

Особенности протонного обмена в среде C_6D_6 производного хлорина e_6 с 2-гидроксиэтильной группой на периферии макроцикла

А. Л. Столыпко, Д. В. Бельх[@]

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Россия

[@]Corresponding author E-mail: belykh-dv@mail.ru

Изучены зависимости ряда параметров обменных процессов с участием хлорина e_6 13-N(2-гидроксиэтил)амида 15,17-диметилового эфира в среде дейтеробензола от концентрации хлорина и температуры. Показано, что обмен протонов групп NH макроцикла с гидроксильной группой является межмолекулярным и происходит при образовании ассоциата порфирина-порфирин, в котором молекулы соединены водородной связью между внутрициклическими группами NH и периферической гидроксильной группой. Перенос протонов между внутрициклическими группами NH происходит при участии ассоциированных с порфирином молекул воды. Результаты изучения зависимости химических сдвигов сигналов протонов групп, участвующих в обменных процессах, от концентрации и температуры позволяют предположить, что образующаяся при ассоциации изученного хлорина и воды структура, обеспечивающая перенос протонов, состоит не более чем из трех молекул воды. Конкурирующим процессом образованию ассоциата порфирина с молекулами воды является образование ассоциатов порфирина-порфирин за счет стекинг-взаимодействий между макроциклами. Образование таких ассоциатов влияет на скорость и механизм протонного обмена.

Ключевые слова: Производные хлорофилла *a*, порфирины, спектроскопия EXSY, протонный обмен, хлорин e_6 .

Features of Proton Exchange in the C_6D_6 Medium of the Chlorin e_6 Derivative with a 2-Hydroxyethyl Group at the Periphery of the Macrocycle

Alexander L. Stolypko and Dmitriy V. Belykh[@]

Institute of Chemistry of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 167000 Syktyvkar, Russia

[@]Corresponding author E-mail: belykh-dv@mail.ru

The dependences of a number of parameters of exchange processes involving chlorin e_6 13-N(2-hydroxyethyl)amide 15,17-dimethyl ester in deuterobenzene on concentration and temperature were studied. It has been shown that the exchange of protons of the NH groups of the macrocycle with hydroxyl group is intermolecular and occurs during the formation of a porphyrin-porphyrin associate, in which the molecules are connected by a hydrogen bond between the intracyclic NH groups and the peripheral hydroxyl group. The proton exchange between intracyclic NH groups occurs with the participation of water molecules associated with the porphyrin. The results of the study of the dependence of chemical shifts of proton signals of groups participating in exchange processes on concentration and temperature allow us to assume that the structure formed during the association of the studied chlorin and water, which ensures the transfer of protons, consists of no more than three water molecules. A competing process for the formation of a porphyrin associate with water molecules is the formation of porphyrin-porphyrin associates due to stacking interactions between macrocycles. The formation of such associates affects the rate and mechanism of the proton exchange.

Keywords: Chlorophyll *a* derivatives, porphyrins, EXSY spectroscopy, proton exchange, chlorin e_6 .

Введение

Протонный обмен и образование водородных связей с участием порфиринов и их аналогов играет значительную роль при реализации рецепторной^[1,2] и органокаталитической^[2,3] функций этих макрогетероциклов, а также при формировании супрамолекулярных систем с их участием (агрегатов различного строения в растворах: органо-неорганических систем, образующихся при взаимодействии порфиринов с неорганическими материалами, молекулярных кристаллов, и др.).^[1-9] В связи с этим изучение протонного обмена, в котором задействованы внутрициклические группы NH и периферические заместители молекул порфиринов и их аналогов, представляет большой интерес. Наличие в молекуле нескольких неэквивалентных протонодонорных групп может существенно влиять на перечисленные процессы,^[1-8] поэтому информация об их участии в обмене также представляет значительный интерес. В качестве партнера по протонному обмену с порфирином во многих системах выступает вода. Протонный обмен порфиринов с водой интересен не только сам по себе, но и как модельная реакция, позволяющая сравнить активность различных протонодонорных групп в молекуле порфирина.^[10-15] Различия в активности в протонном обмене неэквивалентных протонодонорных групп в молекулах производных хлорофилла были продемонстрированы нами ранее методами DOSY^[13] и EXSY.^[15] На основании сопоставления скоростей переноса протонов, полученных методом EXSY, было показано, что, помимо межмолекулярного протонного обмена, происходит обмен непосредственно между внутрициклическими группами NH.^[15] В этой же работе нами были исследованы обменные процессы с участием ряда производных хлорофилла *a* и воды в среде дейтеробензола при помощи 2D EXSY и показано, что в случае хлорина e_6 13-N-(2-гидроксиэтил)амида 15,17-диметилового эфира **1** гидроксильная группа периферического заместителя в положении 13 участвует в протонном обмене, причем обмен протонами наблюдается как с молекулами воды, так и с внутрициклическими группами NH. Протонный обмен с участием групп OH и NH может происходить как через молекулу воды в качестве посредника, так и непосредственно между этими группами (внутри- или межмолекулярный обмен). Такие именно процессы происходят при переносе протона с групп NH макроцикла на гидроксильную группу установить на основании имеющихся данных не представляется возможным (структура соединения и возможные направления протонного обмена обобщенно представлены на Рисунке 1). Для выявления этих и других особенностей обменных процессов с участием соединения **1** в среде дейтеробензола в настоящей работе изучены зависимости ряда параметров протонного обмена от концентрации порфирина.

