

ОСНОВНОСТЬ ПОРФИРИНОВ В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ СИНГЛЕТНОМ S_1 -СОСТОЯНИИ: РОЛЬ ПЕРИФЕРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И СТРОЕНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛА

А. Ю. Шакель, А. Д. Мельник, Н. Н. Крук*

УДК 535.37+539.19

Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmikalai@yahoo.com

(Поступила 16 ноября 2023)

Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии изучено влияние периферического замещения и природы гетероатомов в макрогетероцикле на основность гидрофильных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии. Установлено, что у собственно порфиринов основность в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии уменьшается по сравнению с основным S_0 -состоянием, причем различие в константах основности pK_a зависит от характера электронной коммуникации между макроциклом и периферическими заместителями. В случае индуктивного эффекта заместителей различие констант основности pK_a невелико, в то время как мезомерные эффекты приводят к существенным различиям в величинах pK_a . Показано, что кооперативный характер протонирования, приводящий к практически одновременному присоединению двух протонов, сохраняется в обоих случаях. Установлено, что замена в макрогетероцикле пиррольного фрагмента тиофеновым приводит к снижению кооперативности как в основном S_0 , так и в нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Обнаружено, что в S_1 -состоянии константы основности, характеризующие присоединение второго и третьего протонов тиазамещенным порфирином, значительно различаются ($pK_{a2} - pK_{a3} = 2$), в то время как в основном состоянии они близки. Определено изменение энтропии активации $\Delta\Delta S^\ddagger$ протонирования порфиринов в нижнем возбужденном S_1 -состоянии по сравнению с основным S_0 -состоянием.

Ключевые слова: макрогетероциклы, кислотно-основное равновесие, флуоресценция, основность.

The influence of peripheral substitution and the nature of the macroheterocyclic heteroatoms on the basicity of hydrophilic 5,10,15,20-tetraarylporphyrins in the lowest excited singlet S_1 state has been studied using absorption and fluorescence spectroscopies. It has been established that in the proper porphyrins, the basicity of the lowest excited singlet S_1 state decreases compared to the ground S_0 state, and the difference in the basicity constants pK_a depends on the nature of electronic communication between the macrocycle and peripheral substituents. In case of the inductive effect of substituents, the difference in the basicity constants pK_a is small, while mesomeric effects lead to significant differences in pK_a values. It has been shown that the cooperative nature of protonation, leading to almost simultaneous addition of two protons, is preserved in both cases. It has been established that the replacement of the pyrrole fragment with the thiophene one in the macroheterocycle leads to a decrease in cooperativity both in the ground S_0 and in the lowest excited singlet S_1 states. It has been found that in S_1 state the basicity constants characterizing the addition of the second and the third protons by thia-substituted porphyrin differ significantly ($pK_{a2} - pK_{a3} = 2$), while in the ground state they are close. The activation entropy change $\Delta\Delta S^\ddagger$ upon protonation of porphyrins in the lowest excited S_1 state compared to that in the ground S_0 state has been determined.

Keywords: macroheterocycles, acid-base equilibria, fluorescence, basicity.

PORPHYRINS BASICITY IN THE LOWEST EXCITED SINGLET S_1 STATE: THE ROLE OF PERIPHERAL SUBSTITUTION AND MACROHETEROCYCLE STRUCTURE

A. Yu. Shakel, A. D. Melnik, M. M. Kruk* (Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmikalai@yahoo.com)

* Автор, с которым следует вести переписку.

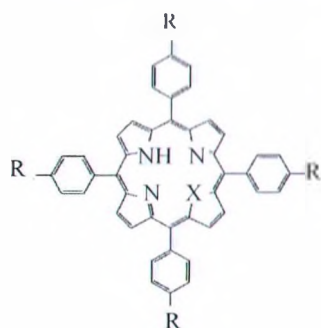
Введение. Макрогетероциклические молекулы, содержащие в своем составе азотсодержащие пятичленные гетероциклы, обладают уникальной способностью либо диссоциировать протоны, либо присоединять их в макрогетероциклическом ядре [1]. Несмотря на амфотерный характер данных соединений, за нейтральными молекулами закрепилось название свободных оснований, поскольку их основные свойства проявляются часто, в то время как до последнего времени кислотные свойства тетрапиррольных макроциклов проявлялись только в диссоциации пиррольных протонов при образовании металлокомплексов. Благодаря успехам в синтезе полизамещенных порфиринов с непланарными макроциклами оказалось возможным стабилизировать в растворах моно- и дважды депротонированные формы порфиринов и начать систематическое изучение их кислотных и комплексообразующих свойств [2—4].

