

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС-(4-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА И ЕГО ДВАЖДЫ ПРОТОНИРОВАННОЙ ФОРМЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. Г. Климович, А. Б. Крылов, Н. Н. Крук*

УДК 535.34+543.421/.422

Белорусский государственный технологический университет,
220006, Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmikalai@yahoo.com

(Поступила 16 ноября 2020)

Исследована температурная зависимость электронных спектров поглощения и флуоресценции 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина в слабокислых водных растворах в интервале температур 288—333 К. Установлено, что при увеличении температуры возрастает доля молекул в форме свободного основания в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях за счет уменьшения доли молекул в дважды протонированной форме. Депротонирование вызвано смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла вследствие уменьшения $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ с ростом температуры. При температурах раствора >293 К разность $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) < 0$, при $T < 293$ К $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) > 0$. Установлено, что при $T > 293$ К энергия активации депротонирования в S_0 - и S_1 -состояниях $E_a = 5.0$ и 3.4 кДж/моль, при $T < 293$ К возрастает до 20.3 и 56.2 кДж/моль. Данные отличия объяснены различной специфической сольватацией тетрапиррольного макроцикла в основном S_0 - и нижнем возбужденном S_1 -состояниях из-за изменения соотношения двух форм воды. При высоких температурах доминирует так называемая форма А с разупорядоченными водородными связями, при понижении температуры доли форм А и В, характеризующейся наличием системы водородных связей, сравнимы. При высоких температурах предпочтительна стабилизация свободного основания порфирина, при низких — его дважды протонированной формы.

Ключевые слова: порфирин, термохромизм, кислотно-основное равновесие, энергия активации, сольватация.

The temperature dependence of the electronic absorption and fluorescence spectra of 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin in weakly acidic aqueous solutions was studied in the temperature range of 288–333 K. It was found that the fraction of molecules in the form of a free base in the ground (S_0) and lower excited singlet (S_1) states increases with the temperature increase, due to a decrease in the fraction of molecules in the doubly protonated form. Deprotonation is caused by a shift in the acid-base equilibrium in the macrocycle core due to a decrease in $pK_a(S_0)$ and $pK_a(S_1)$ with the temperature increase. At solution temperatures >293 K, the difference $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) < 0$, and at $T < 293$ K the value $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) > 0$. It was found that activation energy of deprotonation in the S_0 and S_1 states is $E_a = 5.0$ and 3.4 kJ/mol at $T > 293$ K; it increases to 20.3 and 56.2 kJ/mol at $T < 293$ K. These differences are explained by different specific solvation of the tetrapyrrole macrocycle in the ground S_0 and lower excited S_1 states due to a change in the proportion of two forms of water. At higher temperatures so-called form A with disordered hydrogen bonding dominates, and when temperature decreases the amounts of the form A and form B, possessing strongly ordered system of hydrogen bonding, are comparable. As a result the porphyrin free base stabilization prevails at high temperatures, whereas the doubly protonated form dominates at lower temperatures.

Keywords: porphyrin, thermochromism, acid-base equilibria, activation energy, solvation.

SPECTRAL MANIFESTATIONS OF SPECIFIC SOLVATION OF THE 5,10,15,20-TETRAKIS-(4-SULFONATOPHENYL)-PORPHYRIN AND ITS DOUBLY PROTONATED FORM IN WATER SOLUTIONS

P. G. Klimovich, A. B. Krylov, M. M. Kruk* (Belarusian State Technological University, Minsk, 220006, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmikalai@yahoo.com)

Введение. Изучение влияния температуры на электронные спектры поглощения и люминесцентные свойства органических соединений представляет собой актуальное направление молекулярной спектроскопии, направленное на создание люминесцентных молекулярных термометров, оптических переключателей, управляемых тепловым воздействием, и температурных датчиков. В основе большинства известных термохромных эффектов, наблюдаемых у тетрапиррольных соединений, как правило, лежат явления, по которым их можно разделить на три группы.

В первой группе влияния температуры заключается в термическом заселении вышележащих электронных (электронно-колебательных) состояний, в результате которого в спектрах поглощения и/или флуоресценции проявляются новые переходы либо существенно изменяется их интенсивность. Энергетический зазор между такими состояниями может варьироваться в пределах от 1—100 [1—3] до 1000—3000 см^{-1} [4—7]. При малом энергетическом зазоре рост температуры приводит к заселению вышележащих подуровней мультиплетов [1—3] состояний, сформированных в результате снятия вырождения из-за снижения молекулярной симметрии по механизму Яна—Теллера [2]. При энергетических зазорах $\geq 10^3 \text{ см}^{-1}$ происходит заселение либо высоколежащих уровней в прогрессии вибронных состояний [4], либо новых электронных состояний [5]. К этой группе явлений следует отнести спектральные проявления стабилизации/дестабилизации состояний с переносом заряда, которые формируются в результате периферического замещения тетрапиррольного макроцикла группами, обладающими сильными электронодонорными или электроноакцепторными свойствами [6, 7].

