

# ФИЗИКА PHISICS

---

УДК 535.34+535.35+535.372

**Д. Н. Пискунович, А. Б. Крылов, Н. Н. Крук**

Белорусский государственный технологический университет

## **ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4-ТРИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА**

Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии исследована температурная зависимость кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина в водных растворах. Показано, что дважды протонированная форма порфирина формируется в результате последовательного присоединения двух протонов. С использованием метода титрования на двух длинах волн определены соответствующие константы основности  $pK_{a3} = 3,55 \pm 0,1$  и  $pK_{a4} = 2,85 \pm 0,1$  для двух стадий протонирования при температуре 293 К. Обнаружено, что с ростом температуры кислотно-основное равновесие сдвигается в сторону образования свободного основания, причем изменение константы основности  $\Delta pK_{a4}$  составляет  $-0,4 \pm 0,1$  в диапазоне температур 293–323 К. Установлено, что стабилизация свободного основания порфирина с ростом температуры обусловлена различиями величины энергии активации процессов диссоциации и связывания протонов. В исследованном температурном диапазоне энтальпия присоединения протонов  $\Delta H = 2600 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  остается постоянной, в то время как энтальпия депротонирования зависит от температуры и составляет  $2150 \pm 150 \text{ см}^{-1}$  и  $670 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  соответственно при температурах ниже 296 К и выше 320 К. Предложено, что уменьшение энтальпии депротонирования с ростом температуры обусловлено изменениями структуры сетки водородных связей в водном растворе, которые благоприятствуют сольватации диссоциированного протона.

**Ключевые слова:** порфирин, основность, спектры, температурная зависимость, сольватация.

**Для цитирования:** Пискунович Д. Н., Крылов А. Б., Крук Н. Н. Температурная зависимость кислотно-основных свойств 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2025. № 2 (296). С. 27–32.

DOI: 10.52065/2520-6141-2025-296-5.

**D. N. Piskunovich, A. B. Krylov, M. M. Kruk**

Belarusian State Technological University

## **TEMPERATURE DEPENDENCE OF ACID-BASE PROPERTIES OF 5,10,15,20-TETRAKIS-(4-TRIMETHYLAMINOPHENYL)-PORPHYRINE**

The temperature dependence of the acid-base equilibria in the macrocycle core of the 5,10,15,20-tetrakis-(4-trimethylaminophenyl)-porphyrine in aqueous solutions was studied using absorption and luminescence spectroscopy. It was shown that the doubly protonated form of the porphyrin results from the sequential binding of two protons. Using the method of titration at two wavelengths, the respective basicity constants  $pK_{a3} = 3.55 \pm 0.1$  and  $pK_{a4} = 2.85 \pm 0.1$  for two protonation stages have been evaluated at the temperature 293 K. It was found that with increasing temperature, the acid-base equilibrium shifts in the direction of the formation of the free base, with the change in the basicity constant  $\Delta pK_{a4}$  of  $-0.4 \pm 0.1$  in the temperature range from 293 to 323 K. It was found that the stabilization of the free base form of porphyrin with increasing temperature is due to a change in the activation energies of the dissociation and the binding of protons. In the studied temperature range, the enthalpy of the proton binding  $\Delta H = 2600 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  remains constant, while the enthalpy of deprotonation depends on the temperature and is  $2150 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$  and  $670 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  at temperatures lower than 296 K and higher than 320 K respectively. It is assumed that a decrease in the enthalpy of deprotonation with increasing temperature is due to the changes in the structure of hydrogen bonds network in aqueous solution which favor the solvation of the dissociated proton.

**Keywords:** porphyrin, basicity, spectra, temperature dependence, solvation.

**For citation:** Piskunovich D. N., Krylov A. B., Kruk M. M. Temperature dependence of acid-base properties of the 5,10,15,20-tetrakis-(4-trimethylaminophenyl)-porphine. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2025, no. 2 (296), pp. 27–32 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-6141-2025-296-5.

