

УДК 541.8

РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ 2,5-ДИФЕНИЛОКСАЗОЛА И 1,4-БИС(5-ФЕНИЛОКСАЗОЛИЛ-2) БЕНЗОЛА В СИСТЕМАХ ВОДА-АЦЕТОН И ВОДА-ЭТАНОЛ

© 2007 О.Н.Лукавенко*, С.В.Ельцов*, В.Д.Паникарская**

Определена растворимость люминофоров 2,5-дифенилоксазола (РРО) и 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2) бензола (РОРОР) в смесях воды с ацетоном и этанолом ($0 \leq x_2 \leq 1$) при 298.15 К. Проведен многопараметрический корреляционный анализ зависимости растворимости от параметров полярности среды в смешанных растворителях. Найденны уравнения, описывающие растворимость люминофоров от свойств растворителя. Установлено, что изменение растворимости люминофоров при изменении состава смешанного растворителя определяется энергией образования полости.

Введение

Изучение свойств растворов чувствительных к эффектам сольватации дает возможность судить о взаимодействиях растворенное вещество – растворитель. В принципе энергия взаимодействия растворенного вещества с растворителем может быть оценена различными экспериментальными методами, однако каждый из них дает специфическую оценку энергии сольватации молекул растворенного вещества. Одним из таких методов является изучение растворимости веществ в различных растворителях с последующим рассмотрением ее как функции свойств растворителя.

На сегодняшний день накоплен большой массив экспериментальных данных по растворимости неэлектролитов в жидкостях. На основании этих данных создан ряд моделей, позволяющих проводить оценку растворимости вещества как в чистых [1-6], так и смешанных [6-10] растворителях. Все эти модели так или иначе учитывают свойства растворяемого вещества и растворителя, а также энергетику их взаимодействия. Среди них, как наиболее универсальный, следует выделить подход, основанный на использовании эмпирических параметров полярности компонентов раствора, который был развит в работах Тафта, Камлета и Абрахама [11-16].

Соединения ряда оксазола зарекомендовали себя как хорошие люминофоры, которые находят широкое применение в жидких и пластмассовых сцинтилляторах, в лазерах на красителях, а также в качестве флуоресцентных зондов и меток в медицине и биологии [17-19]. Определенный интерес представляет изучение сольватации подобных люминофоров в растворителях различной природы.

Настоящая работа посвящена изучению растворимости 2,5-дифенил-1,3-оксазола (РРО) и 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2) бензола (РОРОР) в смешанных растворителях вода-этанол и вода-ацетон. В качестве растворителей выбраны смеси диполярного апротонного (ацетон) и протолитического (этанол) растворителей с водой. Целью исследования является выявление закономерностей влияния природы и состава растворителей на растворимость РРО и РОРОР в изученных системах смешанных растворителей.

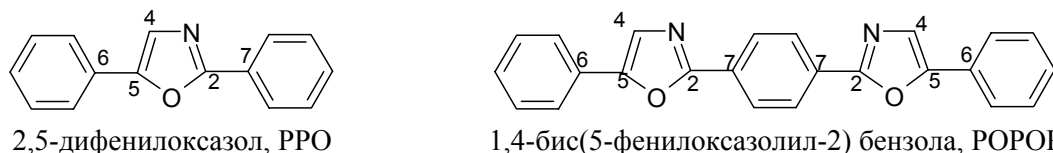


Рис. 1. Формулы исследованных соединений

* Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина

** НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины

Экспериментальная часть

Этиловый спирт ректификат “экстра” после предварительной перегонки кипятили с металлическим кальцием в течение 48 часов. Затем спирт перегоняли, отбирая фракцию, кипящую при температуре 78-78.5 °С. Ацетон очищали по стандартной методике [20]. Для приготовления водно-органических смесей использовали бидистиллированную воду, растворы готовили весовым методом. РРО, использованный в работе, был синтезирован и очищен в НИИ химии при ХНУ им. В.Н.Каразина, а РОРОР квалификации ХЧ был очищен перекристаллизацией из дихлорэтана.

Растворимость определялась методом изотермического насыщения. Насыщение растворов проводили в герметически закрытых пробирках, ёмкостью 5-10 мл в воздушном термостате при постоянном перемешивании. Точность термостатирования ± 0.05 К. Время насыщения составляло не менее 8-х часов. После насыщения раствор в пробирках отстаивался около одного часа. Для каждого состава растворителя проводилось по 4 независимых определения, в двух из них температура 25 °С достигалась при охлаждении, а в двух других – при нагревании предварительно выдержанной в термостате пробирки с растворителем и люминофором.

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн 295-360 нм (РРО) и 355-365 нм (РОРОР). Стандартные растворы с известным значением концентрации РРО или РОРОР готовили из одного концентрированного раствора РРО (РОРОР) в чистых этаноле и ацетоне. Растворимость рассчитывали с учётом разбавления исследуемого раствора по отношению оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов люминофора. В случае изучения растворимости в смесях, вода-ацетон, из-за сильного поглощения ацетона в исследуемой области спектра, насыщение производилось в водно-ацетоновых растворах, а дальнейшее разбавление и измерение спектров поглощения – в водно-этанольном растворе.