В основе второй группы термохромных эффектов лежит конформационная лабильность тетрапиррольных соединений и супрамолекулярных систем на их основе. В случае, когда могут формироваться несколько стабильных конформеров, их относительные концентрации (т. е. равновесие между ними) можно изменить путем варьирования температуры, сообщив энергию, необходимую для преодоления потенциального барьера, разделяющего конформеры [8—14]. В таких системах конформационные превращения могут представлять собой как перемещение одного протона в ядре макроцикла — NH-таутомеризацию [8—12], так и движение больших молекулярных фрагментов относительно друг друга (в пределе — поворот двух макроциклов в димерной молекуле [13, 14]). В зависимости от высоты потенциального барьера термохромные явления могут наблюдаться и в основном, и в возбужденном(ых) состоянии(ях) молекулы, или только в одном из них [11, 12].

К третьей группе термохромных эффектов относятся межмолекулярные взаимодействия, которые способны влиять на электронную структуру молекулы. Данные явления, как правило, обратимые и включают в себя димеризацию, кислотно-основные равновесия в ядре и на периферии тетрапиррольного макроцикла, специфическую сольватацию ядра макроцикла (в первую очередь образование межмолекулярных водородных связей) и ионизирующихся групп периферических заместителей [10, 15—17]. Так, обнаружены изменения электронных спектров поглощения 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в подкисленных неорганическими кислотами водных растворах, содержащих Тритон X-100 [15]. Термохромизм предложено объяснить температурной зависимостью коэффициента распределения молекул порфирина между водной фазой, в которой молекулы порфирина находятся в виде дважды протонированной формы, и объемом внутри мицеллы, сформированной молекулами детергента, в котором стабилизируется свободное основание. Для ряда 5,10,15,20-тетра-арилпорфиринов, замещенных в *para*-положениях фенильных колец группами с сильной электронодонорной способностью ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), обнаружены термохромные эффекты при переходе от комнатной температуры к 77 K [16], которые объяснены существованием двух явлений: увеличением вероятности образования межмолекулярных водородных связей между полярными группами фенильных заместителей и молекулами растворителя с понижением температуры (5,10,15,20-тетра-(*n*- NH_2 -фенил)-порфирин) и смещением кислотно-основного равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой в сторону образования протонированных продуктов с понижением температуры (5,10,15,20-тетра-(*n*- OH -фенил)-порфирин). Термохромизм семейства свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов в этанольных растворах обусловлен специфическими эффектами сольватации ядра макроцикла, возникающими из-за температурной зависимости диэлектрической проницаемости этанола [17]. Показано, что термохромные эффекты определяются основностью пиррольных атомов азота, которая зависит от архитектуры периферического замещения макроцикла.

Термохромные явления последнего типа вызывают наибольший интерес, так как, с одной стороны, предоставляют возможность реализовать существенные спектральные изменения посредством относительно небольших температурных воздействий, а с другой — позволяют изучать особенности молекулярной структуры и физико-химических свойств сольватных оболочек молекул в растворах,

используя термохромные соединения как молекулярные зонды. В настоящей работе методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы температурные зависимости кислотно-основных равновесий в ядре тетрапиррольного макроцикла водорастворимого 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях (рис. 1). Изучено поведение $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ при изменении температуры раствора в диапазоне 288—333 К. Проанализированы роль специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла и изменения полярности водного раствора в кислотно-основных равновесиях в основном S_0 - и нижнем возбужденном синглетном S_1 -состояниях.

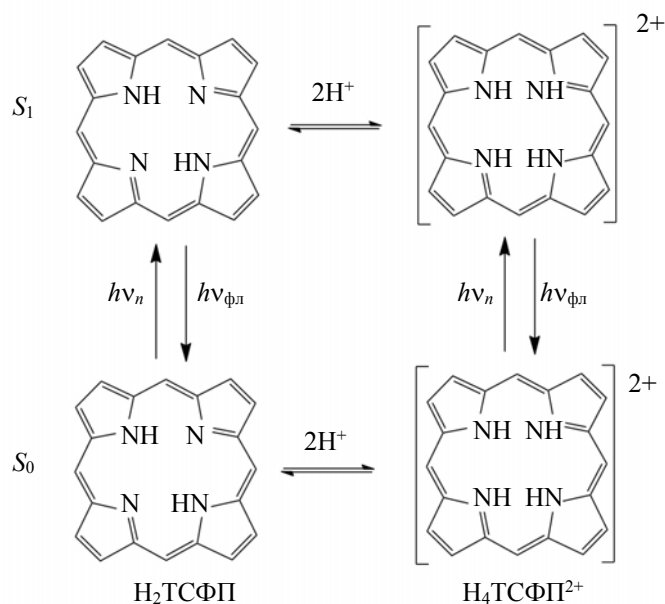


Рис. 1. Схема кислотно-основных равновесий 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина в основном S_0 - и нижнем возбужденном синглетном S_1 -состояниях; заместители в *мезо*-положениях макроцикла не показаны