Основные свойства тетрапиррольных макроциклов в основном электронном состоянии, спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики моно- и дважды протонированных форм доложены в большом количестве оригинальных и обзорных работ [1—15]. Однако основные свойства тетрапиррольных соединений в возбужденных электронных состояниях к настоящему времени изучены фрагментарно, отсутствует четкое понимание закономерностей изменения констант основности в зависимости от архитектуры периферического замещения, природы периферических заместителей и молекулярной структуры самого макрогетероцикла, особенности кислотно-основных межмолекулярных взаимодействий тетрапиррольных соединений в возбужденных состояниях практически не исследованы [6, 7, 9, 11, 14]. Ответы на многие вопросы являются далеко не очевидными, поскольку распределение электронной плотности в макроцикле существенно изменяется при переходе молекулы в нижнее возбужденное синглетное (S_1) или триплетное (T_1) состояния, которые обладают электронной конфигурацией, отличающейся от электронной конфигурации основного электронного состояния. Следует ожидать, что в возбужденных состояниях это приведет к изменениям кислотно-основных свойств, причем направление изменений и их величина могут заметно различаться в зависимости от строения молекулы.

Среди полученных к настоящему времени результатов в изучении кислотно-основных характеристик тетрапиррольных соединений в возбужденных электронных состояниях отметим следующие. Обнаружены существенные изменения основности в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии при гидрировании одного из пиррольных колец 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенил-порфирина [7]. Установлено, что при заселении триплетного T_1 -состояния водорастворимых 5,10,15,20-тетраарил-порфиринов, различающихся природой группы в *пара*-положении фенильного заместителя, происходит молекулярная контракция, величина которой зависит от резонансной константы Гаммета σ_R периферических заместителей, которая является определяющей для основности макроцикла в основном состоянии [11]. Исследован термохромизм 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенил-порфирина и показано, что он обусловлен температурной зависимостью констант основности pK_a в основном (S_0) и нижнем возбужденном (S_1) синглетных состояниях [14]. Обнаружены спектральные проявления специфической гидратации ядра тетрапиррольного макроцикла 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенил-порфирина, обоснована возможность мониторинга структуры межмолекулярных водородных связей в водном растворе по флуоресценции порфиринового зонда [14].

В настоящей работе изучены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики свободного основания и протонированных форм и выполнено спектрофотометрическое и спектрофлуориметрическое титрование растворов 5,10,15,20-тетра-4-сульфонатофенил-порфирина (H_2TCFP), 5,10,15,20-тетра-4-триметиламинофенил-порфирина (H_2TAFP) и 21-гиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина ($SHTCFP$). Определены константы основности $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ и индексы Хилла n для кооперативности протонирования в основном S_0 и нижнем возбужденном S_1 синглетных состояниях, изменение энтропии активации протонирования $\Delta\Delta S^\ddagger$ в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии по сравнению с основным состоянием. Обсуждаются закономерности взаимосвязи между архитектурой периферического замещения, строением макрогетероцикла и кислотно-основными характеристиками порфиринов в нижнем возбужденном S_1 синглетном состоянии.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выбраны H_2TCFP , H_2TAFP (приобретены у фирмы Aldrich и использованы без дополнительной очистки) и $SHTCFP$, синтезированный по методике [16].



H₂ТСФП: R=SO₃⁻, X=NH

H₂ТАФП: R=N(CH₃)₃⁺, X=NH

SHТСФП: R= SO₃⁻, X=S

Образцы приготавливали в водных растворах, pH которых доводили до нужного значения добавлением в дистиллированную воду соляной кислоты (“х.ч.”, без дополнительной очистки).

Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых соединений регистрировали на спектрофлуорометре СМ 2203 (ЗАО “Солар”, Беларусь). Все измерения проводили в кварцевых кюветках 1×1 см производства фирмы Hellma, которые помещали в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра. Квантовый выход флуоресценции определяли методом с образцом сравнения. В качестве эталонного соединения использовали свободное основание 5,10,15,20-тетра-4-сульфonatoфенил-порфирина (Φ_{фл} = 0.058 [6]).

Концентрация порфиринов в растворах составляла не более 5 · 10⁻⁶ М и определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции. Константы основности pK_a(S₀) и pK_a(S₁) и индексы Хилла *n* для кооперативности протонирования в основном S₀ и нижнем возбужденном S₁ синглетных состояниях определяли при анализе кривых титрования, соответственно, по поглощению на фиксированной длине волны либо по величине квантового выхода (интегральной интенсивности) флуоресценции с помощью уравнения Хендерсона—Хассельбалха [6, 7].