Относительная погрешность использованного нами метода определения растворимости складывается из: 1) приборной (точность регистрации спектра 0.005 единиц оптической плотности); 2) погрешности приготовления раствора с известной концентрацией; 3) погрешности разбавления насыщенного раствора. Суммарная погрешность определения растворимости в системе вода – этанол и вода-ацетон не превышала 5%.

Из-за достаточно большой растворимости РРО в растворителях с высоким содержанием ацетона и этанола, дополнительно к вышеописанному методу было проведено гравиметрическое определение растворимости РРО при мольной доле органического растворителя более 0.5. При этом известное количество насыщенного раствора переносили в заранее взвешенный бюкс и испаряли растворитель при $t = 45$ °С до постоянной массы. Результаты определения растворимости, полученные гравиметрическим методом, в пределах погрешности совпадают с величинами, полученными спектрофотометрическим методом.

Исследование состава твердой фазы, которая находится в равновесии с насыщенными растворами люминофоров, проведено методом термогравиметрии. Оно показало, что в исследуемых системах кристаллосольваты не образуются.

Результаты и их обсуждение

Химический потенциал растворенного вещества в растворе определяется уравнением

$$\mu = \mu^o + RT \ln a = \mu^o + RT \ln(\gamma x), \quad (1)$$

где μ^o – стандартный химический потенциал, x – мольная доля растворенного вещества, γ – концентрационный коэффициент активности. В достаточно разбавленных растворах взаимодействия между молекулами растворенного вещества отсутствуют, и его концентрационный коэффициент активности равен единице. Так как химические потенциалы растворенного вещества в насыщенных растворах в двух растворителях a и b равны, то можно записать

$$\mu_a = \mu_b \text{ и } \mu_a^o + RT \ln S_a = \mu_b^o + RT \ln S_b, \quad (2)$$

где S_a и S_b – концентрации насыщенных растворов вещества в растворителях a и b .

Очевидно, что данные соотношения справедливы только при небольшой растворимости и постоянстве состава твердой фазы. Изменение химического потенциала растворенного веществ-

ва, при переходе от стандартного состояния в растворителе a к стандартному состоянию в растворителе b , соответствует изменению энергии сольватации вещества в растворе [21].

$$\mu_b^o - \mu_a^o = \Delta G_{solv,b}^o - \Delta G_{solv,a}^o = RT \ln \frac{S_a}{S_b}, \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что логарифм растворимости является линейной функцией энергии сольватации растворенного вещества:

$$\ln S = a + k \cdot \Delta G_{solv}, \quad (4)$$

где a и k – коэффициенты пропорциональности.

Величина энергии сольватации, входящая в уравнение (4), является суммой нескольких составляющих, и при рассмотрении большинства процессов в растворах может быть представлена уравнением [22, 23]

$$\Delta G_{solv} \approx \Delta G_{el} + \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp}. \quad (5)$$

где ΔG_{el} – электростатическая составляющая взаимодействия растворенного вещества с растворителем; ΔG_{cav} – энергия образования полости в растворителе для размещения в ней молекулы растворенного вещества; ΔG_{disp} – энергия дисперсионного взаимодействия.

Расчет энергии сольватации по точным уравнениям является весьма сложной задачей, а его результаты не всегда согласуются с экспериментальными данными. Поэтому для описания влияния растворителя на физико-химические процессы широкое применение нашли различные эмпирические параметры полярности, которые являются мерой сольватирующей способности растворителей. В соответствии с принципом линейности свободных энергий, энергия сольватации растворенного вещества может быть представлена как сумма произведений значений этих параметров на некоторые коэффициенты пропорциональности, показывающие вклад данного свойства. Наиболее часто используемыми для этих целей являются уравнения Камлета–Тафта [11, 24, 25] и Коппеля–Пальма [26]. Согласно первому из них, логарифм растворимости (S) может быть представлен как сумма произведений параметров полярности растворителя и растворяемого вещества

$$\ln S = \ln S_o + A_1 \pi_1^* \pi_2^* + A_2 (\delta_H^2)_1 V_2 + A_3 B_1 E_2 + A_4 E_1 B_2, \quad (6)$$

где S_o – растворимость исследуемого соединения в инертном растворителе; δ_H^2 – квадрат параметра растворимости Гильдебранда; V_2 – объем полости в растворителе, которую занимает молекула растворенного вещества; π^* – параметр полярности Камлета–Тафта, B и E – параметры, характеризующие нуклеофильность и электрофильность веществ; индекс "1" указывает на свойство растворителя, "2" – растворенного вещества; $A_1 \dots A_5$ – коэффициенты корреляции.