Материалы и методы. Объект исследования — тетранатриевая соль 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфонатофенил)-порфирина (свободное основание H_2TSP , дважды протонированная форма H_4TSP^{2+}) фирмы Aldrich (США) без дополнительной очистки. Бидистиллированную воду получали перегонкой по стандартным методикам. Эксперименты выполнены в кварцевых кюветках 1×1 см (Hellma, Германия), которые помещались в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра. При измерении температурных зависимостей спектров поглощения и флуоресценции проверялось, чтобы наблюдаемые спектральные изменения были полностью обратимы, т. е. при охлаждении нагретых растворов до исходной температуры спектры приобретали первоначальный вид. Концентрация порфирина в растворах не превышала $3 \cdot 10^{-6}$ М и определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [18]. При данных концентрациях молекулы порфирина в водном растворе находятся в мономерной форме и агрегационные эффекты исключены [18]. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуорометре CM 2203 (“Солар”, Беларусь). Квантовый выход флуоресценции Φ_{fl} растворов, содержащих молекулы H_2TSP и H_4TSP^{2+} в неизвестном соотношении, определяли относительным методом с использованием $\Phi_{fl}^0 = 0.058$ для H_2TSP и $\Phi_{fl}^0 = 0.13$ для H_4TSP^{2+} в качестве эталонных [18]. Диэлектрические проницаемости воды при различных температурах взяты из [19, 20].

Результаты и их обсуждение. Для наблюдения термохромных явлений, обусловленных влиянием температуры на кислотно-основное равновесие, рабочие растворы должны содержать молекулы исследуемого соединения в двух формах, находящихся в равновесии [17]. В случае водного раствора порфирина это означает, что для основности макроцикла и pH раствора должно выполняться условие $|pK_a(S_0) - pH| < 1$. Для равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой $H_2TSP + 2H^+ \leftrightarrow H_4TSP^{2+}$ при температуре 295 ± 2 К значение $pK_a(S_0)$, усредненное

по данным [18, 21], равно 4.78. Для приготовления рабочего раствора к 3 мл дистиллированной воды добавляли 5 мкл разбавленного раствора монофторуксусной кислоты. В приготовленном растворе (рН 4.68) при $T = 293$ К доля молекул H_2TSP в основном электронном состоянии S_0 составляла 0.38. Доля молекул H_2TSP рассчитана на основании известных коэффициентов экстинкции в максимумах полосы $Sore$ для свободного основания (414 нм) и дважды протонированной формы (434 нм). Долей монопротонированных молекул пренебрегали вследствие ее малости у порфиринов, замещенных по *мезо*-положениям арильными фрагментами, которые не содержат стерически объемных групп в *орто*-положениях арильного кольца [22, 23]. При увеличении/уменьшении температуры раствора наблюдается увеличение/уменьшение доли молекул свободного основания H_2TSP за счет уменьшения/увеличения доли молекул в дважды протонированной форме H_4TSP^{2+} (рис. 2, табл. 1).

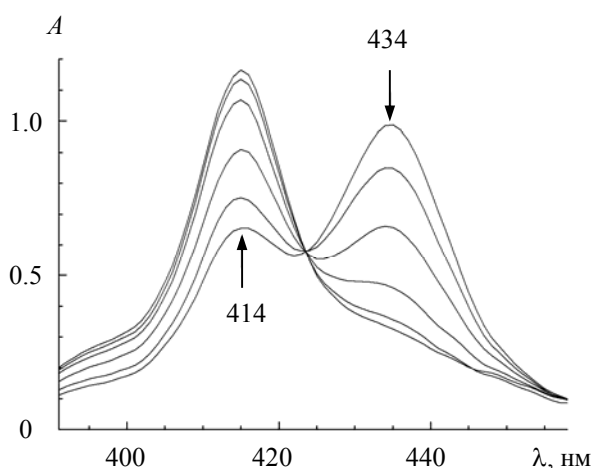


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина в области полосы $Sore$ в водном растворе в диапазоне температур 288—328 К; здесь и на рис. 3, 4 стрелками указано направление изменений при увеличении температуры