Термодинамические характеристики реакции протонирования в нижнем возбужденном синглетном S₁-состоянии определяли с помощью развитого нами подхода [17], основанного на использовании цикла Фёрстера — метода, комбинирующего термодинамический анализ и спектроскопический эксперимент, — и позволяющего определить изменение константы кислотно-основного равновесия в молекуле при заселении возбужденного синглетного S₁-состояния относительно константы кислотно-основного равновесия в основном S₀-состоянии ΔpK_a = pK_a(S₁) – pK_a(S₀) [18]. Метод Фёрстера содержит допущение о равенстве энтропии активации в основном и нижнем возбужденном синглетных состояниях ΔS[‡](S₀) = ΔS[‡](S₁), что позволяет в выражении для свободной энергии Гиббса ΔG[‡] = ΔH[‡] – TΔS[‡] пренебречь слагаемым TΔS[‡]. Нами показано, что данное допущение в случае тетрапиррольных соединений не выполняется [17], поскольку протонирование ядра тетрапиррольного макроцикла сопровождается значительными структурными перестройками молекулы и ее сольватной оболочки. В этом случае разница между экспериментальным значением ΔpK_a и его теоретической оценкой по методу Фёрстера позволяет с учетом равенства ΔH[‡](S₁) – ΔH[‡](S₀) = ΔE(М) – ΔE(МН), где М и МН — нейтральные молекулы (свободные основания порфиринов) и их моно- либо дважды протонированные формы, определить изменение энтропии активации протонирования макроцикла в S₁-состоянии по сравнению с основным S₀-состоянием из соотношения:

$$\Delta H^{\ddagger}(S_1) - T\Delta S^{\ddagger}(S_1) - \Delta H^{\ddagger}(S_0) + T\Delta S^{\ddagger}(S_0) = RT(pK_a(S_1) - pK_a(S_0))/0.434. \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение. Спектры поглощения и флуоресценции свободных оснований и дважды протонированных форм исследуемых порфиринов приведены на рис. 1. Порфирины с периферическим замещением по C_m-атомам макроцикла арильными фрагментами, которые не имеют стericких ограничений для вращения относительно связи C_m–C₁(фенил), в основном электронном состоянии протонируются путем практически одновременного присоединения двух протонов и, как следствие, спектрально выделить монопротонированную форму не представляется возможным из-за близости констант основности pK_a двух последовательных стадий протонирования [9, 19]. Поэтому при обсуждении результатов, если специально не оговорено, под константой основности pK_a понимаем суммарную величину pK_{a3,4}, которая характеризует формирование дважды протонированной формы. Спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики свободных оснований и их дважды протонированных форм представлены в табл. 1. Формирование дважды протонированных

форм сопровождается заметными изменениями спектрально-люминесцентных и фотофизических характеристик, величина и направление которых находятся в согласии с известными данными [9].