**Введение.** Протонирование атомов азота в ядре тетрапиррольного макроцикла протекает в две стадии (рис. 1), причем константы основности для присоединения третьего и четвертого протонов  $pK_{a3}$  и  $pK_{a4}$  существенно зависят от архитектуры периферического замещения макроцикла [1]. Для  $C_b$ -замещенных порфиринов в кривой кислотно-основного титрования наблюдаются две отчетливые ступени, в то время как для  $C_m$ -замещенных порфиринов, которые не имеют стерических ограничений на вращение арильных фрагментов вокруг связи  $C_m-C_1$ , величины  $pK_{a3}$  и  $pK_{a4}$ , как правило, очень близки, что не позволяет разрешить в кривой титрования две отдельные стадии [2, 3]. Вместе с тем отмечено, что в зависимости от особенностей сольватации молекулы порфирина в определенных растворителях протонирование  $C_m$ -арил-замещенных порфиринов может происходить либо в одну стадию с одновременным присоединением двух протонов, либо путем присоединения протонов в двух последовательных стадиях [4]. Водные растворы представляют собой удобную систему для исследования особенностей сольватации молекул порфиринов по причине высокой сольватирующей способности [5], сосуществования жесткой упорядоченной и конформационно подвижной разупорядоченной сеток водородных связей, соотношение которых зависит от температуры [6], выраженной температурной зависимости диэлектрической проницаемости воды от температуры [7].

Ранее нами были исследованы особенности сольватации гидрофильных порфиринов в водных растворах и установлена взаимосвязь между электронными характеристиками периферических заместителей и основностью макроцикла, показано, что кислотно-основное равновесие в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии смещается относительно основного  $S_0$  состояния, а величина смещения определяется природой периферических заместителей и макроциклических гетероатомов [8, 9]. При этом было отмечено, что

роль мезомерных и индуктивных эффектов периферических заместителей в формировании кислотно-основных характеристик гидрофильных порфиринов существенно различается.

Поэтому представляет интерес исследовать температурную зависимость кислотно-основных свойств 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина (рис. 2) и сопоставить результаты с ранее полученными для 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфonatoфенил)-порфирина. Триметиламиногруппа  $N^+(CH_3)_3$  и сульфогруппа  $SO_3^-$  являются электроноакцепторными, но электронные эффекты триметиламиногруппы имеют исключительно индуктивную природу (индуктивная константа Гаммета равна  $\sigma_I = 0,88$  [10], а резонансная константа  $\sigma_R \equiv 0$ ), в то время как сульфогруппа имеет отличные от нуля как резонансную, так и индуктивную константы Гаммета, равные соответственно  $\sigma_R = 0,04$  и  $\sigma_I = 0,05$  [10]. Полученные результаты позволят углубить представления о роли периферического замещения и температуры в формировании кислотно-основных характеристик гидрофильных порфиринов.

**Основная часть.** Спектры поглощения 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина, иллюстрирующие характер спектральных изменений в зависимости от pH раствора при 293 К, приведены на рис. 2. Анализ спектральных изменений показывает, что при увеличении pH уменьшается поглощение дважды протонированной формы, которая имеет максимум длинноволновой полосы поглощения при 640 нм, и растет поглощение свободного основания, которое имеет наиболее интенсивную полосу поглощения с максимумом при 515 нм. Следует отметить отсутствие изобестической точки в измеренной серии спектров, что указывает на последовательный характер присоединения/диссоциации протонов с образованием монопротонированной формы в заметной концентрации. Нами также измерены серии спектров поглощения при температурах 308 и 323 К (не показаны), которые обнаружили аналогичные изменения.