Т а б л и ц а 1. Доля свободного основания 5,10,15,20-тетракис-(4-сульфатофенил)-порфирина, квантовый выход флуоресценции и значения pK_a в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях в водном растворе при различных температурах

T, K	$[H_2TSP]$		Φ_{fl}	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$	ϵ
	S_0	S_1				
288	0.28	0.25	0.112	4.88	4.92	81.7
293	0.38	0.38	0.102	4.78*	4.78	80.0
303	0.59	0.69	0.080	4.64	4.59	76.2
313	0.70	0.81	0.070	4.49	4.31	72.8
323	0.78	0.91	0.064	4.40	4.17	69.8
333	0.81	0.95	0.062	4.36	4.06	66.5

П р и м е ч а н и е. Доля молекул в дважды протонированной форме $[H_4TSP^{2+}]$ не приводится, так как она однозначно связана с долей молекул свободного основания как $1 - [H_2TSP]$;

* Среднее значение литературных данных при 295 ± 2 К взято как эталонное.

Спектры флуоресценции растворов (рис. 3) измерены на $\lambda_{возб} = 424$ и 570 нм, соответствующих изобестическим точкам в спектрах свободного основания H_2TSP и дважды протонированной формы H_4TSP^{2+} . Полученные серии спектров обнаруживают одинаковую трансформацию при изменении температуры, поэтому для анализа выбрана серия спектров с лучшим отношением сигнал/шум ($\lambda_{возб} = 424$ нм). Доли молекул свободного основания $[H_2TSP]$ и дважды протонированной формы $[H_4TSP^{2+}] = 1 - [H_2TSP]$ в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии рассчитывали из ба-

ланского уравнения с использованием измеренного квантового выхода флуоресценции раствора $\Phi_{\text{фл}}$ при различных температурах:

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

где $\Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_2\text{ТСФП})$ и $\Phi_{\text{фл}}^0(\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+})$ — квантовые выходы флуоресценции соответствующих форм.

Сопоставление представленных в табл. 1 долей молекул $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ и $[\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}]$ в S_0 - и S_1 -состояниях показывает, что температурные зависимости в целом аналогичны — рост температуры сопровождается депротонированием порфирина и увеличением доли молекул свободного основания в растворе. Однако необходимо отметить больший размах изменений $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ и $[\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}]$ в S_1 -состоянии во всем исследуемом температурном диапазоне. Действительно, при переходе от 288 к 328 К доля $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ в S_1 -состоянии возрастает на ~ 0.75 , в то время как в основном S_0 -состоянии только на 0.53. Отметим, что совпадение долей $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ в S_0 - и S_1 -состояниях при 293 К случайно, так как величины получены независимо друг от друга на основании анализа спектров поглощения (S_0) и флуоресценции (S_1).

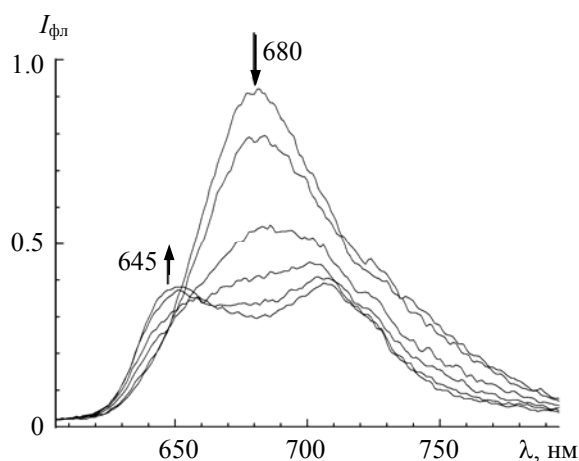


Рис. 3. Спектры флуоресценции 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфонатофенил)-порфирина в водном растворе в диапазоне температур 288—328 К, $\lambda_{\text{возб}} = 424$ нм

Увеличение доли молекул свободного основания с ростом температуры указывает на сдвиги кислотно-основного равновесия, обусловленные уменьшением $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$. Для их определения по уравнению Хендерсона—Хассельбалха рассчитаны теоретические сигмоидальные кривые титрования для каждой температуры [24]:

$$x = x_{\text{мин}} + (x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}) \frac{10^{n(\text{pH} - pK_a)}}{1 + 10^{n(\text{pH} - pK_a)}}, \quad (2)$$

где x , $x_{\text{мин}}$ и $x_{\text{макс}}$ — текущее (при данном pH), минимальное и максимальное значения доли молекул свободного основания соответственно; n — индекс Хилла, описывающий кооперативность депротонирования [18]. По величине $pK_a(S_0)$ при 293 К рассчитана сигмоидальная кривая титрования для данной температуры. Полагая, что индекс Хилла не зависит от температуры, сигмоидальные кривые и соответствующие значения pK_a при других температурах получаем простым сдвигом кривой вдоль оси pH так, чтобы рассчитанная доля молекул свободного основания $[\text{H}_2\text{ТСФП}]$ совпадала с сигмоидальной кривой (рис. 4, а). Аналогично определяем $pK_a(S_1)$ (рис. 4, б). Полученные значения $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ приведены в табл. 1.