Эксперимент

Хлорин e_6 13-N-(2-гидроксиэтил)амид 15,17-диметилвый эфир **1** получен согласно описанной ранее методике.^[16] Спектральные характеристики (данные ^1H ЯМР и электронной

(UV-Vis) спектроскопии, а также масс-спектрометрии) исследованного соединения совпадают с описанными ранее.^[15] Исследуемые растворы запаиваются в стандартные ампулы ЯМР фирмы Bruker диаметром 5 мм. Все ранее проведенные эксперименты показывают, что образцы стабильны в течение, по крайней мере, 30 мес. Приготовление серии растворов выполнено последовательным разбавлением дейтеробензолом раствора с концентрацией хлорина **1** 5 ммоль/л. Концентрацию хлорина **1** в полученных при последовательном разбавлении дейтеробензолом растворах определяли по относительной интенсивности сигнала остаточных протонов в дейтеробензоле и сигнала протона в положении 20 (8.8 м.д.) соединения **1**. Измерения выполнены на спектрометре Bruker Avance II (рабочая частота 300 МГц). Спектры ^1H ЯМР и EXSY обрабатывались с использованием программы MestReNova 14.2.1-27684. Концентрация исследуемых соединений в C_6D_6 0.3-5 ммоль/л. Концентрация воды в C_6D_6 0.01 ммоль/мл. Параметры эксперимента EXSY: стандартная импульсная программа **noesyph** фирмы Bruker; количество накоплений NS = 48; число градиентных спектров TD (F1) = 256; дискретизация каждого спектра TD(F2)=16384; ширина спектра 3900 Гц; время смешивания D8 принимало значения 0.005 с, 0.01 с, 0.015 с, 0.02 с и 0.025 с; релаксационная задержка D1+AQ = 1.7 с (реализован режим fast noesy,^[17] времена релаксации для изучаемых протонов не превышают 1.5 с). Эксперименты по измерению химических сдвигов (XC) и концентрационных зависимостей скоростей обмена проводились при стабилизации температуры (25 °C) и с использованием воздушной подушки для уменьшения влияния внешних вибраций. Скорость потока воздуха в термостате 670 л/ч.

Температурные измерения в интервале от 25 °C до 35 °C проводились аналогично с изменением нескольких параметров: количество накоплений NS=72; число градиентных спектров TD(F1)=64; дискретизация каждого спектра TD(F2)=8192; ширина спектра 900 Гц; D1+AQ = 2.3 с.

Скорости переноса протонов характеризуются величинами $V_{ij} = k_{ij} \cdot X_i$, где k_{ij} – константа скорости переноса протонов из состояния *i* в состояние *j*, X_i – мольная доля протонов в состоянии *i* (*i, j* принимают значения: A, B, C, D). Константы скорости переноса протонов k_{ij} определялись в приближении начальных скоростей,^[18-20] в том числе для многостороннего обмена.^[21]

$$k_{ji} = \frac{I_{ij}(tm)}{I_{ij}(0)} \cdot \frac{1}{tm}, \quad (1)$$

где *tm* – время смешивания, $I_{ij}(0)$ и $I_{ij}(tm)$ величины интегралов диагональных и недиагональных кросс-пиков для обменивающихся протонов в спектре EXSY при *tm* = 0 и для текущего значения *tm* (0.005, 0.01, 0.015, 0.02 и 0.025 с). Формула (1) получена из определения элементов динамической матрицы: $K_{ij} = k_{ji}$.^[18] В работе^[22] для увеличения точности измерения констант кросс-релаксации было предложено использовать оба значения недиагональных кросс-пиков I_{ij} и I_{ji} . Поскольку для процесса многостороннего обмена выполняется общий принцип детального равновесия, т.е. $k_{ij} \cdot X_i = k_{ji} \cdot X_j$, что означает равенство скоростей прямого V_{ij} и обратного V_{ji} процессов переноса протонов между состояниями *i* и *j*, то метод измерения скоростей кросс-релаксации, использованный в работе^[22], может быть применен и для протонного обмена:

$$V_{ij} = V_{ji} = \frac{1}{2 \cdot tm} \left[\frac{I_{ji}(tm)}{I_{ji}(0)} \cdot X_i + \frac{I_{ij}(tm)}{I_{ij}(0)} \cdot X_j \right], \quad (2)$$

поскольку выполняется $V_{ij} = V_{ji}$, то скорость переноса протонов между состояниями *i* и *j* в обоих направлениях будем обозначать одним символом V_{ij} . В приближении начальных скоростей, когда $V_{ij} \cdot tm \ll 1$, для нашего случая можно пренеб-

речь влиянием спин-решеточной релаксации (времена T_1 для всех обменивающихся протонов находятся в интервале 0.9-1.5 с для всех концентраций и температур) и, как показано в работе,^[11] для данной группы веществ можно также пренебречь вкладом кросс-релаксации.

Измерения спектров EXSY проводились методом fast poesy.^[17] В работе^[17] изучено влияние укороченной релаксационной задержки D1 (в нашем случае $D1 \approx T_1$) на величины и симметрию недиагональных пиков. Расчет, согласующийся с полученными в работе^[17] экспериментальными данными, показал, что недиагональные элементы I_{ij} уменьшаются с увеличением задержки D1 как $[1 - \exp^{-(D1/T1)}]$ (T_{ij} – время спин-решеточной релаксации протонов в состоянии j), следуя тому же закону, что и зависимость величин $I_{ij}(0)$ от D1. Следовательно, использование укороченной релаксационной задержки в процессе накопления позволяет сократить время получения спектра 2D EXSY в несколько раз с минимальной потерей точности определения отношений $\frac{I_{ij}(tm)}{I_{ij}(0)}$, а, следова-

тельно, и скоростей переноса протонов V_{ij} (формула (2)). Для $D1 < 0.5T_1$ потеря точности происходит за счет существенно-го уменьшения отношения сигнал/шум.^[17]

Результаты и обсуждение

Как уже было отмечено, перенос протона групп NH макроцикла на гидроксильную группу и обратно возможен тремя путями (Схемы 1–3). Во-первых, воз-

можно прямое взаимодействие гидроксильной группы одной молекулы порфирина с группами NH макроцикла другой молекулы порфирина при образовании ассоциата порфирин-порфирин (межмолекулярный обмен, Схема 1). Во-вторых, возможно прямое внутримолекулярное взаимодействие гидроксильной группы с группами NH макроцикла (Схема 2). В-третьих, перенос протона групп NH макроцикла на гидроксильную группу и обратно может осуществляться при обменных процессах с участием молекулы воды, последняя в этом случае выступает в роли «посредника» (сначала обмен с H_2O по Схеме 1, затем обмен OH с H_2O по Схеме 3). Кроме того, не исключена параллельная реализация всех трех путей переноса.