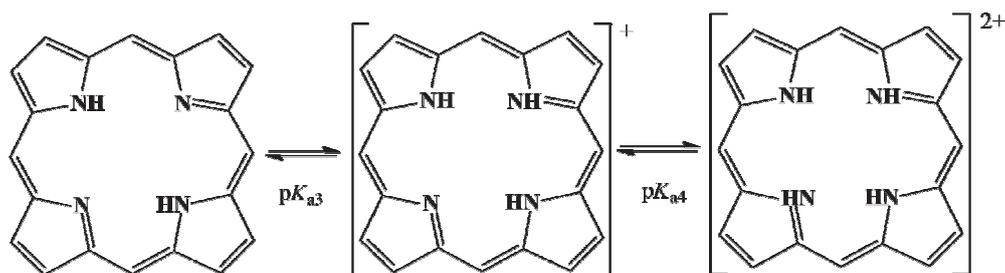


Рис. 1. Кислотно-основные равновесия свободного основания порфирина и его моно- и дважды протонированных форм. Периферические заместители не показаны

При последовательном присоединении протонов зависимость концентрации дважды протонированной формы от pH будет главным образом отражать равновесие между моно- и дважды протонированной формами, а зависимость концентрации свободного основания от pH – равновесие между монопротонированной формой и свободным основанием. Поэтому кривые спектрофотометрического титрования (рис. 3), построенные по поглощению на соответствующих длинах волн (дважды протонированная форма ↔ монопротонированная форма,  $\lambda = 640$  нм; монопротонированная форма ↔ свободное основание,  $\lambda = 515$  нм), должны различаться.

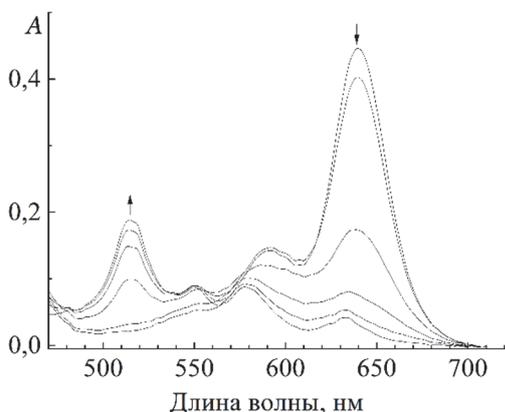


Рис. 2. Спектры поглощения 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина в водных растворах в диапазоне pH 2,0–4,5 при 293 К. Стрелки указывают направление спектральных изменений при увеличении pH

На кривых титрования (рис. 3) выделить в явном виде две стадии не представляется возможным, что указывает на близость значений констант основности  $pK_{a3}$  и  $pK_{a4}$ . Однако рассчитанная по уравнению Хендерсона – Хассельбалха величина обобщенной константы  $pK_{a3,4}$  для присоединения двух протонов оказалась различной для двух кривых титрования. На длине волны титрования 515 нм рассчитанные значения  $pK_{a3,4}$  обнаружили систематически больше значений  $pK_{a3,4}$ , рассчитанных по кривой титрования на длине волны 640 нм во всем температурном диапазоне (таблица). Очевидно, что это различие является проявлением двух последовательных стадий протонирования.

**Величина обобщенной константы основности  $pK_{a3,4}$ , определенная по кривым спектрофотометрического титрования на длинах волн 515 и 640 нм при различных температурах**

T, К	$pK_{a3,4}$	
	$\lambda = 640$ нм	$\lambda = 515$ нм
293	$2,85 \pm 0,1$	$3,05 \pm 0,1$
308	$2,70 \pm 0,1$	$2,85 \pm 0,1$
323	$2,50 \pm 0,1$	$2,65 \pm 0,1$

Для определения близких констант основности  $pK_{a3}$  и  $pK_{a4}$  известен метод, базирующийся на совместном анализе кривых титрования, измеренных на двух длинах волн, на которых наблюдается соответственно рост и убыль начальной и конечной форм [11]. При анализе используют только экспериментальные точки на краях кривых титрования, которые преимущественно отражают равновесия соответственно между моно- и дважды протонированной формами и между свободным основанием и монопротонированной формой. С использованием данного метода для кривых титрования, измеренных при 293 К, вычислены константы основности  $pK_{a3} = 3,55 \pm 0,1$  и  $pK_{a4} = 2,85 \pm 0,1$ . Заслуживает внимания то, что полученные значения констант основности  $pK_{a4}$  и обобщенной константы основности  $pK_{a3,4}$  в пределах ошибки равны. По-видимому, это обусловлено относительно небольшим вкладом монопротонированной формы в поглощение раствора (малой концентрацией) и слабыми отличиями спектров поглощения моно- и дважды протонированной форм. Поэтому изменение величины обобщенной константы основности  $pK_{a3,4} = -0,4 \pm 0,1$  при увеличении температуры раствора от 293 до 323 К можно отнести к изменению величины константы основности на второй стадии протонирования  $\Delta pK_{a4}$ .