Почти вдвое больше изменяется величина $pK_a(S_1)$ по сравнению с $pK_a(S_0)$ в одном и том же температурном диапазоне, что указывает на ощутимые различия в сольватации S_0 - и S_1 -состояний. На основании значительного увеличения стоксова сдвига $\Delta\lambda_{\text{ст}}$ дважды протонированной формы $\text{H}_4\text{ТСФП}^{2+}$ (702 см^{-1}) по сравнению со свободным основанием $\text{H}_2\text{ТСФП}$ (220 см^{-1}) следует предположить наличие у нее существенной конформационной релаксации в S_1 -состоянии. Таким образом, если амплитуда отклонения макроциклических атомов от средней плоскости макроцикла в S_1 -состоя-

нии возрастает, атомы азота пиррольных колец седлообразно искаженного макроцикла дважды протонированной формы H_4TSP^{2+} становятся еще более доступны для взаимодействий с молекулами воды [25]. Увеличение доступности пиррольных протонов для молекул воды способствует большим изменениям кислотно-основного равновесия по сравнению с основным состоянием (см. табл. 1). Число молекул растворителя в первой координационной сфере определяет стехиометрию сольватации и соотносится с диэлектрической проницаемостью растворителя [26]. Ранее было установлено [17], что температурная зависимость депротонирования свободных оснований 5,10,15-триарилкоролов в этанольных растворах обусловлена процессами специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла. Показано, что влияние температуры раствора опосредовано зависимостью диэлектрической проницаемости растворителя от температуры. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости у воды выражена сильнее, чем у этанола: при росте температуры от 288 до 333 К величина ϵ снижается с 81.7 до 66.5 по линейному закону [19, 20]. Поэтому изменение свободной энергии сольватации ΔG_S , которая, согласно модели Борна, явно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя [27], должно быть значительным.

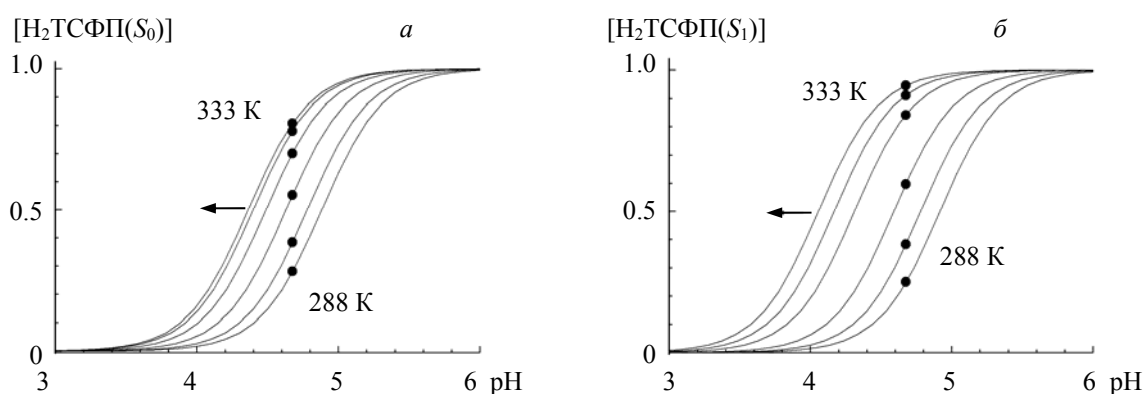


Рис. 4. Рассчитанные по уравнению (2) теоретические кривые титрования при различных температурах для основного S_0 - (а) и для нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояний (б); точки — измеренная доля молекул свободного основания $[H_2TSP]$ в растворе

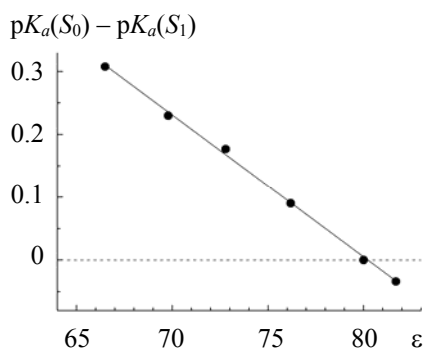


Рис. 5. Зависимость $(pK_a(S_0) - pK_a(S_1))$ от диэлектрической проницаемости водного раствора