Реализация каждого из перечисленных путей должна проявляться в зависимости скорости переноса протона от концентрации порфирина и воды. В связи с этим изучена зависимость скорости переноса протона групп NH макроцикла на гидроксильную группу и обратно от концентрации порфирина при постоянной концентрации воды (измерены скорости протонного обмена протонов внутрициклических групп NH и гидроксильной группой V_{AC} и V_{AD}). При межмолекулярном обмене с образованием ассоциата (первый случай) скорость переноса протона должна зависеть от квадрата концентрации порфирина. При прямом внутримолекулярном взаимодействии гидроксильной группы с группами NH макроцикла (второй случай) скорость

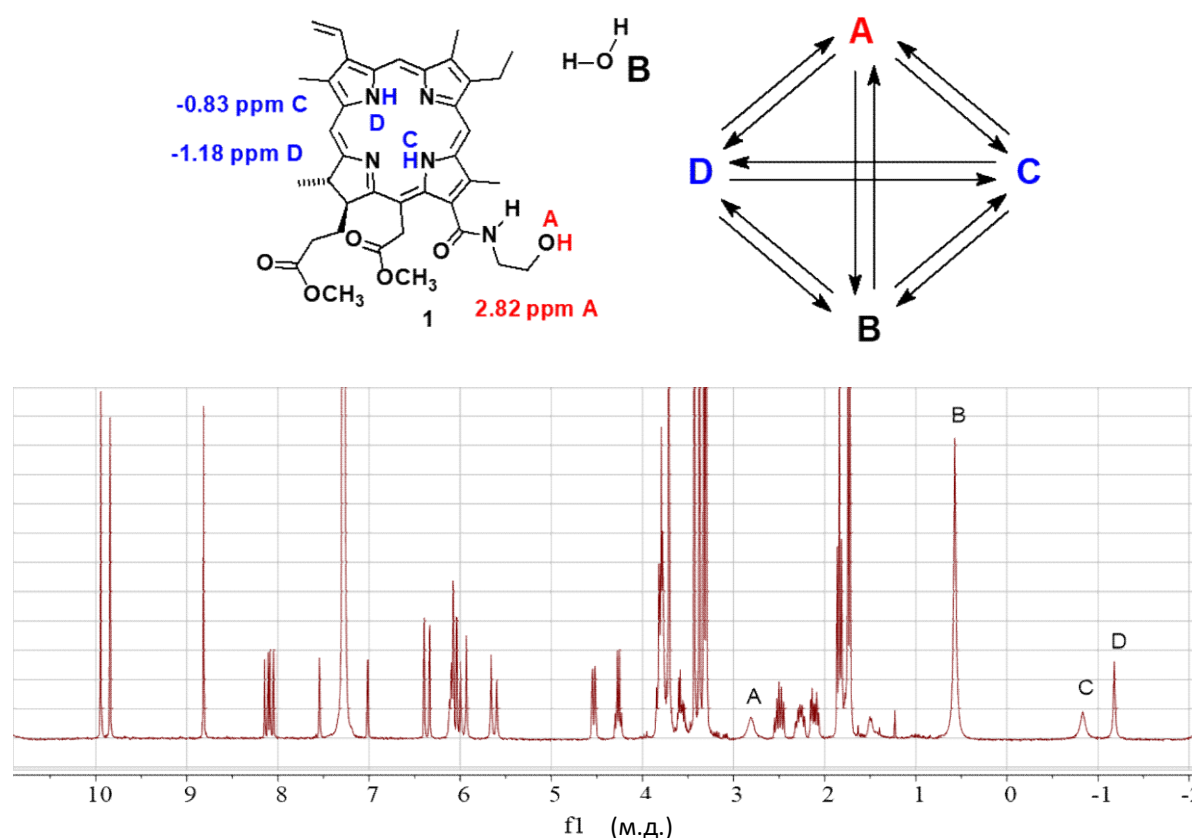


Рисунок 1. Структура, общая Схема возможных направлений протонного обмена и спектр ЯМР 1H хлорина e_6 13-N-(2-гидроксиэтил)амида 15,17-диметилового эфира (C_6D_6 , 300 МГц). А – сигнал протона гидроксильной группы, В – сигнал протонов воды, С – сигнал протона NH, D – сигнал протона NH.

