

ности антиподов ни асимметрических центров, ни молекулярной жесткости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.dailytechinfo.org/news/5956-uchenye-sozdali-slozhnuyu-molekulu-struktura-kotoroy-predstavlyayet-soboy-troynuyu-lentu-mebiusa.html>

УДК 535.37+539.19+543.42.062

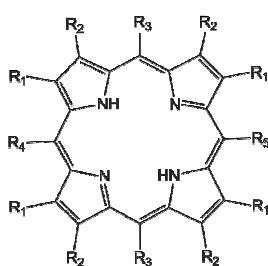
Студ. Е. С. Люлькович  
Науч. рук. зав. кафедрой Н. Н. Крук  
(кафедра физики, БГТУ)

### **ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И ЭНТАЛЬПИЙНО-ЭНТРОПИЙНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ ПРИ КООРДИНАЦИИ ИОНОВ ЦИНКА МОЛЕКУЛАМИ ПОРФИРИНОВ**

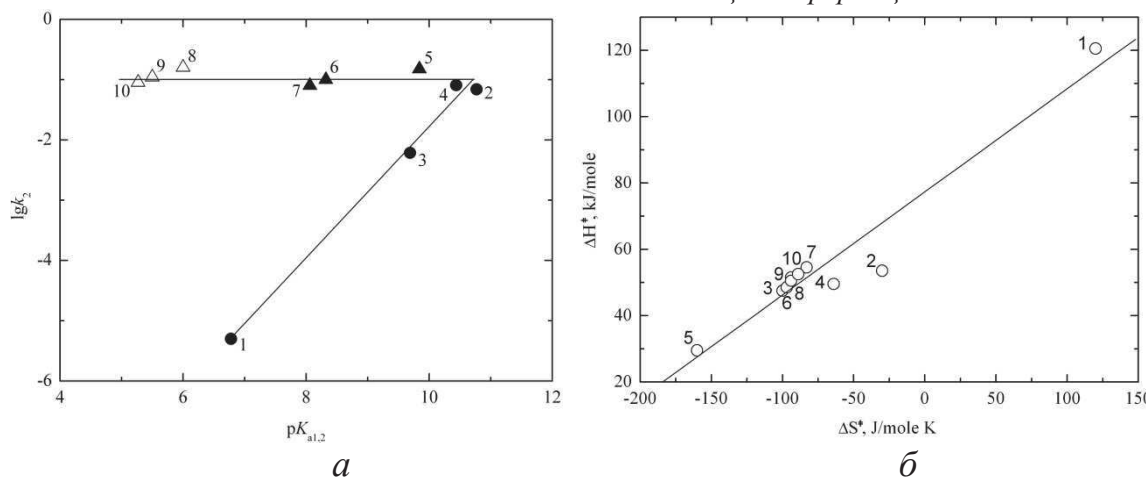
Разработка новых макрогетероциклических соединений с заданными оптическими свойствами и/или реакционной способностью является приоритетным направлением развития современной науки. Молекулярная структура тетрапиррольного макроцикла позволяет разрабатывать новые соединения посредством тонкой настройки их свойств за счет модификации периферийной части молекулы и варьирования природы координированного иона металла. В большинстве случаев электронные эффекты, возникающие при периферическом замещении  $\pi$ -сопряженной системы макроцикла, сопутствуют стерическим эффектам. Дифференциация этих двух вкладов требует подробного рассмотрения в каждом случае, чтобы правильно установить взаимосвязь молекулярной структуры и физико-химических свойств [1,2].

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны порфирины, которые различаются заместителями в *мезо*- и  $\beta$ -положениях (рисунок 1).

Порфирины являются амфотерными соединениями, то есть проявляют свойства как кислот, так и оснований. Это проявляется в способности к диссоциации протонов либо их присоединению из раствора. С диссоциацией протонов связана возможность формирования металлокомплексов порфиринов, в результате чего в ядре макроцикла размещается ион металла. Комплексообразование ионов металлов порфиринами происходит в переходном состоянии по одностадийному бимолекулярному механизму, предложенному Б.Д. Березиным [3].

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>1: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -Br; R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = -CF<sub>3</sub>2: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -Br; R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = -3: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -H; R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = -CF<sub>3</sub>4: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = -NO<sub>2</sub>5: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = -NO<sub>2</sub>; R<sub>4</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;R<sub>5</sub> = -H6: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = -NO<sub>2</sub>; R<sub>4</sub>= -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>7: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = R<sub>5</sub> = -NO<sub>2</sub>; R<sub>4</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*-NO<sub>2</sub>)8: R<sub>1</sub> = -CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub> = -NO<sub>2</sub>; R<sub>4</sub> =R<sub>5</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>9: R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = -CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> = -NO<sub>2</sub>; R<sub>4</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*-NO<sub>2</sub>);R<sub>5</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>10: R<sub>1</sub> = -CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub> = -NO<sub>2</sub>;R<sub>4</sub> = R<sub>5</sub> = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(*p*-NO<sub>2</sub>)**Рисунок 1 – Структура исследованных соединений**