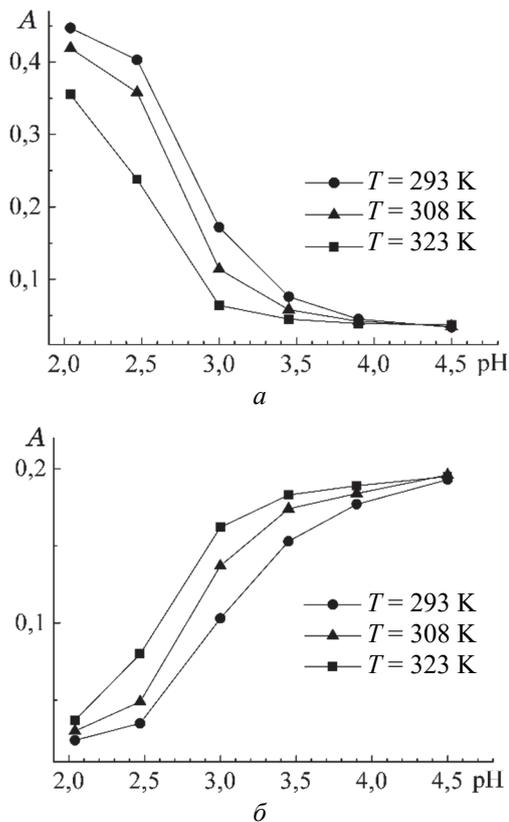


Рис. 3. Кривые спектрофотометрического титрования 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина: а –  $\lambda = 640$  нм; б –  $\lambda = 515$  нм

Очевидно, что зависимость кислотно-основного равновесия от температуры обусловлена тем, что процессы протонирования и депротонирования имеют активационный характер. Для определения энтальпии реакции была измерена температурная зависимость спектров поглощения раствора порфирина при  $\text{pH} = 3,0$  (рис. 4). Рост температуры от 288 К до 328 К приводит к падению поглощения дважды протонированной формы и увеличению поглощения свободного основания порфирина. Температурные зависимости поглощения на соответствующих длинах волн (640 и 515 нм) должны различаться, чтобы обеспечить изменение отношения констант скоростей протонирования и диссоциации протонов.

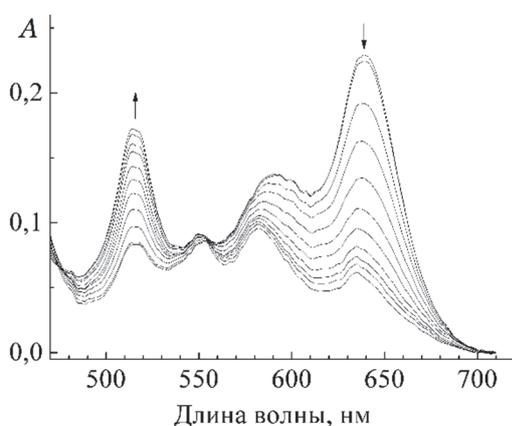
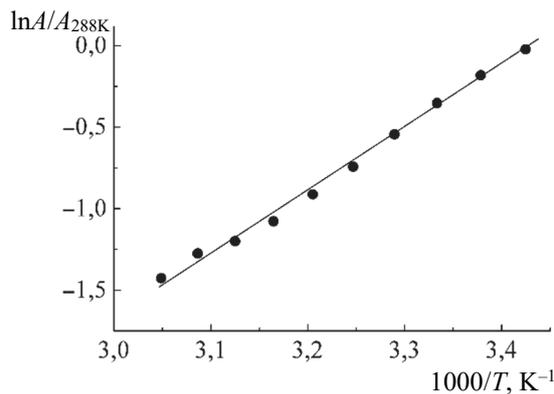
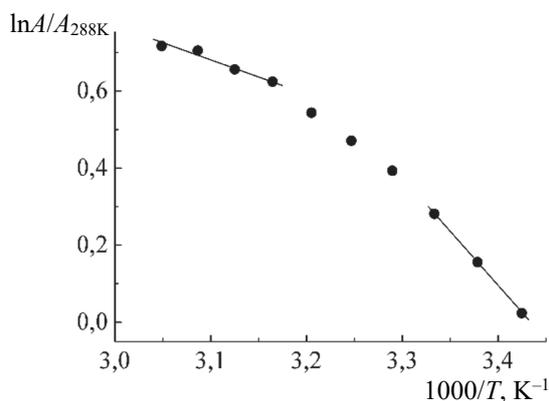