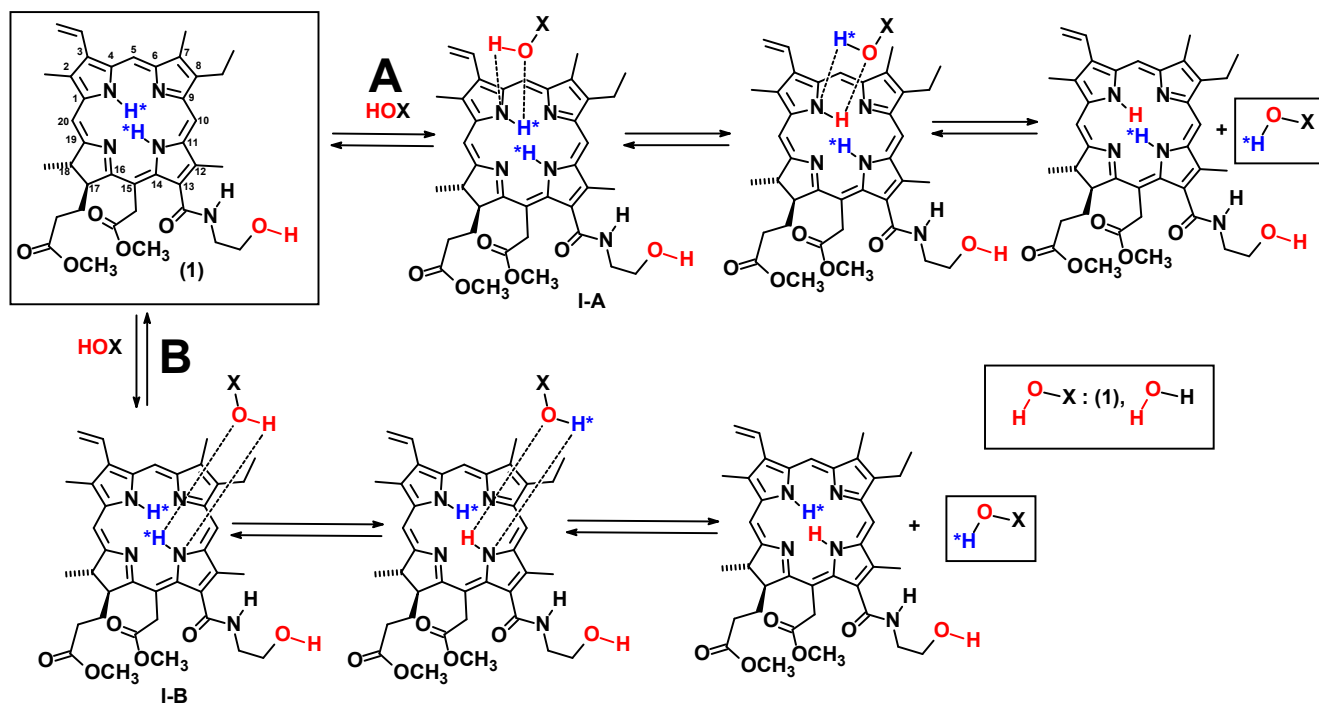


Схема 1

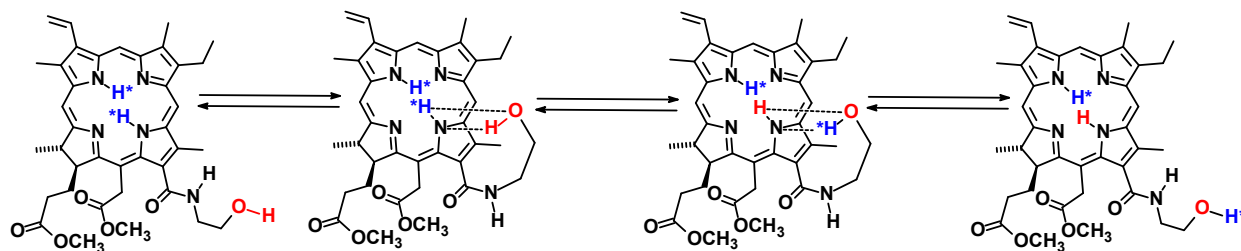


Схема 2

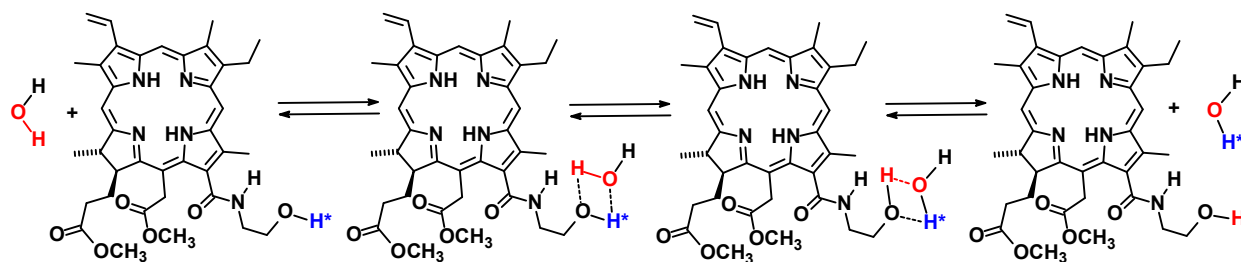


Схема 3

переноса протона не должна зависеть от концентрации порфирина. При осуществлении переноса протона «при посредничестве» молекулы воды (третий случай) скорость переноса протона должна иметь линейную зависимость от концентрации порфирина. Зависимости скоростей переноса протонов с NH на OH, определенные методом EXSY^[15] приведены на Рисунке 2.

В случае протона NH в пиррольном кольце III (протон C) полученная зависимость V_{AC} от концентрации практически однозначно аппроксимируется квад-

ратичной функцией – нормированный коэффициент детерминации $R^2 = 0.97$ (при аппроксимации линейной функцией – $R^2 = 0.79$). Квадратичная зависимость V_{AC} от концентрации порфирина соответствует второму порядку реакции по порфиру и, соответственно, переносу протона группы NH на гидроксильную группу при образовании ассоциата порфирин-порфирин согласно Схеме 1). Для протона NH в пиррольном кольце I (протон D) скорость переноса протона V_{AD} относительно невелика и характер зависимости ее величины

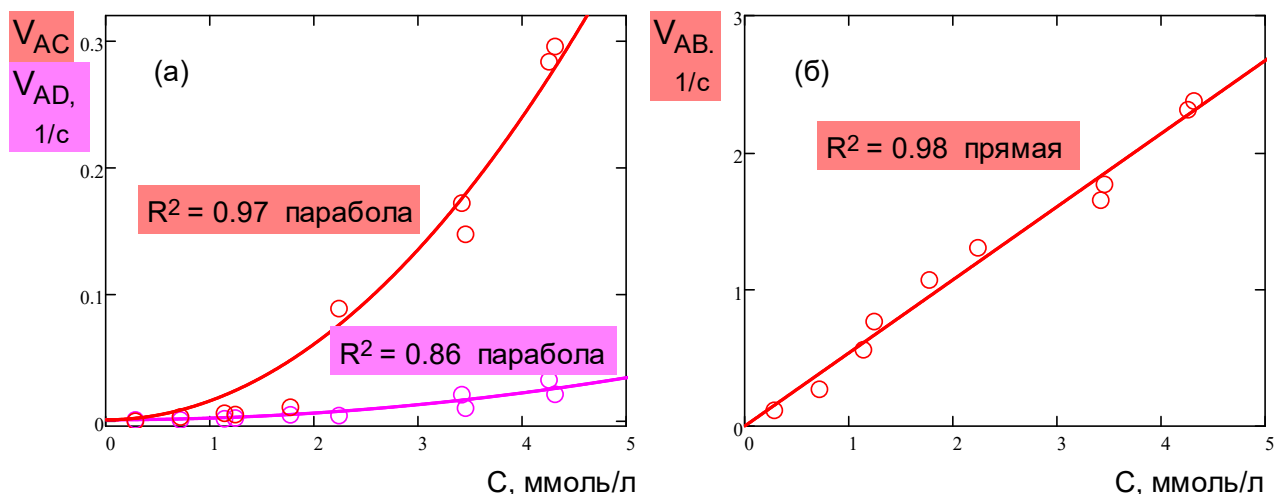


Рисунок 2. Зависимости скоростей протонного обмена между гидроксильной группой (протон А, Рисунок 1) и внутрициклической группой NH(III) (протон С) – V_{AC} ((а), красная линия), внутрициклической группой NH(I) (протон D) – V_{AD} ((а), фиолетовая кривая), и водой – V_{AB} (б) от концентрации хлорофилла **1** (C , ммоль/л). R^2 – нормированный коэффициент детерминации.