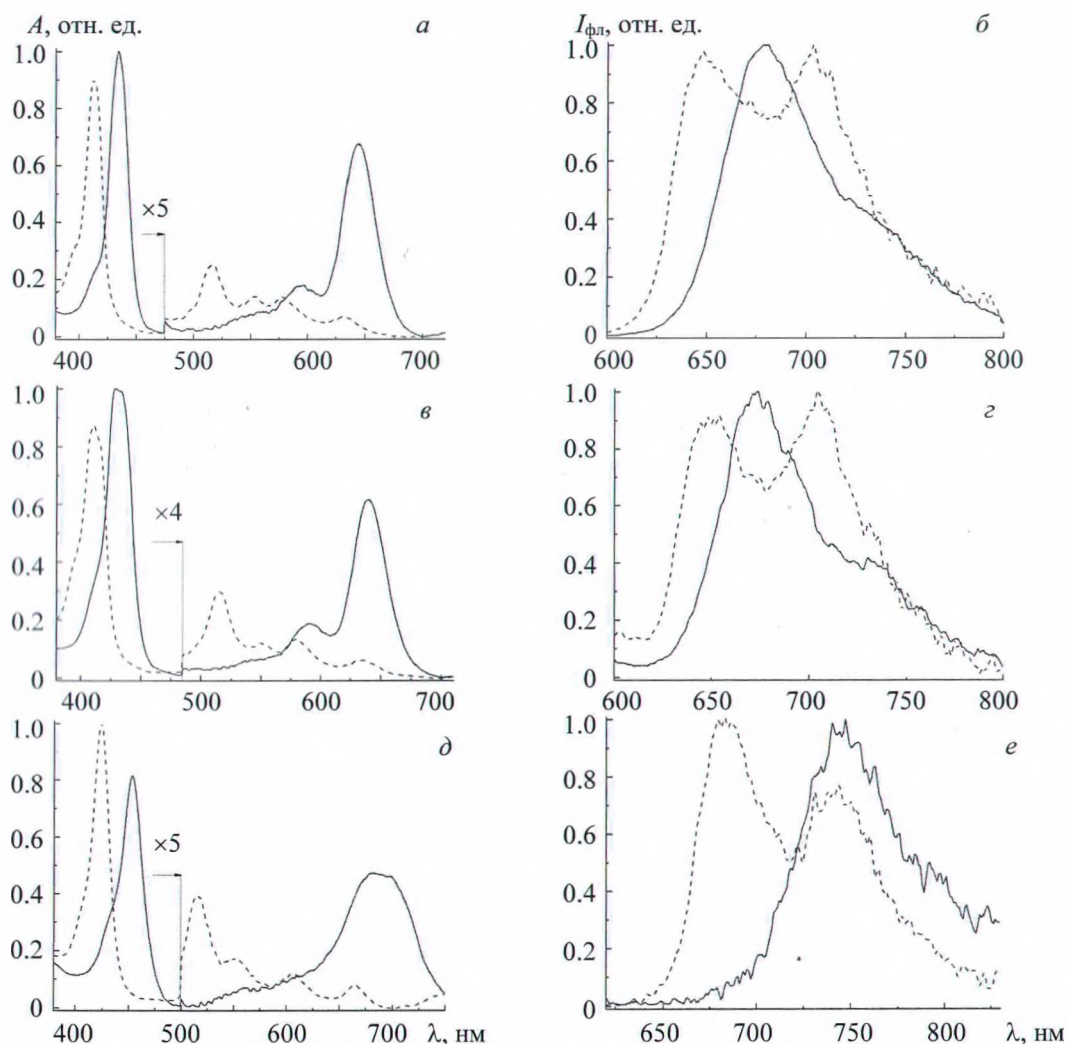


Рис. 1. Спектры поглощения (*a, в, д*) и флуоресценции (*б, з, е*) свободных оснований (штриховая линия) и дважды протонированных форм (сплошная) исследуемых порфиринов: H_2TCFP (*a, б*); H_2TAFP (*в, з*); $SHTCFP$ (*д, е*); спектры поглощения приведены для эквимольных концентраций свободного основания порфирина и его протонированной формы, для удобства анализа поглощение в области 500—750 нм масштабировано; спектры флуоресценции нормированы на максимум

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики свободных оснований и дважды протонированных форм исследуемых порфиринов в растворах при 293 К

Соединение		$\lambda_{\max}^{\text{погл}}, \text{нм}$					$\lambda_{\max}^{\text{фл}}, \text{нм}$		$\Delta\lambda_{\text{СТ}}, \text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
		Core	$Q_x(0,0)$	$Q_x(0,1)$	$Q_y(0,0)$	$Q_y(0,1)$	$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$		
H_2TCFP	H_2P	413	633	579	553	516	648	704	366	5.8
	H_4P^{2+}	434	644	594	—	—	679	—	800	13.6
H_2TAFP	H_2P	411	635	580	551	515	649	706	340	5.2
	H_4P^{2+}	431	640	589	—	—	674	—	788	9.7
$SHTCFP$	H_2P	425	665	608	552	516	684	742	418	0.49
	H_4P^{2+}	454	688	—	—	—	746	—	1130	0.71