Рис. 4. Спектры поглощения 5,10,15,20-тетраakis-4-триметиламинофенил-порфирина в растворе с  $\text{pH} = 3,0$  в диапазоне температур 288–328 К

Действительно, графики Вант-Гоффа, построенные для поглощения на этих длинах волн, существенно различаются. График Вант-Гоффа, построенный по поглощению при 640 нм, линейаризуется во всем температурном диапазоне (рис. 5, а), что указывает на постоянство величины энтальпии  $\Delta H$ , равной  $2600 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ . Очевидно, что конформационные перестройки молекулярной конформации при присоединении протонов в ядре макроцикла порфирина протекают одинаковым образом при различных температурах, а это можно связать с тем, что энергия протонирующего деформационного колебания для формирования седлообразного конформера макроцикла дважды протонированной формы составляет всего  $65 \text{ см}^{-1}$ , что намного меньше величины  $kT$ . Изменение структуры сольватной оболочки молекулы порфирина при изменении температуры, обусловленное перестройками сетки водородных связей воды [6], также не оказывает заметного влияния на величину энтальпии активации.



а



б

Рис. 5. Графики Вант-Гоффа для кислотно-основных равновесий 5,10,15,20-тетраakis-4-триметиламино-фенил-порфирина: а –  $\lambda = 640 \text{ нм}$ ; б –  $\lambda = 515 \text{ нм}$

Напротив, график Вант-Гоффа, построенный по поглощению при 515 нм имеет выраженную выпуклость по отношению к оси абсцисс. Очевидно, что при высоких и низких температурах факторы, которые определяют константу скорости диссоциации протонов, различаются. Так, при температурах ниже 296 К и выше 320 К зависимость Вант-Гоффа удовлетворительно описывается линейными функциями, что позволило определить величину энтальпии  $\Delta H$  реакции диссоциации протонов, равную  $670 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  и  $2150 \pm 150 \text{ см}^{-1}$  соответственно при температурах ниже 296 К и выше 320 К (рис. 5, б). По-видимому, чтобы сольватировать протоны после диссоциации, требуются значительные энергетические затраты на перестройку структурированной сети водородных связей воды, которые различаются при высоких и низких температурах.

**Заключение.** Таким образом, в результате исследования установлено, что дважды протонированная форма 5,10,15,20-тетраakis-(4-триметиламинофенил)-порфирина формируется в результате последовательного присоединения двух протонов. Установлено, что с ростом температуры

кислотно-основное равновесие смещается в сторону стабилизации свободного основания порфирина, что обусловлено различиями величины энтальпии диссоциации и связывания протонов. В температурном диапазоне 288–328 К энтальпия присоединения протонов  $\Delta H = 2600 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  остается постоянной, в то время как для реакции депротонирования она зависит от температуры и составляет  $2150 \pm 150 \text{ см}^{-1}$  и  $670 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  соответственно при температурах ниже 296 К и выше 320 К. Предложено, что в основе данных

различий лежат процессы специфической сольватации, вызванные существованием структурированной сети водородных связей воды, в результате чего сольватация происходит по-разному в зависимости от температуры.

