

Н. Н. Крук, зав. кафедрой физики, д-р физ.-мат. наук;
И.В. Вершиловская, ассист., канд. биол. наук;
Д. В. Кленицкий, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск);
Е.С. Люлькович, инж. (РУП «Белмедпрепараты», г. Минск)

ЭНТАЛЬПИЙНО-ЭНТРОПИЙНАЯ КОМПЕНСАЦИЯ ПРИ СВЯЗЫВАНИ ИОНОВ ЦИНКА СО СВОБОДНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И ДВАЖДЫ ДЕПРОТОНИРОВАННЫМИ ФОРМАМИ ПОРФИРИНОВ

Молекулярные сенсоры на ионы металлов могут быть разработаны на основе использования реакции комплексообразования ионов металлов с тетрапиррольными макроциклами. При комплексообразовании повышается молекулярная симметрия (D_{4h} по сравнению с D_{2h} в случае свободных оснований), что сопровождается существенными изменениями с электронных спектров поглощения и спектров флуоресценции, которые могут быть использованы в качестве источников аналитических сигналов. Нами исследовано комплексообразование ионов цинка с десятью производными порфиринов.

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: одна из ветвей гистерезисной зависимости наблюдается, когда стадией, лимитирующей скорость комплексообразования, является отрыв протонов, а другая, – когда непосредственно связывание иона металла определяют общую скорость реакции комплексообразования.

Впервые обнаружена энтальпийно-энтропийная компенсация для комплексообразования иона металла с серией порфиринов различной структуры, а электронные эффекты периферических заместителей предложено рассматривать, как первопричину корреляции между величинами энтальпии ΔH^\ddagger и энтропии ΔS^\ddagger активации. 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.