Для описания процесса растворения нескольких веществ в одном растворителе уравнение (6) используется в виде:

$$\ln S = \ln S_o + A'_1 \pi_2^* + A'_2 V_2 + A'_3 E_2 + A'_4 B_2. \quad (7)$$

При описании процесса растворения одного вещества в нескольких растворителях уравнение Камлета–Тафта приобретает вид:

$$\ln S = \ln S_o + A''_1 \pi_1^* + A''_2 \delta_H^2 + A''_3 B_1 + A''_4 E_1. \quad (8)$$

Если с этой же целью используется уравнение Коппеля–Пальма, то в нем вместо параметра полярности π^* используют функции от диэлектрической проницаемости и показателя преломления растворителя [12]:

$$\ln S = \ln S_o + A'_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A'_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + A'_3 \delta_H^2 + A'_4 B_1 + A'_5 E_1, \quad (9)$$

где n и ε – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя, соответственно.

Уравнения (7)-(9) в ряде частных случаев достаточно хорошо описывают зависимость растворимости различных веществ, а анализ величин вкладов параметров полярности растворителя, позволяет делать выводы о процессах, протекающих в растворе [11-16, 27-29].

Концентрации насыщенных растворов РРО и РОРОР (в шкале мольных долей) в системах вода-этанол и вода-ацетон при 298.15 К приведены в таблице 1. Там же приведены энергии Гиббса растворения (ΔG_S), а также оценочные значения энергии Гиббса образования полости в растворителе (ΔG_{cav}^{\min} – минимальное значение этой величины, ΔG_{cav}^{\max} – ее максимальное значение); величины ΔG_S и ΔG_{cav} выражены в кДж/моль.

Энергия Гиббса растворения рассчитана по уравнению

$$\Delta G_S = -RT \ln x, \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Энергия образования полости в растворителе рассчитана на основании соотношения

$$\Delta G_{cav} = 4\pi N_A R_{cav}^2 \sigma, \quad (11)$$

где σ – поверхностное натяжение растворителя, R_{cav} – радиус полости в растворителе.

Авторы работы [22] при расчетах по уравнению (11) в качестве радиуса частицы растворенного вещества рекомендуют использовать величину

$$R_{cav} = fR_w, \quad (12)$$

где R_w – ван дер Ваальсов радиус молекулы растворенного вещества; f – коэффициент пропорциональности, равный 1.20-1.25 для нейтральных частиц и 1.10-1.15 – для заряженных (ионов, цвиттерионов, ионных пар).

Обоснованием уравнения (12) является тот факт, что площадь поверхности растворенной частицы, доступная для контакта с молекулами растворителя, отличается от реальной площади поверхности молекулы, а объем, заключенный внутри фигуры, образованной этой поверхностью, всегда превышает объем молекулы растворенного вещества. Величина ΔG_{cav}^{\min} рассчитана по уравнению (11) с использованием $f = 1$, а ΔG_{cav}^{\max} – при $f = 1.2$.

При расчете ван дер Ваальсового радиуса молекул РРО и РОРОР использовали инкременты объемов атомов, взятые из статьи [30]. Для атомов водорода в фенильной группе атомов С–Н использовали значения $\delta V = 2.6 \text{ \AA}^3$, для этих же атомов углерода $\delta V = 10.8 \text{ \AA}^3$, для атомов типа С6, С7 (рис.1) $\delta V = 8.1 \text{ \AA}^3$. Объем фенильного радикала, вычисленный таким методом, составляет 75.1 \AA^3 . Для атома кислорода оксазольного кольца $\delta V = 4.8 \text{ \AA}^3$, для атома азота $\delta V = 6.5 \text{ \AA}^3$, для атома С4 $\delta V = 12.2 \text{ \AA}^3$, для атома Н, соединенного с атомом С4 $\delta V = 2.6 \text{ \AA}^3$. Для инкрементов объема атомов С5 и С2 был проведен собственный расчет. Для этого были рассчитаны длины связей этих атомов в молекуле РРО с использованием ван дер Ваальсовых радиусов, определенных Полингом [31-35]. Получены результаты: для атома С5 $\delta V = 12.45 \text{ \AA}^3$, для атома С2 $\delta V = 15.86 \text{ \AA}^3$. Суммарный объем молекул РРО и РОРОР составил 204.61 \AA^3 и 328.82 \AA^3 , а ван дер Ваальсов радиус – 3.66 \AA и 4.28 \AA , соответственно.

Сравнение величин ΔG_S , ΔG_{cav}^{\min} и ΔG_{cav}^{\max} показывает, что все величины имеют один и тот же порядок, причем значение ΔG_S ближе к ΔG_{cav}^{\min} , чем к ΔG_{cav}^{\max} . Следует отметить, что для каждого люминофора различие между ΔG_S и ΔG_{cav} при растворении в воде гораздо больше, чем для всех смешанных растворителей.

При проведении корреляционного анализа в качестве независимых свойств растворителей, определяющих растворимость, были взяты параметр растворимости Гильдебранда, нормализованный параметр Райхардта, а также функции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Параметры нуклеофильности растворителя в корреляционные уравнения не включались, так как РРО и РОРОР не являются акцепторами электронной пары при образовании межмолекулярных связей с молекулами растворителя.

