



**2-й Международный семинар по спектроскопии  
и фотохимии макрогетероциклических  
соединений 18–19 октября 2022 г.**

**Минск, БЕЛАРУСЬ**

**Использование цикла Ферстера для анализа кислотно-  
основных характеристик тетрапиррольных соединений в  
нижнем возбужденном  $S_1$  состоянии**

**А. М. Сохибова, Н.Н. Крук**

*УО "Белорусский государственный технологический университет", 220006, ул.  
Свердлова, 13а, Минск, Республика Беларусь; e-mail: anarhan.soxibova@bk.ru*

В докладе представлены результаты исследования кислотно-основных равновесий порфиринов с различной архитектурой периферического замещения в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состояниях с использованием цикла Ферстера и методов спектрофлуорометрического титрования. Направление и величина изменения  $pK_a$  при заселении нижнего возбужденного синглетного  $S_1$  состояния существенно зависят от электронных и структурных факторов [1]. Для соединений с последовательно изменяющейся молекулярной структурой изменение величины  $pK_a$  должны отражаться верно, но наличие конформационной релаксации при протонировании требует проверки применимости допущения равенства энтропии активации в основном и возбужденном состояниях.

Для 21- $CH_3$ ,23- $H$ -октаэтилпорфирина, который характеризуется минимальными структурными изменениями при образовании монопротонированной формы, экспериментально установлено, что величины  $pK_a$  в основном и возбужденном состояниях равны [2]. В тоже время оценка по циклу Ферстера  $\Delta pK_a = -1,8$ . Расхождение объяснено нарушением приближения равенства энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  и основном  $S_0$  состояниях. Установлено, что энтропия активации протонирования макроцикла  $\Delta S^\ddagger$  в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии уменьшается на  $49 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ , а энтальпия активации  $\Delta H^\ddagger$  соответственно уменьшается на  $14,4 \text{ кДж моль}^{-1}$ , что указывает на энтальпийно-энтропийную  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  компенсацию при протонировании ядра макроцикла.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)).

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Сохибова А. М., Крук Н. Н. Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 1 (2021) 25–30.
2. Крук Н. Н. Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2 (2022) 150–155.