Для анализа величины константы скорости комплексообразования как функции кислотности макроцикла построен график, представленный на рисунке 2, а. На графике можно выделить две ветви, первая из которых представляет собой наклонную прямую, обусловленную возрастанием величины константы скорости комплексообразования почти на четыре порядка при возрастании  $pK_{al,2}$  (порфирины 1-4). Другая ветвь графика представляет собой горизонтальную прямую благодаря практически неизменной величине константы скорости комплексообразования, в то время как кислотность макроциклического ядра охватывает диапазон более чем шести порядков величины (порфирины 2, 4-10). Очевидно, что константа скорости комплексообразования представляет собой неоднозначную зависимость (гистерезис) от величины  $pK_{al,2}$ , так как одному и тому же аргументу  $pK_a$  соответствуют два значения функции. Данное явление наблюдается нами впервые, и ранее в реакции комплексообразования ионов металлов с порфиринами не отмечалось.



**Рисунок 2 – а) константа скорости комплексообразования ионов  $Zn^{2+}$  по механизму [3] как функция величины  $pK_{a1,2}$ ; б) зависимость величины  $\Delta H^\ddagger$  от изменения энтропии  $\Delta S^\ddagger$**

На рисунке 2 б величина энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  построена как функция энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$ . Величина энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  использована вместо энергии активации  $E_a$ , поскольку при данной температуре  $T$  эти две величины однозначно связаны друг с другом простым соотношением:  $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ . Анализ зависимости показывает, что соотношение между энтальпией активации  $\Delta H^\ddagger$  и энтропией активации  $\Delta S^\ddagger$  линейное для всей совокупности десяти исследованных производных порфиринов. При уменьшении энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$  которая облегчает комплексообразование, энтропия системы в переходном состоянии уменьшается, увеличивая жесткость переходного состояния. Напротив, если происходит рост энтальпии активации  $\Delta H^\ddagger$ , приводящей к падению константы скорости комплексообразования, энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  обнаруживает тенденцию к возрастанию, т.е. беспорядок системы увеличивается. Это закономерности являются свидетельством энтальпийно-энтропийной компенсации, используемой в качестве основы для термодинамического анализа динамики белков, связывания лигандов с белками, реакции типа гость-хозяин в различных системах и в растворах [4-5].

Таким образом, впервые обнаружен гистерезис константы скорости комплексообразования ионов  $Zn^{2+}$  с молекулами свободных оснований порфиринов как функции кислотности макроциклического ядра  $pK_{a1,2}$  и предложена интерпретация данного явления на основании модели, подразумевающей инверсию скоростей процессов, определяющих шаги, которые лимитируют скорость комплексообразования. Наблюдаемая скорость комплексообразования отражает возрастающую скорость удаления протонов из ядра макроцикла в одном случае, и относи-

тельную инвариантность скорости связывания металла в другом. Показано, что перераспределение электронной плотности между периферическими заместителями и макроциклом посредством как резонансного, так и индуктивного эффектов является причиной наблюдаемых различий в величинах константы скорости комплексообразования иона металла. Впервые обнаружена энтальпийно-энтропийная компенсация при комплексообразовании иона металла с порфиринами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Porphyrin acidity and metal ion coordination revisited: electronic substitution effects / S. G. Pukhovskaya [et al.] // J. of Incl. Phenom. and Macrocycl. Chem. – 2017. – Vol. 89, № 3–4, – P. 325–332.

2 Acid-base equilibria and coordination chemistry of the 5,10,15,20-tetraalkyl-porphyrins: implications for metalloporphyrin synthesis / D.T. Nam [et al.] // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, – P. 26125–26131.

3 Березин, Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина / Б.Д. Березин. – Москва: Наука, 1978. – 280 с.

4 Dunitz, J. D. Win some, lose some: enthalpy-entropy compensation in weak intermolecular interactions / J. D. Dunitz // Chemistry & Biology. – 1995. – Vol. 2, № 11. – P. 709–712.

5 Dragan, A. I. Enthalpy-entropy compensation: the role of solvation / A. I. Dragan, C. M. Read, C. Crane-Robinson // Eur. Biophys. J. – 2017. – Vol. 46. – P. 301–308.

УДК 531.19; 538.911

Студ. Д.Е. Зубрицкий; студ. А.М. Абабурко  
Науч. рук.: проф. И.И. Наркевич; ст. преп. Е.В. Фарафонтова  
(кафедра физики, БГТУ)

### СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ДИМЕРОВ В СЛАБОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

**Введение.** Для описания структуры и равновесных термодинамических характеристик однородных коллоидных водных растворов в данной работе применяется двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], который базируется на одновременном использовании метода ББГКИ и метода условных распределений Ротта [2]. Этот статистический метод был разработан для конденсированных молекулярных систем с парным взаимодействием молекул друг с