Таблица 1. Концентрация (мольная доля) РРО и РОРОР в насыщенных растворах, энергии Гиббса растворения и энергии образования полости в системах вода-этанол и вода-ацетон при 298.15 К.

Мольная доля органического растворителя	Вода-этанол				Вода-ацетон			
	x	ΔG_S	ΔG_{cav}^{min}	ΔG_{cav}^{max}	x	ΔG_S	ΔG_{cav}^{min}	ΔG_{cav}^{max}
РРО								
0.0	$1.41 \cdot 10^{-7}$	39.1	72.78	104.8	$1.41 \cdot 10^{-7}$	39.1	72.78	104.8
0.1	$6.43 \cdot 10^{-6}$	29.63	37.93	54.6	$8.7 \cdot 10^{-5}$	23.18	39.25	57.2
0.2	$8.15 \cdot 10^{-5}$	23.34	31.08	44.8	$1.1 \cdot 10^{-3}$	16.89	33.88	49.4
0.3	$4.11 \cdot 10^{-4}$	19.33	28.03	40.4	$2.05 \cdot 10^{-2}$	9.64	30.72	44.7
0.4	$3.3 \cdot 10^{-3}$	14.16	26.30	37.9	$2.65 \cdot 10^{-2}$	9.00	28.46	41.5
0.5	$6.43 \cdot 10^{-3}$	12.51	25.17	36.2	$5.55 \cdot 10^{-2}$	7.17	26.73	38.9
0.6	$1.04 \cdot 10^{-2}$	11.32	24.38	35.1	$9.15 \cdot 10^{-2}$	5.93	25.30	36.9
0.7	$1.97 \cdot 10^{-2}$	9.74	23.79	34.3	$1.75 \cdot 10^{-1}$	4.32	24.10	35.1
0.8	$2.27 \cdot 10^{-2}$	8.89	23.34	33.6	$2.3 \cdot 10^{-1}$	3.64	23.90	34.8
0.9	$3.4 \cdot 10^{-2}$	8.38	22.97	33.1	$2.5 \cdot 10^{-1}$	3.44	23.72	34.6
1.0	$4.0 \cdot 10^{-2}$	7.98	22.20	32.0	$2.9 \cdot 10^{-1}$	3.07	23.01	33.5
РОРОР								
0.0	$7.3 \cdot 10^{-10}$	52.15	99.60	119.52	$7.3 \cdot 10^{-10}$	52.15	99.60	119.52
0.1	$1.9 \cdot 10^{-9}$	49.78	51.91	62.29	$6.31 \cdot 10^{-9}$	46.81	53.71	64.45
0.2	$3.32 \cdot 10^{-8}$	42.69	42.53	51.04	$2.22 \cdot 10^{-7}$	37.98	46.36	55.63
0.3	$2.7 \cdot 10^{-7}$	37.49	38.35	46.03	$1.56 \cdot 10^{-6}$	33.15	42.03	50.44
0.4	$1.06 \cdot 10^{-6}$	34.10	35.98	43.18	$6.55 \cdot 10^{-6}$	29.59	38.95	46.74
0.5	$2.11 \cdot 10^{-6}$	32.40	34.44	41.33	$1.51 \cdot 10^{-6}$	27.52	36.58	43.89
0.6	$3.48 \cdot 10^{-6}$	31.16	33.36	40.03	$2.96 \cdot 10^{-5}$	25.85	34.62	41.55
0.7	$5.01 \cdot 10^{-6}$	30.25	32.56	39.07	$4.31 \cdot 10^{-5}$	24.92	32.97	39.57
0.8	$6.77 \cdot 10^{-6}$	29.51	31.93	38.32	$6.76 \cdot 10^{-5}$	23.80	32.71	39.25
0.9	$7.5 \cdot 10^{-6}$	29.25	31.43	37.72	$9.33 \cdot 10^{-5}$	23.00	32.46	38.95
1.0	$8.43 \cdot 10^{-6}$	28.96	30.38	36.45	$1.3 \cdot 10^{-4}$	22.18	31.49	37.79

Значения плотности смешанных растворителей рассчитаны по данным справочника [36], поверхностного натяжения – по данным [37].

Для расчета величин параметра Гильдебранда в смешанных растворителях использовалось корреляционное уравнение [1]:

$$\lg \delta_H = a + b \lg \sigma + c \lg V, \quad (13)$$

где a , b и c – коэффициенты корреляции, σ и V – поверхностное натяжение и молярный объем растворителя, соответственно.

Коэффициенты уравнения (13) были определены по МНК с использованием литературных данных по δ_H для воды, ацетона и восьми линейных представителей одноатомных спиртов [38]. Величины коэффициентов составляют: $a = 1.597 \pm 0.057$, $b = 0.236 \pm 0.003$, $c = -0.281 \pm 0.010$. Полученное уравнение дает величины δ_H в $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ при подстановке в него величин поверхностного натяжения, выраженного в $\text{мДж}/\text{м}^2$ и молярного объема в $\text{см}^3/\text{моль}$.