Анализируя результаты спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования, необходимо отметить, что архитектура периферического замещения у всех исследуемых соединений одинакова, причем арильные фрагменты замещены в 4-положении (*para*-положении) фенильного кольца. Такое строение периферических заместителей исключает стерические эффекты замещения, и влияние природы заместителей сводится к электронным факторам. Замещение по S_m -атомам макроцикла обеспечивает перенос электронной плотности между периферическими заместителями и ядром макроцикла благодаря тому, что верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) и две нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО и НВМО+1), которые вносят определяющий вклад в формирование электронных переходов в видимой и ближней УФ-областях спектра, имеют пучности на S_m -атомах и атомах азота пиррольных колец [20]. Направление и величину сдвига молекулярных орбиталей и изменения кислотно-основных свойств тетрапиррольного макроцикла в результате периферического замещения описывают с помощью констант Гаммета периферических заместителей [20—22]. Это обусловило выбор $H_2TCФП$ и $H_2ТАФП$ в качестве объектов исследования. Сульфогруппа (SO_3^-) обладает способностью акцептировать электронную плотность с макроцикла посредством как резонансных, так и индуктивных взаимодействий: резонансная и индуктивная константы Гаммета для нее $\sigma_R = 0.04$ и $\sigma_I = 0.05$ [23, 24]. Триметиламиногруппа $N^+(CH_3)_3$ также является электроакцепторной, однако взаимодействие может происходить только посредством индуктивных взаимодействий: индуктивная константа Гаммета $\sigma_I = 0.88$ [23], в то время как резонансная константа $\sigma_R \equiv 0$ по причине отсутствия у атома азота вакантной орбитали [23, 24]. Таким образом, сопоставление характеристик двух порфиринов, различающихся только типом группы в *para*-положении фенильного кольца, позволяет судить о вкладах резонансных и индуктивных взаимодействий в формирование основных свойств макроцикла.

Измеренные кривые спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования для исследуемых соединений представлены на рис. 2, в табл. 2 приведены полученные константы основности pK_a и индексы кооперативности связывания протонов n . Для молекул $H_2TCФП$ в основном электронном состоянии $pK_a(S_0) = 4.87$, что в пределах ошибки измерений согласуется с известными данными [6]. Заселение нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния сопровождается уменьшением основности, $pK_a(S_1)$ снижается до 4.40. Индекс кооперативности n в обоих случаях существенно отличается от единицы, что указывает на то, что два протона присоединяются к макроциклу практически одновременно. Вместе с тем в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии индекс кооперативности n несколько меньше. По-видимому, это обусловлено слабым увеличением разности в константах основности $pK_{a3}(S_1)$ и $pK_{a4}(S_1)$. В пользу такого предположения свидетельствует более пологий ход кривой титрования в нижнем возбужденном S_1 -состоянии по сравнению с основным S_0 -состоянием (рис. 2, а). По нашему мнению, основной причиной изменения основности в S_1 -состоянии является то, что при фотовозбуждении ненулевая электронная плотность (пучности) на НВМО и НВМО+1 наблюдается только для двух атомов азота, а не для четырех, как в случае ВЗМО. В результате происходит стабилизация ВЗМО и увеличивается вклад одноэлектронной конфигурации $a_{1u} \rightarrow e_{gxy}$ (в обозначениях группы симметрии D_{4h}) в длинноволновый электронный переход, что проявляется в увеличении его коэффициента экстинкции. Электронный эффект заместителя определяет величину стабилизации ВЗМО.

Замена сульфогруппы на триметиламиногруппу в молекуле $H_2ТАФП$ приводит к существенному уменьшению основности порфирина в основном электронном состоянии: $pK_a(S_0)$ уменьшается до 2.85 (рис. 2, б). Такая картина согласуется с тенденцией уменьшения $pK_a(S_0)$ с увеличением взвешенной суммы констант Гаммета периферических заместителей $a_R\sigma_R + a_I\sigma_I$ [21], что обусловлено

Т а б л и ц а 2. Константы основности, индексы кооперативности и термодинамические характеристики процессов присоединения протонов исследованными порфиринами в основном S_0 и нижнем возбужденном S_1 синглетном состояниях в растворах при 293 К

Соединение	$pK_a(S_0)/n$	$pK_a(S_1)/n$	$\Delta pK_a(S_1-S_0)_{теор}$	$\Delta pK_a(S_1-S_0)_{эксп}$	$\Delta\Delta H^\ddagger$, Дж/моль	$\Delta\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К
$H_2TCФП$	4.87/1.8	4.40/1.5	0.77	-0.47	4319	23.7
$H_2ТАФП$	2.85/1.7	2.75/1.8	0.86	-0.1	4814	18.4
$SHTCФП$	4.05/1.0	4.70/-2.70/1.5	1.52	-1.35	8508	54.9

