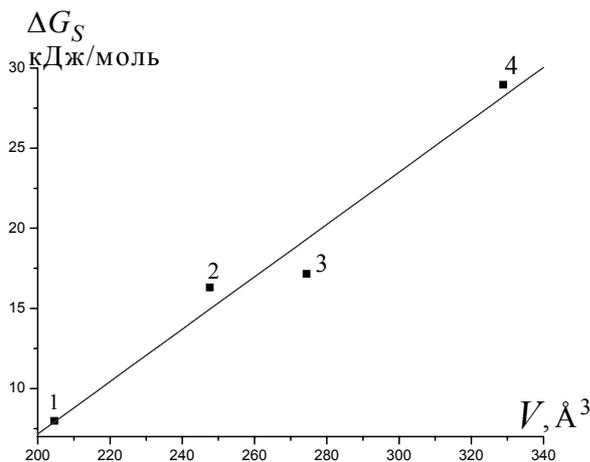


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса растворения люминофоров в этаноле от ван-дер-ваальсова объема их молекул. 1 – PPO, 2 – NPO, 3 – BPO, 4 – *p*-POPOP.

Подводя итог, можно сказать, что для всех исследованных люминофоров (NPO, BPO, PPO и POPOP) зависимость их растворимости от состава смешанного растворителя вода-этанол хорошо описывается уравнениями, которые учитывают только энергию образования полости и неспецифические взаимодействия. Причем вклад энергии образования полости в изменение растворимости люминофоров при изменении состава смешанного растворителя является преобладающим.

### Литература

1. Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Taft R.W. Progr. Phys. Org. Chem. 1981. Vol.13. P.485-630.
2. Kamlet M.J., Doherty R.M., Abboud J-L.M., Abraham M.H., Taft R.W. Chemtech. 1986. Vol.16. No.9. P.566-576.
3. Abraham M.H., Grellier P.L., Abboud J-L.M., Doherty R.M., Taft R.W. Can. J. Chem.1988. Vol.66. P.2673-2686.
4. Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem., 2002. Vol.31, No.4. P.293-303.

5. Charlton A.K., Daniels C.R., Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem. 2003. Vol.32, No.12. P.1087-1102.
6. Hoover K.R., Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem. 2005. Vol.34. No.10. P.1121-1133.
7. Stovall D.M., Acree W.E., Abraham M.H. Fluid Phase Equil. 2005. Vol.232. P.113-121.
8. Лукавенко О.Н., Ельцов С.В., Паникарская В.Д. Вестник Харьковского ун-та. 2007. №770. Химия. Вып.15. С.285-295.
9. Ельцов С.В., Дорошенко А.О., Бондарев Н.В., Журнал Общей Химии. 1998. Т.68. Вып.3. С.375-378.
10. Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K. Chem. Rev. 2004. Vol.104. No.1. P.175-198.
11. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
12. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Журнал общей химии. 1986. Т.56. Вып.12. С.2657-2660.
13. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Журнал общей химии. 1986. Т.56. Вып.3. С.657-665.
14. Макитра Р.Г., Медяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №11. С.1918-1920.
15. Кузьмин В.С., Кацер С.Б. Известия АН СССР. Серия химическая. 1992. №4. С.922-931.

*Поступила в редакцию 27 мая 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). O. N. Lukavenko, S. V. Eltsov. Solubility and solvation of oxazole derivatives in mixed water-ethanol solvent.

The solubility of 2-(4-diphenyl)-5-phenyl-1,3-oxazole (BPO) and 2- $\alpha$ -naphthyl-5-phenyl-1,3-oxazole (NPO) luminophores have been determined in mixed water-ethanol solvent at 298.15 K. The multiple parameter correlation analysis of solubility dependence on solvent polarity parameters has been carried out. Equations that well describe the dependence of luminophores solubilities on the parameters of solvent polarity have been found. Hildebrand solubility parameter (or energy of cavity formation) is found to be the principal parameter that determine the change in solubility with the change of solvent composition.