Значения диэлектрической проницаемости рассчитаны по данным справочника [39], показателя преломления – по данным [36, 40]. Величины нормализованного параметра Райхарда E_T^N взяты из работы [41].

Свойства смешанных растворителей, использованные в нижеприведенных расчетах, даны в таблице 2.

Для выявления параметров полярности растворителя, определяющих зависимость растворимости РРО и РОРОР от состава смешанного растворителя был проведен анализ зависимости энергии Гиббса растворения от параметров растворителя по уравнениям (14)-(18):

$$\Delta G_S = \Delta G_{S_o} + A_1 \delta_H^2, \quad (14)$$

$$\Delta G_S = \Delta G_{S_o} + A_2 E_T^N, \quad (15)$$

$$\Delta G_S = \Delta G_{S_o} + A_1 \delta_H^2 + A_2 E_T^N, \quad (16)$$

$$\Delta G_S = \Delta G_{S_o} + A_1 \delta_H^2 + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (17)$$

$$\Delta G_S = \Delta G_{S_o} + A_1 \delta_H^2 + A_2 E_T^N + A_3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_4 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}. \quad (18)$$

Таблица 2. Физико-химические параметры смесей вода-этанол и вода-ацетон при $T = 298.15$ К.

Мольная доля органического растворителя	Вода-этанол				Вода-ацетон			
	δ_H^2 , Дж/см ³	E_T^N	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$	δ_H^2 , Дж/см ³	E_T^N	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$	$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$
0.0	2299.61	1.00	0.206	0.49	2299.61	1.00	0.206	0.49
0.1	1527.20	0.87	0.214	0.49	1466.9	0.82	0.215	0.49
0.2	1270.64	0.78	0.219	0.49	1218.0	0.74	0.220	0.49
0.3	1116.57	0.74	0.221	0.48	1049.8	0.71	0.222	0.48
0.4	1007.26	0.73	0.222	0.48	930.3	0.68	0.222	0.48
0.5	923.56	0.71	0.222	0.48	835.2	0.65	0.222	0.48
0.6	856.71	0.70	0.222	0.48	756.3	0.62	0.222	0.48
0.7	801.87	0.69	0.222	0.48	697.0	0.59	0.222	0.47
0.8	756.14	0.67	0.222	0.47	645.2	0.53	0.220	0.47
0.9	717.65	0.66	0.221	0.47	600.3	0.45	0.219	0.47
1.0	676.88	0.66	0.220	0.47	488.4	0.36	0.218	0.47

Таблица 3. Результаты обработки данных по растворимости РРО и РОРОР по корреляционным уравнениям (14)-(18)*

№ уравнения	Система	ΔG_{So}	$A_1 \cdot 10^2$	A_2	A_3	A_4	R
(14)	РРО, ac	-9.9 ± 1.03	2.14 ± 0.09				0.9832
	РРО, et	-5.9 ± 1.6	2.08 ± 0.14				0.9628
	РРО, et+ac	-8.3 ± 1.3	2.15 ± 0.11				0.9482
	РОРОР, ac	14 ± 2	1.7 ± 0.2				0.8990
	РОРОР, et	18 ± 2	1.67 ± 0.19				0.8922
	РОРОР, et+ac	15 ± 2	1.8 ± 0.14				0.8920
	РОРОР+РРО, ac	2 ± 5	1.9 ± 0.5				0.4666
	РОРОР+РРО, et	9 ± 6	1.5 ± 0.5				0.3226
	РОРОР+РРО, ac+et	3 ± 4	2.0 ± 0.3				0.4573
(15)	РРО, ac	-26 ± 6		57 ± 9			0.8106
	РРО, et	-55 ± 4		96 ± 6			0.9688
	РОРОР, ac	-1.2 ± 4.8		50 ± 7			0.8445
	РОРОР, et	-226		78 ± 7			0.9221
(16)	РРО, ac	-5 ± 2	2.6 ± 0.2	-15 ± 6			0.9902
	РРО, et	-44 ± 29	0.5 ± 1.3	75 ± 57			0.9693
	РОРОР, ac	9 ± 6	1.3 ± 0.6	14 ± 7.17			0.9065
	РОРОР, et	-60 ± 36	-1.7 ± 1.6	153 ± 71			0.9318
(17)	РРО, ac	16 ± 21	1.3 ± 0.14		-625 ± 95	249 ± 56	0.9977
	РРО, et	-91 ± 80	1.5 ± 0.6		-239 ± 433	301 ± 157	0.9769
	РРО, et+ac	-49 ± 62	1.8 ± 0.4		-184 ± 285	177 ± 147	0.952
	РОРОР, ac	-174 ± 85	0.9 ± 0.6		-231 ± 390	515 ± 228	0.9466
	РОРОР, et	-69 ± 105	0.4 ± 0.8		-634 ± 567	499 ± 205	0.9425
	РОРОР, et+ac	-145 ± 70	1.4 ± 0.5		-9 ± 321	347 ± 165	0.9203
	РОРОР+РРО, ac	-79 ± 257	1.1 ± 1.7		-428 ± 1175	383 ± 687	0.4756
	РОРОР+РРО, et	-154 ± 335	0.3 ± 2.5		-445 ± 1807	571 ± 654	0.3545
	РОРОР+РРО, ac+et	-98 ± 186	1.6 ± 1.2		90 ± 850	261 ± 439	0.4631
(18)	РРО, ac	26 ± 44	1.2 ± 0.5	3 ± 9	-682 ± 226	252 ± 60	0.9977
	РРО, et	-113 ± 108	1.0 ± 1.3	30 ± 89	-79 ± 659	237 ± 252	0.9773
	РОРОР, ac	-121 ± 180	0.9 ± 0.6	13 ± 38	-508 ± 918	528 ± 247	0.9476
	РОРОР, et	-140 ± 135	-0.9 ± 1.7	96 ± 111	-126 ± 822	296 ± 314	0.9490