На рис. 5 показана зависимость разности $pK_a(S_0) - pK_a(S_1)$ от диэлектрической проницаемости ϵ водного раствора. Она описывается линейной функцией диэлектрической проницаемости ϵ . Очевидно, что как для основного S_0 -, так и для нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояний усиление сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла при увеличении диэлектрической проницаемости воды препятствует диссоциации протонов и стабилизирует дважды протонированную форму H_4TSP^{2+} . Уменьшение диэлектрической проницаемости воды с ростом температуры приводит к “разрыхлению” сольватной оболочки, которое способствует диссоциации протонов и стабилизирует свободное основание H_2TSP . Проводя аналогию рассматриваемых явлений с термохромизмом

свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов в этанольных растворах [17], отметим, что в этих случаях рассматриваются различные кислотно-основные равновесия. В случае термохромизма растворов корролов рассматривалось равновесие между свободным основанием и его монодепротонированной формой, причем с ростом температуры один протон диссоциировал от свободного основания. В настоящей работе рассматривается равновесие между свободным основанием и его дважды протонированной формой, а с ростом температуры два протона диссоциируют от дважды протонированной формы и образуется свободное основание. Общим для двух случаев является то, что рост температуры стабилизирует ту из двух находящихся в равновесии форм, в которой ядро тетрапиррольного макроцикла содержит меньше протонов.

Различный наклон зависимостей $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ от диэлектрической проницаемости раствора приводит к их пересечению при $\epsilon = 80$ (при 293 К). Это означает, что при $T > 293$ К основность нижнего возбужденного S_1 -состояния ниже, чем основного S_0 -состояния ($pK_a(S_1) - pK_a(S_0) < 0$), и, напротив, если $T < 293$ К, то основность S_1 -состояния выше, чем S_0 -состояния ($pK_a(S_1) - pK_a(S_0) > 0$). Спектрально-люминесцентные характеристики не обнаруживают заметного изменения стоксова сдвига $\Delta\lambda_{ст}$ от температуры (рис. 2 и 3), поэтому нет оснований предполагать, что такие изменения $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$ обусловлены различием в величине (либо характере) конформационной релаксации в возбужденном S_1 -состоянии. Скорее всего, они обусловлены зависимостью от температуры межмолекулярных взаимодействий порфиринового макроцикла и молекул воды в сольватной оболочке порфирина. Для проверки этого предположения определены термодинамические характеристики процесса депротонирования в S_0 - и S_1 -состояниях с помощью уравнения Вант-Гоффа. Анализ полученных зависимостей (рис. 6) показывает, что в исследуемом температурном диапазоне они не линеаризуются, а имеют вид выпуклых кривых по отношению к оси абсцисс. Такой вид зависимости Вант-Гоффа часто встречается для ферментативных реакций и обусловлен наличием двух конкурирующих форм фермента (активных центров), каждая из которых доминирует в своем температурном интервале, а выпуклость зависимости показывает, что энергия активации процесса E_a уменьшается при возрастании температуры [28]. Очевидно, что при высоких (313—333 К) и низких (< 293 К) температурах факторы, влияющие на равновесие между свободным основанием H_2TSP и дважды протонированной формой H_4TSP^{2+} , различаются. Действительно, в этих температурных диапазонах зависимости Вант-Гоффа могут быть удовлетворительно описаны линейной функцией. Соответственно определены энергии активации E_a реакции депротонирования (табл. 2).

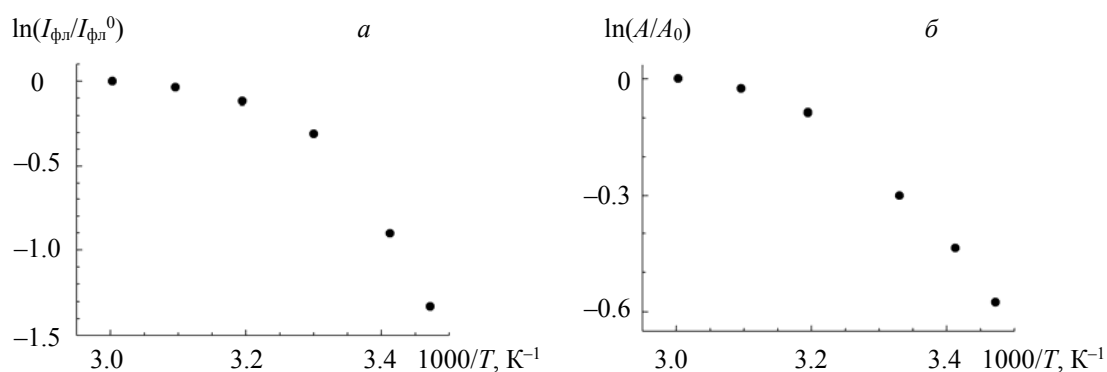


Рис. 6. Зависимость Вант-Гоффа для относительной концентрации молекул свободного основания H_2TSP в диапазоне температур 288—333 К: *a* — в основном S_0 -состоянии (доля молекул $[H_2TSP]$ рассчитана по отношению поглощения при 414 и 434 нм); *б* — в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии (доля молекул $[H_2TSP]$ рассчитана по уравнению (1))

