

А.Б. Крылов, доц., канд. биол. наук;
Д.Н. Пискунович, студ.;
Н.Н. Крук, д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4- ТРИМЕТИЛАМИНО- ФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА В ОСНОВНОМ S₀ И НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ S₁ СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

В настоящей работе с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии изучено влияние температуры на кислотно-основные свойства гидрофильного 5,10,15,20-тетраakis-(4-триметиламинофенил)-порфирина (далее, H₂ТАФП). Измерены спектры поглощения в растворах с различными рН при температурах 293, 308 и 323 К. Измерены спектры поглощения и флуоресценции при рН = 3,0 при варьировании температуры в диапазоне от 288 до 323 К. Построены зависимости Вант-Гоффа для присоединения и диссоциации протона с целью вычисления энергии активации этих процессов. Определен квантовый выход флуоресценции из нижнего возбужденного S₁ состояния при различных температурах.

Анализ изменений спектральных характеристик при увеличении рН показывают, что 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.

Кривые спектрофотометрического титрования (рис. 1), построенные по поглощению на длинах волн, соответствующим равновесию между различными формами порфирина (дважды протонированная форма ↔ монопротонированная форма, $\lambda = 640$ нм; монопротонированная форма ↔ свободное основание, $\lambda = 515$ нм), различаются ввиду последовательного присоединения протонов. На кривых титрования 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 $pK_{a3,4}$ оказались систематически больше значений $pK_{a3,4}$, рассчитанных по кривой титрования на длине волны 640 нм во всем температурном диапазоне. Очевидно, что это различие является проявлением двух последовательных стадий протонирования.

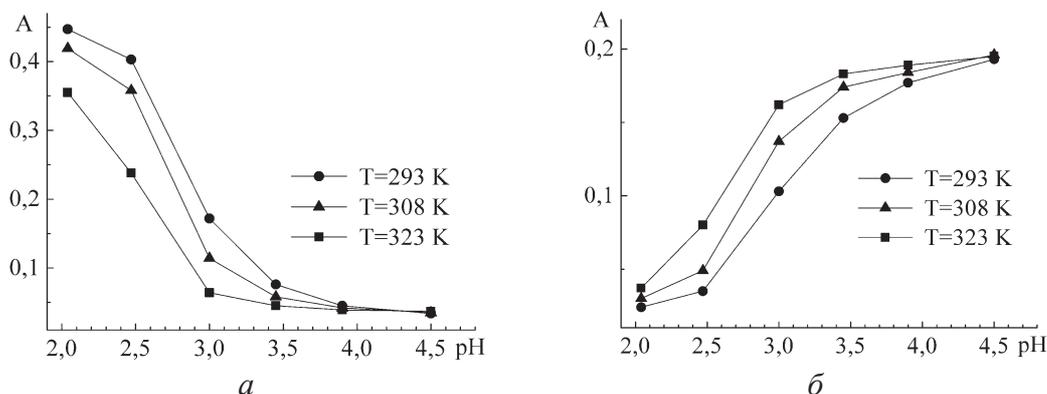


Рисунок 1 – Кривые спектрофотометрического титрования $H_2TA\Phi P$
 $a - \lambda = 640$ нм; $b - \lambda = 515$ нм

Зависимость кислотно-основного равновесия от температуры обусловлена тем, что процессы протонирования и депротонирования имеют активационный характер. Для определения энтальпии активации измерена температурная зависимость спектров поглощения раствора порфирина при $pH = 3,0$ в диапазоне температур 288 – 328 К.

Рост температуры приводит к падению поглощения дважды протонированной формы и увеличению поглощения свободного основания порфирина. Установлено, что энтальпия активации присоединения протонов $\Delta H = 2600 \pm 100 \text{ см}^{-1}$ остается постоянной, в то время как энтальпия активации 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.

Нелинейность графика Вант-Гоффа (рис. 2) на длине волны 515 нм указывает на специфическую сольватацию, которая, вероятно, обусловлена существованием двух форм воды, по-разному сольватирующих молекулы в растворе.

Одна форма характеризуется разупорядоченными водородными связями и доминирует при высоких температурах, в то время как другая характеризуется структурированной сетью водородных связей и преобладает при температурах ниже 293 К [2].