* РРО – данные по растворимости РРО; РОРОР – данные по растворимости РОРОР; РРО+РОРОР – данные по растворимости двух люминофоров; et – растворимость в системе смешанных растворителей вода-этанол; ac – в системе вода-ацетон; ac+et – объединенные данные по растворимости в системах вода-этанол и вода-ацетон.

В уравнениях (14)-(18) 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 $A_4 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ учитывают универсальные

взаимодействия растворителя с растворенным веществом; свободный член ΔG_{S_0} определяется всеми другими видами взаимодействий, не учитываемыми вышеперечисленными слагаемыми, а также энергией кристаллической решетки растворяемого вещества. Результаты расчетов по этим корреляционным уравнениям представлены в таблице 3.

При проведении многопараметрического корреляционного анализа важным моментом является физический смысл получаемых коэффициентов корреляции. Так, на основании представлений об образовании полости в растворе, растворимость веществ в серии растворителей (или перенос из одного растворителя в другой) должна снижаться с ростом плотности энергии когезии, поэтому в любых зависимостях ΔG_S от δ_H^2 коэффициент A_1 должен быть положительным [12]. В то же время, коэффициент A_2 должен быть отрицательным для растворения веществ, не являющихся акцепторами электронных пар, так как увеличение сольватирующей способности растворителя, происходящее при возрастании величины его E_T^N , должно приводить к лучшей растворимости вещества. Коэффициенты A_3 и A_4 могут иметь любой знак.

Проведем анализ коэффициентов уравнений (14)-(18) для отдельных систем.

1. Растворимость РРО.

1а. Система вода-этанол.

Так как в уравнениях (15), (16) и (18) коэффициент $A_2 > 0$, то вышеуказанным требованиям к знаку коэффициентов они не отвечают. Поэтому для рассмотрения остается всего лишь два корреляционных уравнения (14) и (17). Уравнение (17) в принципе можно считать аналогом уравнения (14), так как коэффициенты A_1 в уравнениях (14) и (17) отличаются несущественно, а коэффициент A_3 имеет доверительный интервал, превосходящий саму величину, что делает его статистически незначимым и можно говорить, что параметры $f(n)$ и $f(\varepsilon)$ не оказывают значительного влияния на растворимость. Таким образом, в системе вода-этанол для описания растворимости наиболее обоснованным является уравнение (14) и можно считать, что растворимость РРО в данной системе растворителей определяется величиной энергии образования полости в растворителе.

1б. Система вода-ацетон.

В уравнениях (15) и (18) коэффициент $A_2 > 0$, что лишает эти уравнения физического смысла по отмеченным выше причинам. В рассмотренной системе пригодными к использованию являются уравнения (14), (16) и (17). Однако в уравнении (17) $R=0.99765$, что больше, чем в уравнениях (14) и (16) (0.98323 и 0.99023 соответственно), следовательно, с этой точки зрения, уравнение (17) является более приемлемым для описания растворимости РРО в системе вода-ацетон, чем (14) и (16). С другой стороны, уравнение (14) имеет меньшее число параметров и их доверительные интервалы невелики по сравнению с их значениями. Поэтому предпочтение следует отдать все-таки уравнению (14).

1в. Системы вода-этанол и вода-ацетон.

Для совместной обработки данных по энергиям Гиббса растворения РРО в растворителях вода-ацетон и вода-этанол были использованы уравнения (14) и (17), которые хорошо описывают экспериментальные данные для каждой из систем смешанных растворителей. При обработке данных по уравнению (17) полученные коэффициенты ΔG_{S_0} и A_3 имеют доверительные интервалы, превосходящие саму величину. Коэффициенты уравнения (14) для этих данных имеют удовлетворительные доверительные интервалы, однако, в сравнении с данными для отдельных систем смешанных растворителей, корреляция несколько ухудшается: коэффициент корреляции снижается от 0.98323 и 0.96276 до 0.94815, что говорит о несколько разном характере влияния свойств растворителей разного типа на сольватацию РРО.

