

УДК 535.34+543.421/.422

А. Б. Крылов, канд. физ.-мат. наук, доц.; П. Г. Климович, студ.;
Н. Н. Крук, д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой (БГТУ, г. Минск)

МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОХРОМНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)- ПОРФИРИНА

Установление роли температуры в формировании электронных спектров поглощения и спектров люминесценции органических соединений представляет является одной из актуальных задач молекулярной спектроскопии. Конечной целью изучения термохромных эффектов является создание люминесцентных молекулярных термометров, оптических переключателей, управляемых тепловым воздействием, и температурных датчиков. Одна из групп термохромных явлений обусловлена смещением под влиянием температуры кислотно-основных равновесий в ядре либо на периферии тетрапиррольного макроцикла. Термохромные явления такого типа вызывают наибольший интерес, так как предоставляют возможность реализовать существенные спектральные изменения посредством относительно небольших температурных воздействий. В тоже время, используя термохромные соединения как молекулярные зонды, можно изучать особенности молекулярной структуры и физико-химических свойств сольватных оболочек молекул в растворах. В настоящем сообщении докладываются результаты спектрально-люминесцентного исследования температурной зависимости кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла водорастворимого 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина в температурном диапазоне 288 – 333 К. Определены константы основности в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях и предложены механизмы процессов, которые приводят к существованию температурной зависимости и изменению величины основности при фотовозбуждении молекулы порфирина.

В качестве объекта исследования выбрана тетранатриевая соль 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина (свободное основание обозначено далее как H_2TSP , а дважды протонированная форма – H_4TSP^{2+}). Соединение приобретено в фирме Aldrich и использовалось без дополнительной очистки. Все эксперименты выполнены в кварцевых кюветах 1×1 см производства фирмы Hellma, которые помещались в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра. Концентрация порфирина в растворах не превышала $3 \cdot 10^{-6}$ М и определялась спектрофотометрически с использованием известных ве-

личин коэффициентов экстинкции. При данных концентрациях молекулы порфирина в водном растворе находятся в мономерной форме, и агрегационные эффекты исключены. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуорометре СМ 2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ растворов, содержащих молекулы $\text{H}_2\text{ТСФП}$ и $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}$ в неизвестном соотношении, определяли относительным методом с использованием известных величин $\Phi_{\text{фл}}^0 = 0,058$ для $\text{H}_2\text{ТСФП}$ и $\Phi_{\text{фл}}^0 = 0,13$ для $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}$, использованных в качестве эталонных.

Протонирование молекулы $\text{H}_2\text{ТСФП}$ сопровождается одновременным присоединением двух протонов: спектральные изменения обусловлены равновесием между свободным основанием и дважды протонированной формой $\text{H}_2\text{ТСФП} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}$. При температуре 295 ± 2 К усредненное литературное значение константы основности в основном электронном состоянии $pK_a(S_0)$ равно 4,78 (использовано как реперное значение). Величина рН рабочего раствора равно 4,68. При данном значении рН доля молекул свободного основания $\text{H}_2\text{ТСФП}$ в основном электронном состоянии S_0 составляла 0,38. Долю молекул $\text{H}_2\text{ТСФП}$ рассчитывали на основании известных значений коэффициентов экстинкции в максимумах полосы S_0 для свободного основания (414 нм) и дважды протонированной формы (434 нм). При увеличении/уменьшении температуры раствора наблюдается увеличение/уменьшение доли молекул свободного основания $\text{H}_2\text{ТСФП}$ за счет уменьшения/увеличения доли молекул в дважды протонированной форме $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}$ (таблица 1).

Спектры флуоресценции растворов измеряли при возбуждении на длинах волн 424 и 570 нм, соответствующих изобестическим точкам в спектрах свободного основания $\text{H}_2\text{ТСФП}$ и дважды протонированной формы $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}$. Измеренные в двух случаях серии спектров обнаруживают одинаковую трансформацию при изменении температуры, поэтому для анализа была выбрана серия спектров с лучшим отношением сигнал/шум ($\lambda_{\text{возб}} = 424$ нм). Доли молекул свободного основания $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ и дважды протонированной формы

$$[\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}] = 1 - [\text{H}_2\text{ТСФП}]$$

в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии рассчитывали из балансного уравнения с использованием измеренных величин квантового выхода флуоресценции раствора $\Phi_{\text{фл}}$ при различных температурах:

$$\Phi_{\text{фл}} = [\text{H}_2\text{ТСФП}] \Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_2\text{ТСФП}) + (1 - [\text{H}_2\text{ТСФП}]) \Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}),$$

где $\Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_2\text{ТСФП})$ и $\Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+})$ – квантовые выходы флуоресценции соответствующих форм. Полученные значения приведены в таблице.