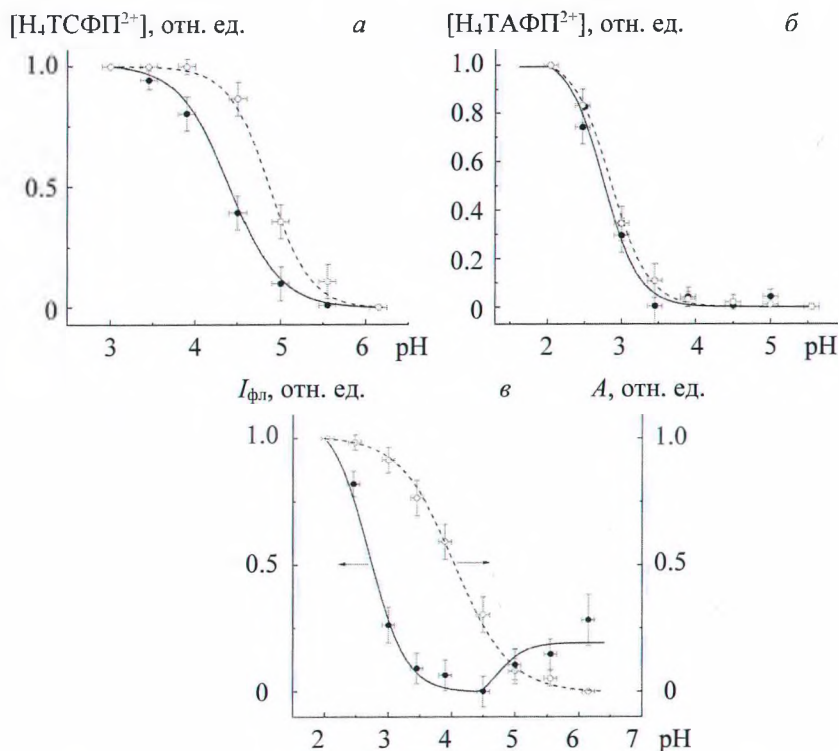


Рис. 2. Кривые спектрофотометрического (штриховая линия, \circ) и спектрофлуориметрического (сплошная линия, \bullet) титрования исследуемых порфиринов: $\text{H}_2\text{ТСФП}$ (а); $\text{H}_2\text{ТАФП}$ (б); ШТСФП (в)

значительным увеличением вклада индуктивных взаимодействий. В нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии величина $pK_a(S_1)$ близка к $pK_a(S_0)$ (рис. 2, б); рассчитанная по уравнению Хендерсона—Хассельбалха $pK_a(S_1) = 2.75$. Отметим, что при заселении S_1 -состояния индекс кооперативности n также практически не изменяется (табл. 2). Очевидно, что эти результаты обусловлены различием в характере электронной коммуникации по сравнению с молекулами $\text{H}_2\text{ТСФП}$. С учетом указанного выше различия электронных эффектов сульфогруппы и триметиламиногруппы можно предложить, что, несмотря на то, что величина pK_a рассматривается как функция взвешенной суммы констант Гаммета $a_{\text{R}\sigma_{\text{R}}} + a_{\text{I}\sigma_{\text{I}}}$, ее изменение в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии по сравнению с основным S_0 -состоянием главным образом определяется только резонансными эффектами. Поэтому в случае $\text{H}_2\text{ТСФП}$ разность $\Delta pK_a \neq 0$, а у $\text{H}_2\text{ТАФП}$ в пределах ошибки измерения $pK_a(S_1) = pK_a(S_0)$.

Изменение строения макроциклического ядра, вызванное заменой одного из пиррольных фрагментов тиофеновым, является источником существенных изменений спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств [25—27]. Актуален вопрос о роли гетерозамещения в формировании кислотно-основных характеристик в основном и возбужденных электронных состояниях. Одинаковая архитектура периферического замещения гетерозамещенного ШТСФП и $\text{H}_2\text{ТСФП}$ позволяет выявить собственно влияние гетерозамещения. Анализ кривой спектрофотометрического титрования (рис. 2, б) показывает, что 21-тиа-замещение в макроцикле приводит к существенному уменьшению $pK_a(S_0)$ до 4.05, при этом индекс кооперативности $n = 1$. Снижение индекса кооперативности проявляется в более пологом ходе кривой титрования. По-видимому, в гетерозамещенном ШТСФП константы основности $pK_{a3}(S_0)$ и $pK_{a4}(S_0)$ различаются сильнее, чем в классическом порфирине $\text{H}_2\text{ТСФП}$, хотя они все же достаточно близки и два отдельных сигмоидных участка на кривой титрования не проявляются. Различие в константах основности для последовательного присоединения протонов недостаточно для того, чтобы спектрально выделить и охарактеризовать монопротонированную форму. Соответственно, измеренное значение следует приписать суммарной величине $pK_{a3,4}$. В нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии эти различия увеличиваются (рис. 2, в). Присоединение в ядре макроцикла первого протона в S_1 -состоянии происходит при заметно больших рН, чем в основном S_0 -состоянии, $pK_{a3}(S_1) = 4.70$. Однако из-за тушения флуоресценции, обусловленного эффектом внут-