2. Растворимость РОРОР.

2а. Система вода-этанол.

Так как в уравнениях (15), (16) и (18) коэффициент $A_2 > 0$, а в уравнениях (16) и (18) коэффициент $A_1 < 0$, то вышеуказанным требованиям к значениям коэффициентов они не отвечают. Поэтому дальнейшее рассмотрение проводим только для уравнений (14) и (17). В уравнении (17) $R = 0.94254$, что больше, чем в уравнении (14), для которого $R = 0.89223$. Следовательно уравнение (17) более приемлемо для описания растворимости РРО в этой системе растворителей. Причем, если исключить из рассмотрения чистую воду, то коэффициент его корреляции заметно повышается ($R = 0.99623$)

2б. Система вода-ацетон.

В этой системе смешанных растворителей, также как и в предыдущей, в уравнениях (15), (16) и (18) коэффициент $A_2 > 0$. Поэтому для рассмотрения остаются корреляционные уравнения (14) и (17). Из этих двух уравнений предпочтение следует отдать уравнению (14), так как коэффициент A_3 в уравнении (17) имеет доверительный интервал, превосходящий саму величину. Причем если исключить из рассмотрения чистую воду, то коэффициент корреляции уравнения (14) заметно повышается ($R = 0.99706$).

2в. Системы вода-этанол и вода-ацетон.

При совместной обработке данных по растворимости РОРОР в растворителях вода-ацетон и вода-этанол были использованы уравнения (14) и (17). В результатах расчетов по уравнению (17) доверительные интервалы коэффициентов незначительно отличаются от самих коэффициентов, а для A_3 даже превосходит его. При расчетах по уравнению (14) коэффициент корреляции R снижается от 0.89223 и 0.93377 в системах вода-этанол и вода-ацетон до 0.89195, однако значения доверительных интервалов коэффициентов остаются удовлетворительными. Таким образом и здесь уравнение (14) является наилучшим среди уравнений (14)-(18) для описания растворимости.

3. Объединенные данные по растворимости РРО и РОРОР в системах вода-этанол и вода-ацетон.

Для этих данных анализ проводился только по уравнениям (14) и (17), которые удовлетворительно описывают зависимость растворимости люминофоров в вышеотмеченных частных случаях. При совместной обработке данных по энергиям Гиббса растворения РРО и РОРОР по уравнению (14) корреляция разрушается $R = 0.4666$ в системе вода-ацетон, $R = 0.3226$ в системе вода-этанол, $R = 0.45726$ в двух системах смешанных растворителей. При обработке данных по растворению РРО и РОРОР по уравнению (17) значения коэффициента корреляции также неудовлетворительны: $R = 0.4756$ (вода-ацетон), $R = 0.3545$ (вода-этанол) и $R = 0.4631$ (две системы растворителей). Следовательно, ни одно из рассмотренных нами уравнений не пригодно для описания совместных данных по растворимости РРО и РОРОР.

Подводя итог, можно сказать, что во всех исследованных системах зависимость растворимости РРО и РОРОР от состава смешанного растворителя хорошо описывается уравнениями (14) и (17), 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. Этот вывод подтверждается практически линейными графиками, приведенными на рисунках 2 и 3, где показаны зависимости ΔG_S люминофоров от δ_H^2 и ΔG_{cav}^{max} . Значительное отклонение точек, соответствующих растворению в воде, от линейной зависимости на рис. 2 и 3, по нашему мнению, связано с избирательной сольватацией молекул люминофоров органическим компонентом смешанного растворителя.

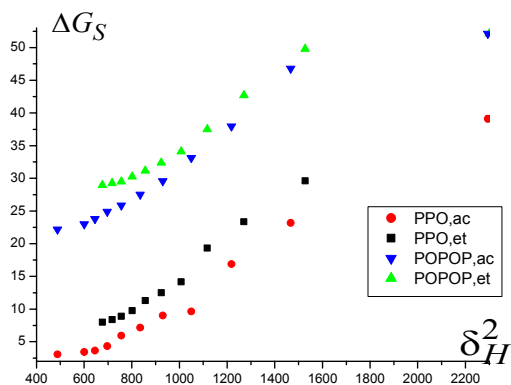


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса растворения PPO и POPOP от квадрата параметра растворимости Гильдебранда

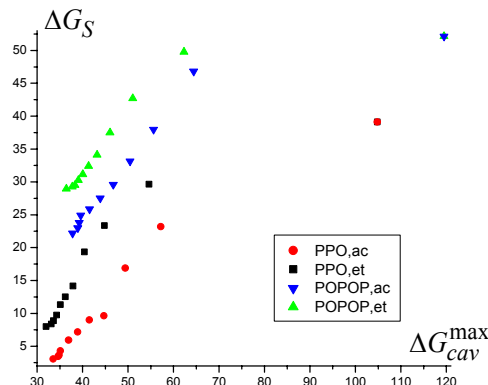


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса растворения PPO и POPOP от энергии образования полости в растворителе