Из табл. 2 видно, что при более низких температурах высота активационного барьера существенно превышает kT и, соответственно, равновесие смещено в направлении стабилизации дважды протонированной формы. При этом активационный барьер значительно увеличивается в нижнем возбужденном S_1 -состоянии, что еще больше смещает равновесие в сторону образования формы H_4TSP^{2+} . Такие изменения E_a объясняют большее увеличение $pK_a(S_1)$ по сравнению с $pK_a(S_0)$ при низких температурах. При повышении температуры энергия активации E_a уменьшается в 4 и 17 раз в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях. В результате в S_1 -состоянии

высота активационного барьера становится сравнимой с kT . При таких энергиях активации кислотно-основное равновесие смещается в сторону стабилизации свободного основания H_2TSP , что отражается в уменьшении $pK_a(S_0)$ и $pK_a(S_1)$, причем $pK_a(S_1) < pK_a(S_0)$.

Т а б л и ц а 2. Энергия активации E_a депротонирования макроцикла порфирина в основном (S_0) и нижнем возбужденном синглетном (S_1) состояниях в водном растворе при различных температурах

T, K	$E_a, \text{см}^{-1}$ (кДж/моль)	
	S_0	S_1
313—333	420±100 (5.0)	280±100 (3.4)
<293	1700±200 (20.3)	4700±200 (56.2)

Макроскопические (объемные) характеристики воды в исследуемом температурном диапазоне изменяются монотонно и не могут объяснить резкие различия в кислотно-основном равновесии порфирина в водном растворе при относительно небольших изменениях его температуры. Причина заключается в специфических межмолекулярных взаимодействиях в сольватной оболочке растворенной молекулы. Известно, что в воде формируется разветвленная сеть водородных связей, структура которой в исследуемом температурном диапазоне описывается сосуществованием двух форм воды — А и В [29]. Форма А характеризуется разупорядоченными водородными связями и доминирует при высоких температурах: при 333 К доля молекул воды в форме А $f_A = 0.72$. Понижение температуры приводит к уменьшению доли f_A молекул воды в форме А за счет увеличения доли f_B молекул воды в форме В, которая характеризуется структурированной сетью водородных связей тетраэдрического вида: в диапазоне 273—293 К соотношение долей двух форм ~ 1 (при 293 К $f_A/f_B = 0.53/0.47$, при 273 К $f_A/f_B = 0.47/0.53$ [29]). Энтальпия активации структурного перехода между двумя формами воды 12.5 кДж/моль (1060 см^{-1}) [29] соответствует энтальпии разрыва водородных связей в воде [30]. Изменения кислотно-основных свойств в S_0 - и S_1 -состояниях молекулы H_2TSP в зависимости от температуры отражают формирование различных по строению (и, как следствие, по свойствам, что проявляется в различных энергиях активации E_a депротонирования ядра макроцикла) сольватных оболочек молекулы порфирина. При более высоких температурах, когда в воде доминирует форма А, формируется “рыхлая” сольватная оболочка с относительно небольшой энергией сольватации, которая способна обеспечить эффективную сольватацию диссоциированного(ых) протона(ов) и пересольватацию порфиринового макроцикла после диссоциации протонов. В результате стабилизируется свободное основание порфирина H_2TSP . Понижение температуры приводит к возрастанию доли формы В в растворе, и значительная часть молекул порфирина сольватируется водой в форме В. Чтобы сольватировать протон(ы) после диссоциации требуются значительные энергетические затраты на перестройку “жесткой” структурированной сети водородных связей. Это делает депротонирование макроцикла невыгодным с термодинамической точки зрения и стабилизирует дважды протонированную форму H_4TSP^{2+} .