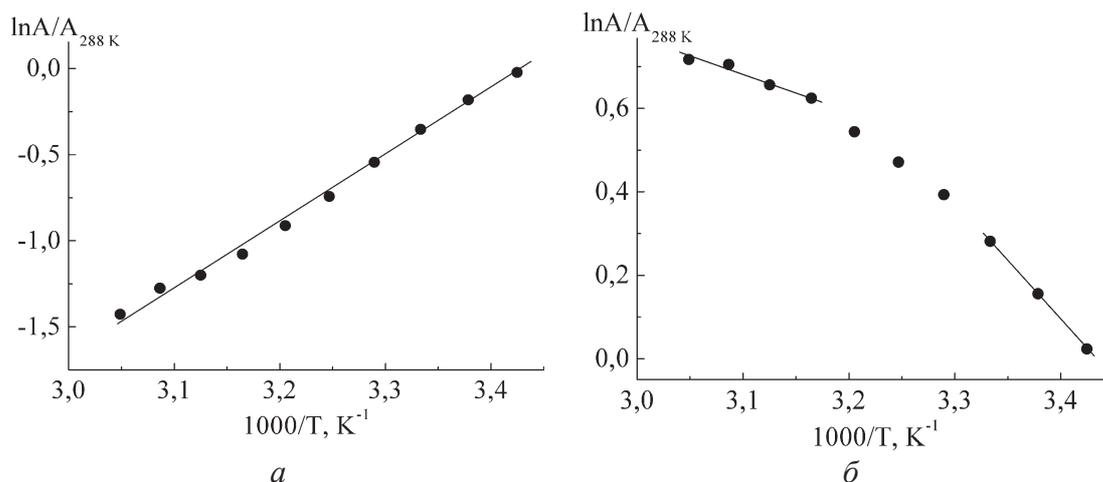


Рисунок 2 – Графики Вант-Гоффа для кислотно-основных равновесий H₂ТАФП *a* – λ = 640 нм; *б* – λ = 515 нм

В связи с тем, что в серии спектров поглощения отсутствует изобестическая точка, для измерения спектров флуоресценции выбрана λ_{возб} = 578 нм, на которой относительные изменения оптической плотности не превышают 5%. Доли молекул свободного основания [H₂ТАФП] и дважды протонированной формы [H₄ТАФП²⁺] = 1 – [H₂ТАФП] в нижнем возбужденном S₁ состоянии рассчитаны из балансного уравнения с использованием измеренного квантового выхода флуоресценции раствора Φ_{фл} при различных температурах (Таблица):

$$\Phi_{\text{фл}} = [\text{H}_2\text{ТАФП}] \Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_2\text{ТАФП}) + (1 - [\text{H}_2\text{ТАФП}]) \Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_4\text{ТАФП}^{2+}),$$

где Φ_{фл}⁰(H₂ТАФП) и Φ_{фл}⁰(H₄ТАФП²⁺) – квантовые выходы флуоресценции соответствующих форм. Доля молекул в дважды протонированной форме [H₄ТАФП²⁺] равна 1 – [H₂ТАФП].

Таблица – Доля свободного основания и дважды протонированной формы 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина и квантовый выход флуоресценции нижнего возбужденного S₁ состояния в водном растворе при различных температурах

T, K	288	293	298	303	308	313	318
[H ₂ ТАФП]	0,74	0,815	0,89	0,94	0,97	0,98	0,99
Φ _{фл} ·10 ²	6,35	6,03	5,7	5,46	5,33	5,28	5,23

Анализ результатов, представленных в таблице, позволяет заключить, что температурные зависимости для основного S₀ и нижнего возбужденного S₁ состояний аналогичны – рост температуры сопровождается депротонированием порфирина и увеличением доли сво-

бодного основания. График Вант-Гоффа (рис. 3) не линеаризуется и имеет вид выпуклой кривой, что так же можно интерпретировать как проявление последовательного присоединения/диссоциации протонов в нижнем возбужденном S_1 состоянии.

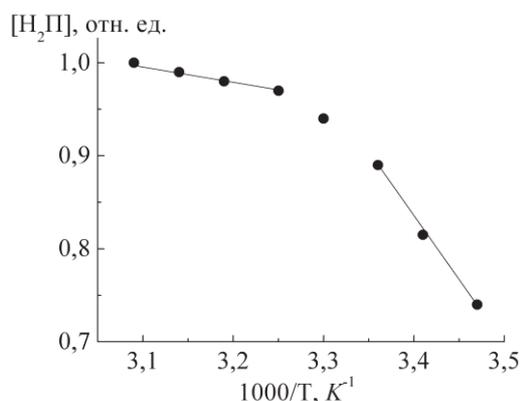


Рисунок 3 – График Вант-Гоффа для относительной концентрации молекул $H_2ТАФП$ в возбужденном S_1 состоянии в диапазоне температур 288 – 318 К

Таким образом, в результате исследования установлено, что дважды протонированная форма 5,10,15,20-тетракис-(4-триметиламинофенил)-порфирина формируется в результате последовательного присоединения двух протонов [3], при этом с ростом температуры кислотно-основное равновесие смещается в сторону стабилизации свободного основания порфирина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н. Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук // Минск, БГТУ. – 2019. – С. 216.
2. 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. спектр. – 2021. – Т. 88, № 1. – С. 25–33.
3. 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.