ЛИТЕРАТУРА

1. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия. 1973. 376 с.
2. Pierotti R.A. Chem. Rev. 1976. Vol.76. No.6. P.717-726.
3. Mitchell B.E., Jurs P.C. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1998. Vol.38. No.3. P.489-496.
4. Klopman G., Hao Zhu. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001. Vol.41. No.2. P.439-445.
5. Peterson D.L., Yalkovsky S.H. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001. Vol.41. No.6. P.1531-1534.
6. Lazzaroni M.J., Bush D., Eckert Ch.A., Frank T.C., Gupta S., Olson J.D. Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44, No.11, P.4075-4083.
7. Acree W.E., McCargar J.W. J. Mol. Liq. 1988. Vol.37. No.3-4. P.251-261.
8. Acree W.E., Tucker S.A., Cretella L.E. Thermochim. Acta. 1990. Vol.158. No.1. P.11-21.
9. Acree W.E. Thermochim. Acta. 1992. Vol.198. No.1. P.71-79.
10. Powell J.R., McHale M.E.R., Kauppila A.-S.M., Acree W.E., Flanders P.H., Varanasi V.G., Campbell S.W. Fluid Phase Equil. 1997. Vol.134. No.1-2. P.185-200.
11. 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.
12. 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.
13. Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem., 2002. Vol.31, No.4. P.293-303.
14. Charlton A.K., Daniels C.R., Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem. 2003. Vol.32, No.12. P.1087-1102.
15. Hoover K.R., Acree W.E., Abraham M.H. J. Sol. Chem. 2005. Vol.34. No.10. P.1121-1133.
16. Stovall D.M., Acree W.E., Abraham M.H. Fluid Phase Equil. 2005. Vol.232. P.113-121.
17. Pavlopoulos T.G., Hammond P.R. J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol.96. No.21. P.6568-6579.
18. Doroshenko A.O., Kirichenko A.V., Mitina V.G., Ponomaryov O.A. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1996. Vol.94. P.15-26.
19. Васильева И.А., Киселева Н.А., Нурмухаметов Р.Н., Чижикова З.А. Оптика и спектроскопия. 2006. Т.101. №2. С.239-246.
20. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители: физические свойства и методы очистки. / Под ред. А. Вайсбергера. М. 1958. 519 с.
21. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир. 1979. 712 с.
22. Tomasi J., Persico M. Chem. Rev. 1994. Vol.94. No.7. P.2027-2094.
23. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия. 1989. 256 с.
24. Kamlet M.J., Abboud J.L.M., Taft R.W. Progr. Phys. Org. Chem. 1981. Vol.13. P.485-630.

25. Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H., Tamm K. Chem. Rev. 2004. Vol.104. No.1. P.175-198.
26. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
27. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Журнал общей химии. 1986. Т.56. Вып.12. С.2657-2660.
28. Макитра Р.Г., Пириг Я.Н. Журнал общей химии. 1986. Т.56. Вып.3. С.657-665.
29. Макитра Р.Г., Медяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. Журнал неорганической химии. 2004. Т.49. №11. С.1918-1920.
30. Кузьмин В.С., Кацер С.Б. Известия АН СССР. Серия химическая. 1992. №4. С.922-931.
31. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. Успехи химии. 1989. Т.58. Вып.5. С.713-746.
32. Зефирюв Ю.В., Зоркий П.М. Успехи химии. 1995. Т.64. Вып.5. С.446-460.
33. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР. 1955. 558 с.
34. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука. 1971. 424 с.
35. Bondi A. J. Phys. Chem. 1964. Vol.68. No.3. P.441-451.
36. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново. 1988. 412 с.
37. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник / Под ред. А.А.Абрамзона. М. 1993. 270 с.
38. Marcus Y. J. Phys. Chem. B. 1997. Vol.101. No.42. P.8617-8623.
39. Ахадюв Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука. 1977. 400 с.
40. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия. 1974. 400 с.
41. Krygowski T.M., Wrona P.K., Zielkowska U., Reichardt Ch. Tetrahedron. 1985. Vol.41. No.20. P.4519-4527.

Поступила в редакцию 5 сентября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). O.N.Lukavenko, S.V.Eltsov, V.D.Panikarskaya. Solubility and solvation of 2,5-diphenyloxazole and 1,4-bis(5-phenyl-oxazolyl-2)benzene in water-ethanol and water-acetone solvent systems.

The solubility of luminophores 2,5-diphenyl-1,3-oxazole (PPO) and 1,4-bis(5-phenyl-oxazolyl-2)benzene (POPOP) have been determined in mixed water-acetone and water-ethanol ($0 \leq x_2 \leq 1$) solvent systems at 298.15 K. The multipleparameter correlation analysis of solubility dependence on solvent polarity parameters has been carried out. Equations that well describe dependence of luminophores solubilities on the parameters of solvent polarity have been found. Hildebrand solubility parameter or energy of cavity formation are found to be the principal parameters that determine the change in solubility at change of composition of solvent mixture.