ренного тяжелого атома серы в составе макрогетероцикла, и низкого поглощения в изобестической точке при титровании разброс измеренных значений достаточно большой. Тем не менее рост основности, приводящий к увеличению $pK_{a3}(S_1)$ по сравнению с $pK_{a3,4}(S_0)$, не вызывает сомнений. В то же время присоединение второго протона в нижнем возбужденном S_1 -состоянии ШТСФП происходит при значительно меньших pH раствора: $pK_{a4}(S_1) = 2.70$. Уменьшение основности сопряжено, по-видимому, с существенными структурными изменениями в макроцикле, необходимыми для присоединения второго протона.

Структурные изменения в макроцикле охарактеризованы с использованием развитого нами подхода, основанного на использовании цикла Фёрстера. Для всех исследуемых соединений определено изменение энтропии активации $\Delta\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger(S_1) - \Delta S^\ddagger(S_0)$ в нижнем возбужденном S_1 -состоянии по сравнению с основным S_0 -состоянием (табл. 2). Оказалось, что образование дважды протонированной формы ШТСФП в нижнем возбужденном S_1 -состоянии действительно сопряжено с существенно большим изменением энтропии молекулы по сравнению с H_2 ТСФП и H_2 ТАФП. Это означает, что для присоединения второго протона порфирином ШТСФП в нижнем возбужденном S_1 -состоянии требуются значительные энергетические затраты, вызванные необходимостью изменения молекулярной конформации и сольватной оболочки молекулы. Следует отметить, что предложенный экспериментально-теоретический подход может применяться для исследования кислотно-основных равновесий в других конформационно-лабильных молекулярных системах, поскольку имеется однозначная корреляция между изменением энтропии активации $\Delta\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger(S_1) - \Delta S^\ddagger(S_0)$ в нижнем возбужденном и основном синглетных состояниях и разностью экспериментального и теоретического значений ΔpK_a (рис. 3).

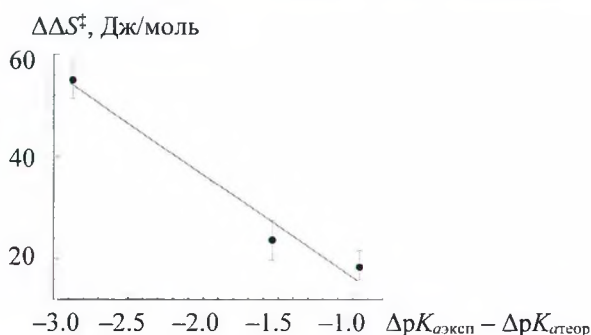


Рис. 3. Изменение энтропии активации $\Delta\Delta S^\ddagger$ протонирования порфиринов в S_1 -состоянии по сравнению с основным S_0 -состоянием как функция разности измеренного значения $\Delta pK_a(S_1 - S_0)_{\text{эксп}}$ и рассчитанного по методу Фёрстера $\Delta pK_a(S_1 - S_0)_{\text{теор}}$

Заключение. Представлены результаты исследования основности гидрофильных 5,10,15,20-тетраарилзамещенных порфиринов в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии. Установлено, что изменение основности нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния порфиринов по сравнению с основным S_0 -состоянием определяется электронными эффектами периферических заместителей. Показано, что изменение основности $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ практически равно нулю, если заместители обладают только индуктивным эффектом, а в случае, если электронная коммуникация между макроциклом и порфиринами включает в себя резонансную составляющую, то величина ΔpK_a заметно изменяется, причем для электроноакцепторных заместителей основность уменьшается. Предполагается, что в основе наблюдаемых изменений лежит различное распределение электронной плотности в макроцикле в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Показано, что кооперативный характер протонирования в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии исследуемых порфиринов сохраняется. При переходе от порфиринов к гетерозамещенным производным основные свойства макрогетероцикла существенно изменяются как в основном S_0 , так и в нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Установлено, что в 21-тиа-замещенном порфирине снижается кооперативность протонирования в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Обнаружено, что изменение основности ΔpK_a в нижнем возбужденном S_1 -состоянии значительно больше, чем у порфирина с той же архитектурой периферического замещения, что обусловлено необходимостью значительной конформационной релаксации и соответствующих изменений