Заключение. Термохромизм 5,10,15,20-тетраakis-(4-сульфonatoфенил)-порфирина в водном растворе обусловлен смещением кислотно-основного равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой. Установлено, что увеличение доли молекул в форме свободного основания при повышении температуры раствора обусловлено результатом одновременного протекания универсальных взаимодействий, вызванных уменьшением полярности микроокружения молекулы порфирина при повышении температуры, и процессов специфической сольватации, вызванных существованием двух форм воды, которые по-разному сольватируют молекулы в растворе. Энергия активации E_a депротонирования макроцикла порфирина при понижении температуры, когда значительная часть молекул порфирина сольватируется водой в форме В, значительно больше, чем при высокой температуре, когда молекулы порфирина преимущественно сольватируются водой в форме А. При этом характер изменения $pK_a(S_1)$ нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния по отношению к $pK_a(S_0)$ основного S_0 -состояния определяется различными соотношениями энергий активации E_a : при температурах <293 К энергия активации больше в S_1 -состоянии, а при более высоких температурах больше энергия активации в основном S_0 -состоянии.

- [1] **Н. Н. Крук, А. С. Старухин.** Журн. прикл. спектр., **74** (2007) 460—464 [**N. N. Kruk, A. S. Starukhin.** *J. Appl. Spectr.*, **74** (2007) 508—513]
- [2] **М. М. Крук, А. С. Старухин, R. Czerwiec.** *J. Porph. Phthal.*, **12** (2008) 1201—1210
- [3] **Н. Н. Крук, А. С. Старухин.** Опт. и спектр., **111** (2011) 756—763
- [4] **D. J. Quimby, F. R. Longo.** *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5111—5117
- [5] **J. M. Lupton.** *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 2478—2480
- [6] **F. J. Vergeldt, R. B. M. Koehorst, A. Van Hoek, T. Schaafsma.** *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 4397—4405
- [7] **Н. Н. Крук.** Журн. прикл. спектр., **73** (2006) 613—619 [**N. N. Kruk.** *J. Appl. Spectr.*, **73** (2006) 686—693]
- [8] **R. J. Abraham, G. E. Hawkes, K. M. Smith.** *Tetrahedron Lett.*, **15** (1974) 1483—1486
- [9] **A. Sarai.** *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 5554—5562
- [10] **E. I. Zenkevich, A. M. Shulga, I. V. Filatov, A. V. Chernook, G. P. Gurinovich.** *Chem. Phys. Lett.*, **120** (1985) 63—68
- [11] **M. M. Kruk, T. H. Ngo, P. Verstappen, A. S. Starukhin, J. Hofkens, W. Dehaen, W. Maes.** *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10695—10703
- [12] **Ю. Х. Аджиб, Т. Б. Карлович, Л. Л. Гладков, В. Маес, Н. Н. Крук.** Журн. прикл. спектр., **86** (2019) 345—351 [**Y. H. Ajeeb, T. B. Karlovich, L. L. Gladkov, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 389—395]
- [13] **F. V. A. Camargo, H. L. Anderson, S. R. Meech, I. A. Heisler.** *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 14660—14667
- [14] **A. Višniakauskas, D. Din, M. Qourashi, I. Boczarov, M. Balaz, H. L. Anderson, M. K. Kuimova.** *Chem. Eur. J.*, **23** (2017) 11001—11010
- [15] **K. Tsukahara, M. Tsunumori, Y. Yamamoto.** *Inorg. Chim. Acta*, **118** (1986) L21—L22
- [16] **Y. Mori, M. Sasaki, C. Daian, S. Yamada, K. Maeda.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65** (1992) 3358—3361
- [17] **Ю. Х. Аджиб, А. А. Минченя, П. Г. Климович, В. Маес, Н. Н. Крук.** Журн. прикл. спектр., **86** (2019) 697—704 [**Y. H. Ajeeb, A. A. Minchenya, P. G. Klimovich, W. Maes, M. M. Kruk.** *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 788—794]
- [18] **Th. Gensch, C. Viappiani, S. Braslavsky.** *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 10573—10582
- [19] **G. Akerlöf.** *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932) 4125—4139
- [20] **A. Cattenecio, Y. Dariuch, C. Magallanes.** *Chem. Phys. Lett.*, **367** (2003) 669—671
- [21] **G. M. Williams, P. Hambright.** *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 562—578
- [22] **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
- [23] **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
- [24] **И. Я. Берштейн, Ю. Л. Каминский.** Спектрофотометрический анализ в органической химии, Москва, Химия (1986)
- [25] **M. O. Senge, S. A. MacGovan, J. O'Brien.** *Chem. Commun. (Camb.)*, **51** (2015) 17031—17063
- [26] **К. Райхардт.** Растворители и эффекты среды в органической химии, пер. с англ., Москва, Мир (1991)
- [27] Физическая химия, в 2 кн., Электрохимия. Химическая кинетика и катализ, уч. для вузов, под ред. К. С. Краснова, Москва, Высш. школа (2001)
- [28] **М. В. Волькенштейн.** Биофизика, Москва, Наука (1988)
- [29] **H. Hamaguchi.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **21** (2018) 991—997
- [30] **D. M. Carey, G. M. Korenowski.** *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 2669—2676