от концентрации проявляется менее четко, однако она также лучше аппроксимируется квадратичной функцией ($R^2 = 0.86$ против $R^2 = 0.70$ при аппроксимации линейной функцией). Необходимо отметить, что протон D слабо участвует и в обмене с водой (V_{BD} также относительно мала), хотя обмен с другой внутрициклической группой NH, как будет показано ниже, происходит достаточно интенсивно. Тем не менее, квадратичная зависимость V_{AC} от концентрации порфирина прямо указывает на образование ассоциата порфирин-порфирин в процессе обмена, что свидетельствует в пользу возможности аналогичного межмолекулярного обмена и с участием протона D. Однако, не исключено, что протон D попадает на гидроксильную группу после обмена с протоном С.

Зависимость V_{AB} от концентрации порфирина (Рисунок 2) имеет первый порядок и соответствует протонному обмену по Схеме 3. Величина V_{AB} наибольшая среди скоростей всех изученных процессов, что можно объяснить большей стерической доступностью протона гидроксильной группы по сравнению с другими протонами хлорофилла **1**.

Аналогичный характер имеет и зависимость V_{BC} от концентрации порфирина (Рисунок 3), причем скорость обмена в этом случае также достаточно высока.

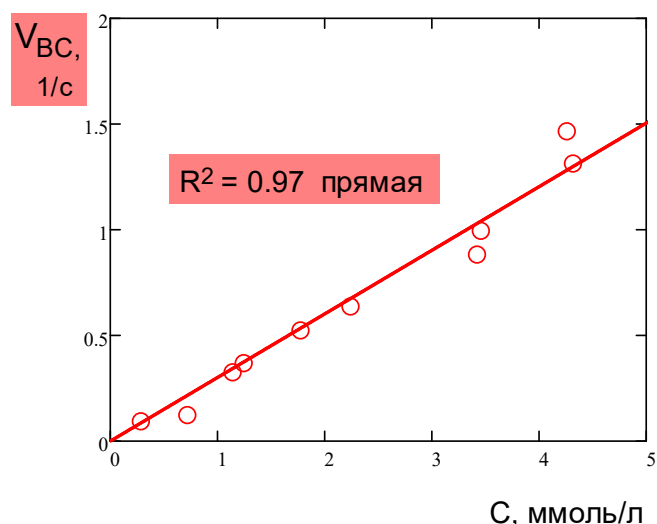


Рисунок 3. Зависимость скорости обмена внутрициклической группы NH(III) (протон С, Рисунок 1) и молекулы воды (протон В, Рисунок 1) V_{BC} от концентрации хлорофилла **1** (C , ммоль/л). R^2 – нормированный коэффициент детерминации.

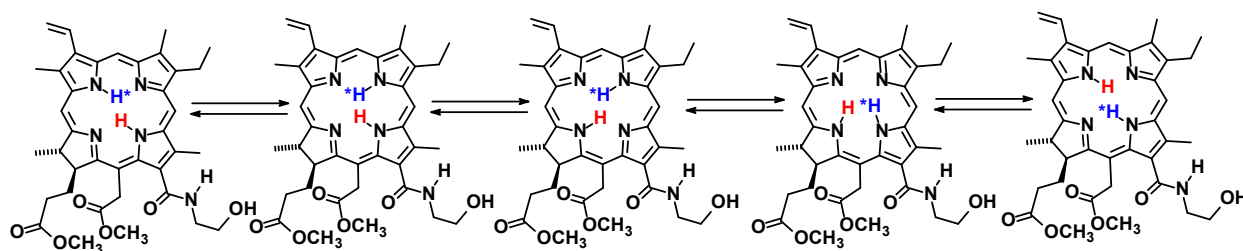


Схема 4

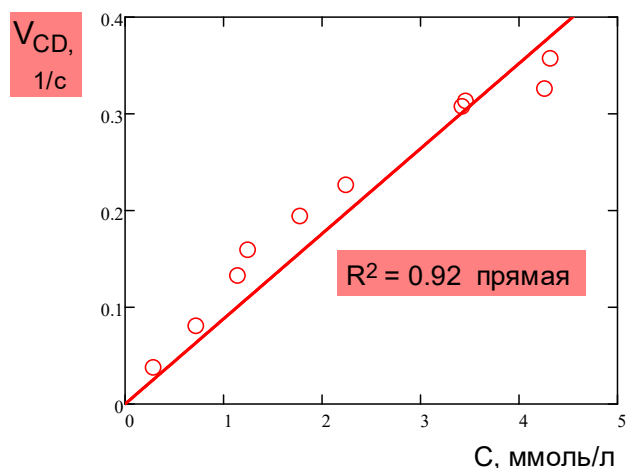


Рисунок 4. Зависимость скорости обмена внутрициклических групп NH(I) и NH(III) (протоны C и D, Рисунок 1) V_{CD} от концентрации хлорина **1** (C, ммоль/л). R^2 – нормированный коэффициент детерминации.

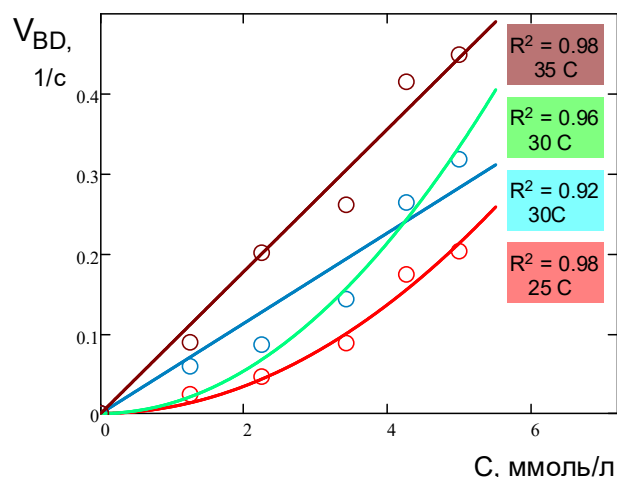


Рисунок 5. Зависимость скорости обмена внутрициклической группы NH(I) (протон D, Рисунок 1) и молекулы воды (протон B) V_{BD} от концентрации хлорина **1** (C, ммоль/л) при различных температурах. Для температуры 30 °C показаны аппроксимации экспериментальной зависимости линейной (синяя линия) и квадратичной (зеленая линия) функциями.

