

ляют систему уравнений Колмогорова и решают ее любым известным методом.

УДК 535.37+541.65+543.4

Студ. А.М. Сохибова
Науч. рук. зав. кафедрой Н.Н. Крук
(кафедра физики, БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛА ФЕРСТЕРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ОСНОВНОСТИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Цикл Фёрстера представляет собой непрямой метод исследования кислотно-основных равновесий в возбужденных состояниях путем совместного рассмотрения термодинамических и спектроскопических характеристик молекулярной системы. В основу метода положена зависимость энтальпии ΔH кислотно-основного равновесия от природы состояния, в котором это равновесие наблюдается.

Нами установлено, что величина и направление изменения ΔpK_{a3} и ΔpK_{a4} существенно зависят от архитектуры периферического замещения макроцикла. Был проведен анализ изменения основности для равновесия между свободным основанием и монопротонированной формой ΔpK_{a3} и равновесия между монопротонированной и дважды протонированной формами ΔpK_{a4} . Молекула порфина в нижнем возбужденном S_1 состоянии является более сильной кислотой, чем в основном: $\Delta pK_{a3} = -1,1$, а $\Delta pK_{a4} = -0,46$. Для 5,10,15,20-арилзамещенных производных обнаружен рост основности в S_1 состоянии с увеличением количества фенильных заместителей: величина ΔpK_{a3} линейно возрастает от $-0,39$ для 5,10,15,20-тетраметилпорфирина, до $1,1$ для 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина.

Изменения, по-видимому, обусловлены различиями в: а) конформационной подвижности макроцикла, и б) в величине двугранного угла между плоскостями арильных фрагментов и средней плоскостью макроцикла. В то же время величина ΔpK_{a4} для всех производных положительная и слабо зависит от архитектуры замещения.

В целом, величина изменения основности зависит от электронных и структурных факторов, обусловленных присоединением периферических заместителей.

Аддитивный характер эффектов периферического замещения позволяет направленно изменять кислотно-основные свойства порфиринов.