Таблица – Доля свободного основания 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина, квантовый выход флуоресценции и значения pK_a в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_0 состоянии в водном растворе при различных температурах

Т, К	[H ₂ ТСФП]		$\Phi_{\text{фл}}$	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$	ε
	S_0	S_1				
288	0,28	0,25	0,112	4,88	4,92	81,7
293	0,38	0,38	0,102	4,78	4,78	80,0
303	0,59	0,69	0,080	4,64	4,59	76,2
313	0,70	0,81	0,070	4,49	4,31	72,8
323	0,78	0,91	0,064	4,40	4,17	69,8
333	0,81	0,95	0,062	4,36	4,06	66,5

Примечание – Доля молекул в дважды протонированной форме [H₄ТСФП²⁺] не приводится, так как она однозначно связана с долей молекул свободного основания как $1 - [\text{H}_2\text{ТСФП}]$

Почти вдвое большее изменение величины $pK_a(S_1)$ по сравнению с таковой для $pK_a(S_0)$ в одном и том же температурном диапазоне, по нашему мнению, указывает на ощутимые отличия в сольватации основного S_0 и нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния. На основании значительного увеличения величины сдвига Стокса $\Delta\lambda_{\text{ст}}$ дважды протонированной формы H₄ТСФП²⁺ (702 см⁻¹) по сравнению со свободным основанием H₂ТСФП (220 см⁻¹) следует предположить наличие у нее существенной конформационной релаксации в S_1 состоянии. Увеличение доступности пиррольных протонов макроцикла для молекул воды благоприятствует большим изменениям кислотно-основного равновесия в возбужденном состоянии по сравнению с основным. Анализ данных показывает, что величины pK_a возрастают пропорционально увеличению диэлектрической проницаемости ε воды. Очевидно, что как для основного S_0 , так и для нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния усиление сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла при увеличении диэлектрической проницаемости воды препятствует диссоциации протонов и стабилизирует дважды протонированную форму H₄ТСФП²⁺. Уменьшение диэлектрической проницаемости воды с ростом температуры приводит к «разрыхлению» сольватной оболочки, которое благоприятствует диссоциации протонов и стабилизирует свободное основание H₂ТСФП.

Вместе с тем, макроскопические (объемные) характеристики воды в исследуемом температурном диапазоне изменяются монотонно и не могут объяснить такие резкие изменения при относительно неболь-

ших изменениях температуры раствора. Очевидно, причина заключается в специфических межмолекулярных взаимодействиях в сольватной оболочке растворенной молекулы. Известно, что в воде формируется разветвленная сеть водородных связей, структура которой в исследуемом температурном диапазоне, описывается сосуществованием двух форм воды – так называемых форм А и В. Форма А характеризуется разупорядоченными водородными связями (*англ.* de-structured hydrogen-bonded (DHB) water) и доминирует при высоких температурах: при 333 К доля f_A молекул воды в форме А равна 0,72. Понижение температуры приводит к уменьшению доли f_A молекул воды в форме А за счет увеличения доли f_B молекул воды в форме В, которая характеризуется структурированной сетью водородных связей тетраэдрического вида (*англ.* structured hydrogen-bonded (SHB) water): в диапазоне температур 273–293 К соотношение долей двух форм ~ 1 (при 293 К $f_A/f_B=0,53/0,47$, а при 273 К – $f_A/f_B=0,47/0,53$).

Мы полагаем, что наблюдаемые изменения кислотно-основных свойств в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях молекулы H_2TSP в зависимости от температуры отражают формирование различных по строению (и, как следствие, по свойствам, что проявляется в различных значениях энергии активации E_a депротонирования ядра макроцикла) сольватных оболочек молекулы порфирина. При более высоких температурах, когда в воде доминирует форма А, формируется «рыхлая» сольватная оболочка с относительно небольшой энергией сольватации, которая способна обеспечить эффективную сольватацию диссоциированного(ых) протона(ов) и пересольватацию порфиринового макроцикла после диссоциации протонов. В результате стабилизируется свободное основание порфирина H_2TSP . Понижение температуры приводит к возрастанию доли формы В в растворе, и, как следствие, значительная часть молекул порфирина сольватируется водой в форме В. Чтобы сольватировать протон(ы) после диссоциации требуются значительные энергетические затраты на перестройку «жесткой» структурированной сети водородных связей. Это делает депротонирование макроцикла невыгодным с термодинамической точки зрения и стабилизирует дважды протонированную форму H_4TSP^{2+} .