Известно, что протонный обмен порфиринов возможен как непосредственно внутри макроцикла (Схема 4), так и с участием молекул воды, которые могут служить посредниками при переносе протона (например, при последовательной реализации процессов, приведенных на Схеме 1).^[2,5,8] В первом случае реакция должна быть нулевого порядка и V_{CD} не должна зависеть от концентрации порфирина. При последовательной реализации процессов, приведенных на Схеме 1 (последовательность межмолекулярных переносов протона, с группы I-NH (протон D) на молекулу воды (протон B), а затем на группу III-NH (протон C) и обратно, V_{CD} должна увеличиваться при повышении концентрации порфирина при постоянной концентрации воды, т.е. процесс

должен иметь псевдопервый порядок по порфирину с линейным возрастанием V_{CD} . Полученная зависимость (Рисунок 4) соответствует второму варианту, что свидетельствует об участии молекул воды в переносе протонов между внутрициклическими группами NH.

Необходимо отметить, что Схема 1, не учитывает некоторые особенности обменных процессов с участием внутрициклических групп NH(I) и NH(III). Как уже было отмечено, группа NH(I) (протон D) гораздо менее активна в обменных процессах с участием гидроксильной группы, чем группа NH(III) (протон C). Активность группы NH(I) в обменных процессах с участием воды также ниже, чем у группы NH(III). Разную активность групп NH(I) и NH(III) в обменных процессах с молекулами воды можно объяснить на основании предположения о том, что участие молекул воды в переносе протонов между внутрициклическими группами NH может заключаться в образовании цепочки водородных связей между группами NH и молекулами воды, в которой перенос протонов осуществляется при перестройке водородных связей (Схема 5). Связыванием протона D с молекулами воды, образующими ассоциат с порфирином, и, как следствие, блокирование участия этого протона в других обменных процессах, можно объяснить низкие значения V_{BD} и V_{AD} . Кроме того, известно, что образование водородной связи с молекулой воды может стабилизировать таутомер с атомами водорода, расположенными при соседних внутрициклических атомах азота.^[4] Этот таутомер является промежуточным при несинхронном переносе протона, что способствует протонному обмену. Не исключено также, что реализуются оба механизма. С этим предположением согласуется тот факт, что механизм протонного обмена группы NH(I) с молекулами воды меняется при изменении температуры. Зависимость V_{BD} от концентрации порфирина при температуре 25 °C имеет квадратичный характер (Рисунок 5), что соответствует участию двух молекул порфирина в процессе обмена. Если участие протона D в обменных процессах в значительной степени заблокировано образованием ассоциата порфирин-вода, конкурирующий с ним процесс образования ассоциата порфирин-порфирин (реакция второго порядка по порфирину) препятствует образованию ассоциата порфирин-вода и, тем самым, способствует участию протона с группы NH(I) в обменных процессах. Необходимо отметить, что проявляющаяся в этом случае ассоциация порфириновых молекул происходит, по всей видимости, за счет стекинговых взаимодействий,^[8] а не путем образования водородных связей с участием групп NH и гидроксильной группы, что могло бы обеспечить прямой протонный обмен между ними.

Образование ассоциата порфирин-порфирин косвенно подтверждается изменением характера зависимости V_{BD} от концентрации порфирина при повышении температуры: при 35 °C вместо квадратичной наблюдается линейная зависимость аналогичная той, что наблюдалась для V_{AB} и V_{BC} , когда обмен происходит при ассоциации порфирина с водой без образования ассоциата «порфирин-порфирин» (Рисунок 5). При 30 °C концентрационная зависимость V_{BD} является промежуточной между линейной и квадратичной. По всей видимости, наблюдается параллельная реализация обоих механизмов.

Влияние образования ассоциата «порфирин-порфирин» и изменение механизма обмена может оказывать влияние на энергию активации (E_a) этого процесса (Рисунок 6). Как показал эксперимент, E_a протонного обмена, характеризующегося величиной V_{BD} , имеет зависимость от концентрации порфирина, причем при увеличении концентрации выше 3-4 ммоль/л энергетический барьер снижается. Изменение E_a при изменении концентрации соответствует протеканию как минимум двух различных процессов, вклад которых зависит от соотношения порфирин-вода. По всей видимости, при малой концентрации порфирина и, соответственно, большом избытке воды группа I-NH задействована в образовании водородных связи с «мостиковыми» молекулами воды, отрыв которых требует дополнительной энергии. Это может служить косвенным признаком образования относительно прочной структуры из двух-трех молекул. При малом мольном избытке воды устойчивых мостиковых структур не образуется (или образуется меньше) вследствие конку-

ренции с процессами ассоциации. Кроме того, появляется возможность для переноса протона с группы I-NH на несвязанные с порфирином молекулы воды. Таким образом, квадратичный характер зависимости V_{BD} от концентрации порфирина согласуется с предположением об участии в протонном обмене между внутрициклическими группами NH «мостикового» ассоциата порфирина с несколькими молекулами воды. При избытке молекул воды для достаточного количества молекул порфирина образуются «мостиковые» структуры, чем обеспечивается относительно высокая скорость обмена. При повышении концентрации порфирина среднее количество молекул воды, приходящееся на молекулу порфирина, не может обеспечить образование «мостиковых» структур у достаточного количества молекул порфирина, и величина V_{BD} уменьшается. Интересно, что E_a процессов протонного обмена с участием других групп не изменяется, что свидетельствует о независимости механизмов этих процессов от концентрации.