в сольватной оболочке молекулы для присоединения протонов. С помощью нового подхода, основанного на использовании цикла Фёрстера, охарактеризованы отличия в термодинамических характеристиках процессов протонирования в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях и обнаружено значительное изменение энтропии активации $\Delta\Delta S^\ddagger$ протонирования порфиринов в возбужденном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования РБ “Изучение механизмов формирования кислотно-основных свойств водорастворимых тетрапиррольных соединений в возбужденном состоянии” (№ 20230675) (Мельнику А. Д., Шакелю А. Ю.) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Круку Н. Н.).

- [1] В. Г. Андрианов, О. В. Малкова, Д. Б. Березин. В кн. “Успехи химии порфиринов”, под ред. О. А. Голубчикова, Т. 3, СПб (2001) 107—129
- [2] Yu. V. Ivanova, S. G. Pukhovskaya, N. Zh. Mamardashvili, O. I. Koifman, M. M. Kruk. *J. Mol. Liquids*, **275** (2019) 491—498
- [3] Н. Н. Крук, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, О. И. Койфман. *Изв. АН. Сер. хим.*, **69** (2020) 1072—1075 [M. M. Kruk, S. G. Pukhovskaya, Yu. V. Ivanova, O. I. Koifman. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **69** (2020) 1072—1075]
- [4] С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук, О. А. Голубчиков, О. И. Койфман. В кн. “Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений”, под ред. О. И. Койфмана, Москва, ЛЕНАНД (2019) 63—101
- [5] A. Harriman, M.-C. Richoux. *J. Photochem.*, **27** (1984) 205—214
- [6] T. Gensch, C. Viappiani, S. E. Braslavsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 10573—10582
- [7] M. M. Kruk, S. E. Braslavsky. *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 3414—3425
- [8] Yu. V. Ivanova, A. S. Semeikon, N. Zh. Mamardashvili. *Russ. J. General Chem.*, **79** (2009) 1029—1034
- [9] M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes. *Macroheterocycles*, **4** (2011) 69—79
- [10] S. Zakavi, R. Omidyan, L. Ebrahimi, F. Heidarizadi. *Inorg. Chem. Commun.*, **14** (2011) 1827—1832
- [11] M. M. Kruk, S. E. Braslavsky. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **11** (2012) 972—978
- [12] M. Presselt, W. Dehaen, W. Maes, A. Klamt, T. J. Martinez, W. J. D. Beenken, M. M. Kruk. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 14096—14106
- [13] I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. *Macroheterocycles*, **10** (2017) 257—267
- [14] П. Г. Климович, А. Б. Крылов, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **88** (2021) 25—33 [P. G. Klimovich, A. B. Krylov, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2021) 19—26]
- [15] I. Hanyž, D. Wróbel. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1** (2002) 126—132
- [16] I. Gupta, M. Ravikanth. *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 468—518
- [17] Н. Н. Крук. *Тр. БГТУ. Сер. 2, Хим. технол., биотехнол., геоэкол.*, **259** (2022) 150—155
- [18] Z. Grabowski, W. Rubaszewska. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1: Phys. Chem. Cond. Phases*, **73** (1977) 11—28
- [19] A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends. *J. Phys. Chem. A*, **110** (2006) 180—190
- [20] M. Gouterman. In: *The Porphyrins*, Ed. D. Dolphin, Vol. 3, New York (1978) 1—165
- [21] M. Meot-Ner, A. D. Adler. *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5107—5111
- [22] Н. Н. Крук. *Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений*, Минск, БГТУ (2019)
- [23] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug. *Handbook of Photochemistry*, 2-nd ed., New York (1993)
- [24] K. Hansch, A. Leo, R. W. Taft. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 165—195
- [25] L. Latos-Grazynski. In: *The Porphyrin Handbook*, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, New York (2000) 361—416
- [26] И. В. Вершиловская, Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. О. Плотникова, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **87** (2020) 181—188 [I. V. Vershilovskaya, L. S. Liulkovich, S. G. Pukhovskaya, Yu. V. Ivanova, A. O. Plotnikova, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 201—207]
- [27] Т. С. Жебит, А. Д. Мельник, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **89** (2022) 35—42 [T. S. Zhebit, A. D. Melnik, S. G. Pukhovskaya, Yu. V. Ivanova, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **89** (2022) 28—34]