

ОСНОВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ 5,10,15,20-ТЕТРААРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ СИНГЛЕТНОМ S_1 СОСТОЯНИИ

Основные свойства тетрапиррольных макроциклов в основном электронном состоянии, спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики моно- и дважды протонированных форм интенсивно изучаются на протяжении нескольких последних десятилетий. Вместе с тем основные свойства тетрапиррольных соединений в возбужденных электронных состояниях к настоящему времени изучены фрагментарно, отсутствует четкое понимание механизмов, которые лежат в основе изменения кислотно-основных характеристик в возбужденных состояниях, не установлены закономерности зависимости констант основности от архитектуры периферического замещения, природы периферических заместителей и молекулярной структуры самого макрогетероцикла.

В работе методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучено влияние периферического замещения и природы гетероатомов в макрогетероцикле на основность водорастворимых 5,10,15,20-тетраарил-замещенных порфиринов в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии [1]. В качестве объектов исследования выбрали 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенил-порфирин, 5,10,15,20-тетра-4-триметиламинофенил-порфирин и 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирин. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых соединений регистрировали на спектрофлуорометре СМ 2203. Величины $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ и индексы Хилла n для кооперативности протонирования в основном S_0 и нижнем возбужденном S_1 синглетных состояниях определяли при анализе кривых титрования с помощью уравнения Хендерсона-Хассельбалха.

Установлено, что в возбужденном S_1 состоянии происходит изменение основности по сравнению с основным S_0 состоянием, которое определяется электронными эффектами периферических заместителей, причем, если заместители обладают только индуктивным эффектом, то изменение основности $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ очень мало, а если заместители обладают резонансным эффектом, то величина ΔpK_a изменяется существенно. Для соединений с электроноакцепторными заместителями основность в возбужденном S_1 состоянии уменьшается. Предложено, что уменьшение основности обусловлено различием в распределении электронной плотности в макроцикле в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Кооперативность протонирования в S_1 состоянии сохраняется. Замена пиррольного кольца тиофеновым приводит к изменению основных свойства макрогетероцикла, при этом снижается кооперативность протонирования в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Изменение основности ΔpK_a в нижнем возбужденном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием значительно больше, чем у порфирина с теми же периферическими заместителями, что обусловлено необходимостью значительной конформационной релаксации и соответствующих изменений в сольватной оболочке молекулы для присоединения протонов. С использованием предложенного ранее подхода [2], который основывается на цикле Фёрстера, изучены термодинамические характеристики протонирования макроцикла в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях и обнаружено значительное изменение энтропии активации $\Delta\Delta S^\ddagger$ протонирования в возбужденном S_1 состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шакель, А. Ю. Основность порфиринов в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии: роль периферического замещения и строения макроцикла / А. Ю. Шакель, А. Д. Мельник, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2024. – Т. 91, № 3. – принята к печати.
- 2 Крук, Н. Н. Изменение энтропии активации протонирования макроцикла свободного основания 21-СН₃-октаэтилпорфирина в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии / Н. Н. Крук // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2022. – № 2 (259). – С. 150 – 155.