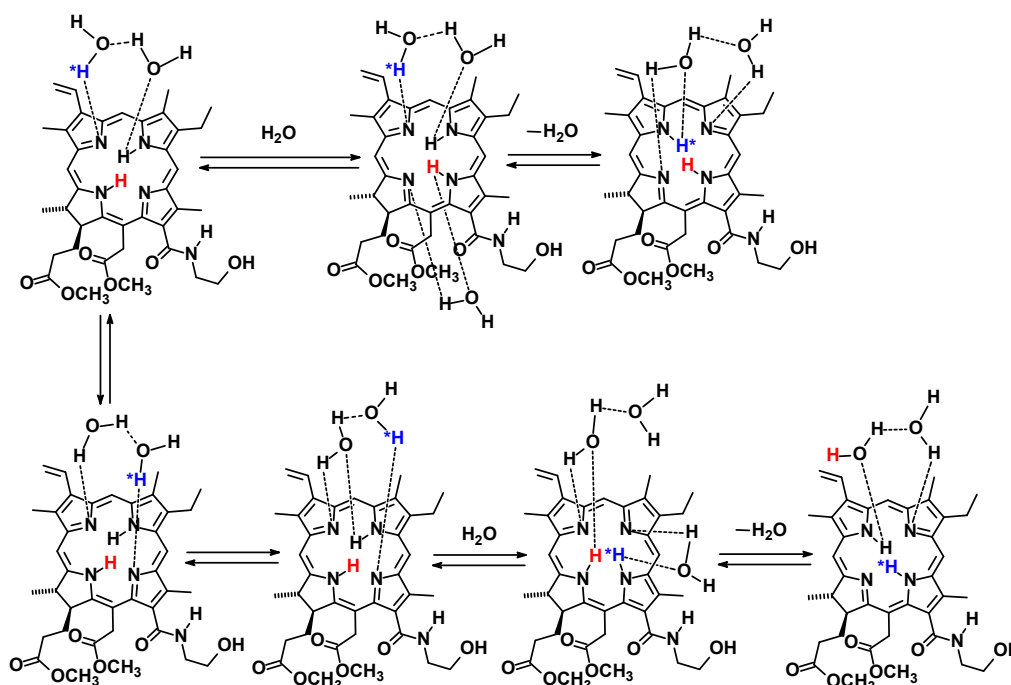


Схема 5

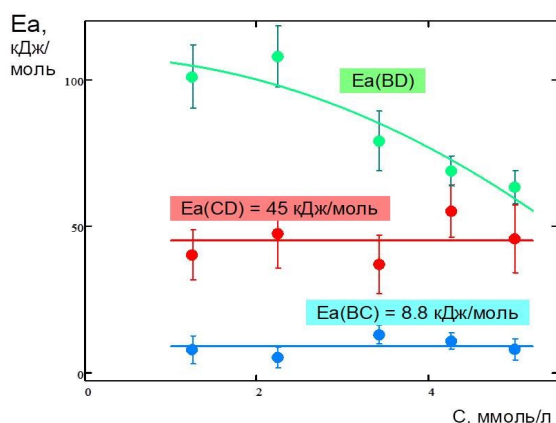


Рисунок 6. Энергия активации (E_a) процессов переноса протона при разных концентрациях хлорина 1 (C , ммоль/л).

Микроокружение участвующих в обменных процессах протонов влияет на хим. сдвиги их сигналов,^[8] поэтому изменение хим. сдвигов, соответствующее изменению окружения, может дополнительно и независимо характеризовать изученные процессы.

Зависимости хим. сдвига сигнала протона гидроксильной группы (протон А, $\delta(\text{OH})$) от температуры и концентрации порфирина однотипны (Рисунок 7). Величина $\delta(\text{OH})$ уменьшается при повышении температуры, что соответствует снижению доли гидроксильных групп, задействованных в образовании водородных связей. Сигнал протона гидроксильной группы смещается в сильное поле, при этом повышение температуры способствует разрушению межмолекулярных водородных связей. Смещение сигнала протона гидроксильной группы в слабое поле при повышении концентрации порфи-

рина свидетельствует о том, что образование водородной связи – не единственный фактор, влияющий на химический сдвиг сигнала этого протона. Однако однотипный характер зависимости $\delta(\text{OH})$ от концентрации при разных температурах свидетельствует о сходном характере взаимодействий, происходящих с участием гидроксильной группы в среде C_6D_6 .

Влияние концентрации порфирина и температуры на хим. сдвига сигнала протонов воды ($\delta(\text{H}_2\text{O})$) имеет более сложный характер (Рисунок 8). При повышении концентрации порфирина сигнал протонов воды смещается в слабое поле, что, по всей видимости, связано с образованием водородных связей молекулы воды с внутрициклическими атомами азота макроцикла. При концентрациях до 2.2 ммоль/л при нагревании сигнал протонов воды смещается в слабое поле подобно тому, как это происходит с сигналами протонов воды в бензоле без порфирина. Возможная причина сдвига сигнала протонов воды в слабое поле заключается в разрушение

водородной связи с молекулой бензола. В этом случае акцептором водородной связи выступает π -электронное облако молекулы бензола и сигнал протона воды смещается в сильное поле, поскольку протон находится над бензольным кольцом. Разрушение такой водородной связи ведет к сдвигу сигнала протона воды в слабое поле. По всей видимости, при низких концентрациях порфирина этот процесс остается доминирующим фактором, влияющим на $\delta(\text{H}_2\text{O})$. При более высоких концентрациях порфирина на $\delta(\text{H}_2\text{O})$ начинает влиять взаимодействие с порфириновым макроциклом. Образующиеся при этом водородные связи существенно прочнее тех, что образуются с бензолом, поэтому относительно небольшие количества порфирина успешно конкурируют с бензолом при образовании водородных связей и смещают сигнал протонов воды в слабое поле. При повышении температуры сигнал смещается в сильное поле, что соответствует разрыву водородных связей с порфирином.