*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)).*

### Список литературы

1. Андрианов В. Г., Малкова О. В., Березин Д. Б. Кислотно-основные свойства порфиринов // Успехи химии порфиринов: в 5 т. / под ред. О. А. Голубчикова. СПб., 2001. Т. 3. С. 107–129.
2. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins // *Macroheterocycles*. 2011. Vol. 4, no. 2. P. 69–79.
3. Крук Н. Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
4. Ivanova Yu. B., Semeikin A. S., Mamardashvili N. Zh. Effect of macrocycle chemical modification on the tetraphenylporphyrin basic properties // *Russ. Journ. Gen. Chem.* 2009. Vol. 4, no. 2. P. 69–79.
5. Cattenecio A., Dariuch Y., Magallanes C. Temperature dependence of the permittivity of water // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 367, no. 5–6. P. 669–671.
6. Okajima H., Ando M., Hamaguchi H. Formation of “Nano-Ice” and Density Maximum Anomaly of Water // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018. Vol. 91, no. 6. P. 991–997.
7. Akerlöf G. Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54, no. 11. P. 4125–4139.
8. Шакель А. Ю., Мельник А. Д., Крук Н. Н. Основность порфиринов в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии: роль периферического замещения и строения макрогетероцикла // *Журн. прикл. спект.* 2024. Т. 91, № 3. С. 327–334.
9. Климович П. Г., Крылов А. Б., Крук Н. Н. Спектральные проявления специфической сольватации 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина и его дважды протонированной формы в водных растворах // *Журн. прикл. спект.* 2021. Т. 88, № 1. С. 25–33.
10. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York: Marcel Dekker, 1993. 420 p.
11. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. М.: Химия, 1986. 200 с.

### References

1. Andrianov V. G., Malkova O. V., Berezin D. B. Acid-base properties of porphyrins. *Uspekhi khimii porfirinov* [Advances in Porphyrin Chemistry]. Ed. by O. A. Golubchikov. St. Petersburg, 2001, vol. 3, pp. 107–129 (In Russian).
2. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.
3. Kruk M. M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 216 p. (In Russian).
4. Ivanova Yu. B., Semeikin A.S., Mamardashvili N. Zh. Effect of macrocycle chemical modification on the tetraphenylporphyrin basic properties. *Russ. Journ. Gen. Chem.*, 2009, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.
5. Cattenecio A., Dariuch Y., Magallanes C. Temperature dependence of the permittivity of water. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, vol. 367, no. 5–6, pp. 669–671.
6. Okajima H., Ando M., Hamaguchi H. Formation of “Nano-Ice” and Density Maximum Anomaly of Water. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2018, vol. 91, no. 6, pp. 991–997.
7. Akerlöf, G. Dielectric Constants of Some Organic Solvent-Water Mixtures at Various Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, vol. 54, no. 11, pp. 4125–4139.
8. Shakel A. Yu., Melnik A.D., Kruk M. M. Porphyrins basicity in the lowest singlet  $S_1$  state: the role of peripheral substitution and macroheterocycle structure. *Journ. Appl. Spectr.*, 2024, vol. 91, issue 3, pp. 489–495.
9. Klimovich P. G., Krylov A. B., Kruk M.M. Spectral manifestations of specific solvation of the 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin and its doubly protonated form in water solutions. *Journ. Appl. Spectr.*, 2021, vol. 88, issue 1, pp. 19–26 (In Russian).

10. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York, Marcel Dekker Publ., 1993. 420 p.

11. Bernshtein I. Ya., Kaminskii Yu. L. *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (In Russian).

#### Информация об авторах

**Пискунович Дарья Николаевна** – студентка. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: daryapisk@gmail.com

**Крылов Андрей Борисович** – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: krylov\_ab@belstu.by

**Крук Николай Николаевич** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

#### Information about the authors

**Piskunovich Darya Nikolaevna** – student. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: daryapisk@gmail.com

**Krylov Andrei Borisovich** – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krylov\_ab@belstu.by

**Kruk Mikalai Mikalaevich** – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 30.04.2025