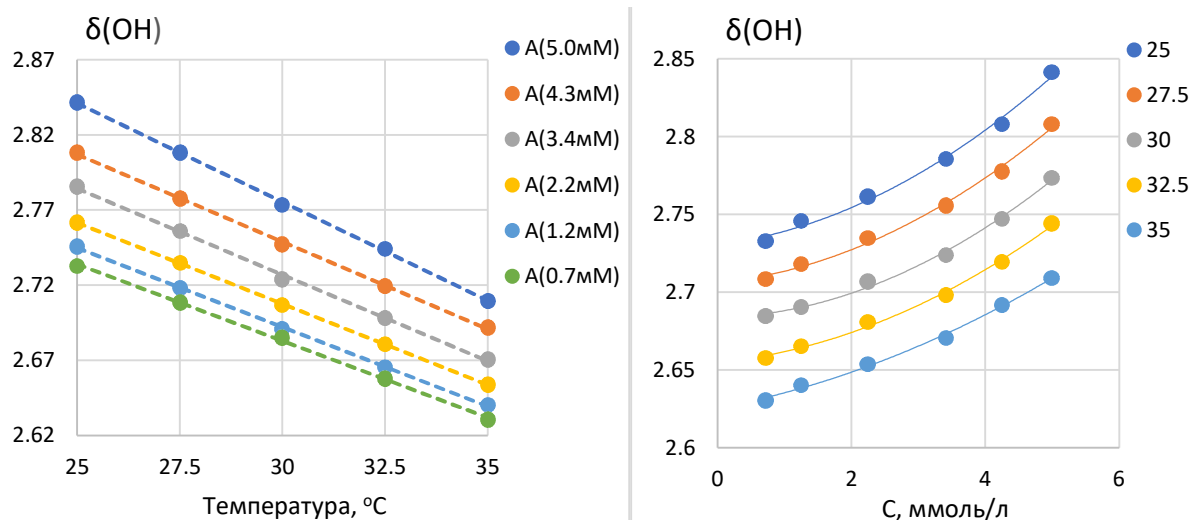


Рисунок 7. Зависимость хим. сдвига протона гидроксильной группы хлорина 1 (протон А, $\delta(\text{OH})$) от температуры и концентрации хлорина 1 (C , ммоль/л).

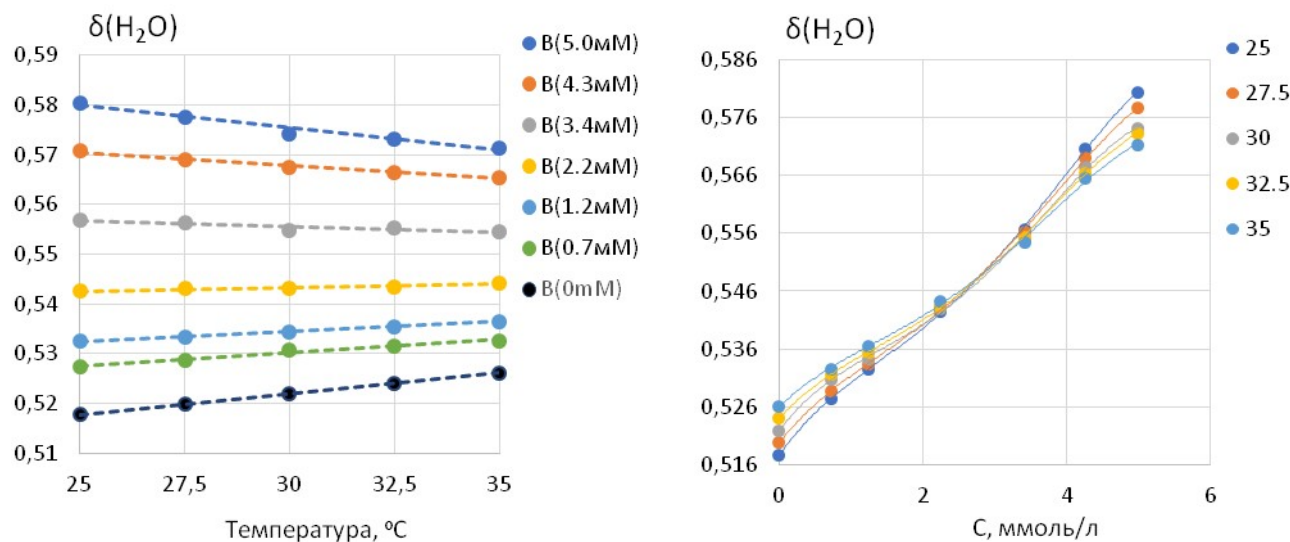


Рисунок 8. Зависимость хим. сдвига протонов молекул воды (протон В, $\delta(\text{H}_2\text{O})$) от температуры и концентрации хлорина 1 (C , ммоль/л).

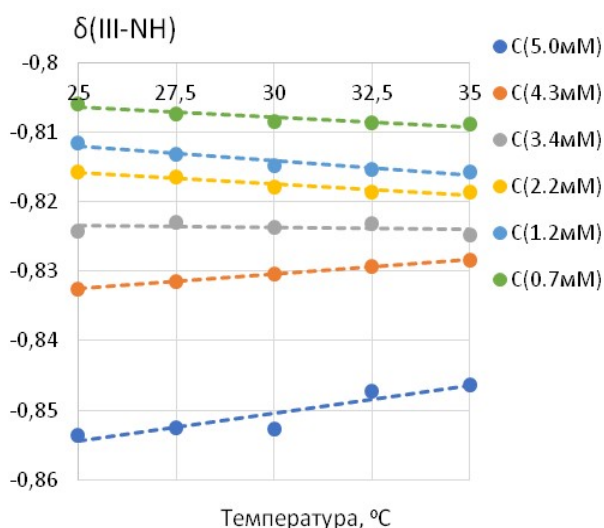


Рисунок 9. Зависимость хим. сдвига протона группы III-NH хлорина 1 (протон C, $\delta(\text{III-NH})$) от температуры и концентрации хлорина 1 (C, ммоль/л).

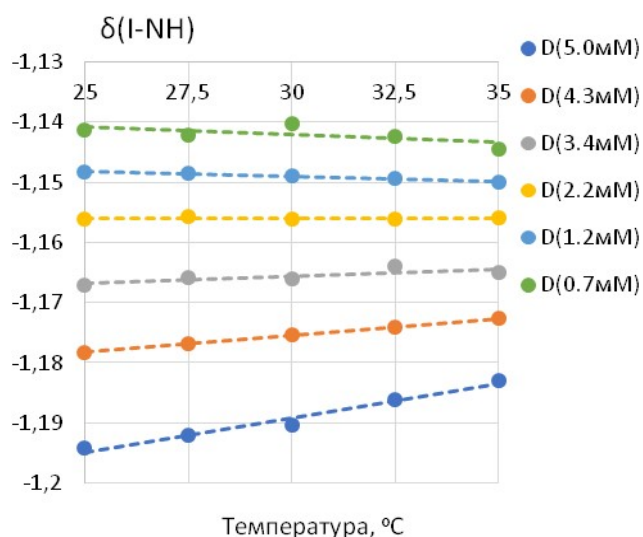
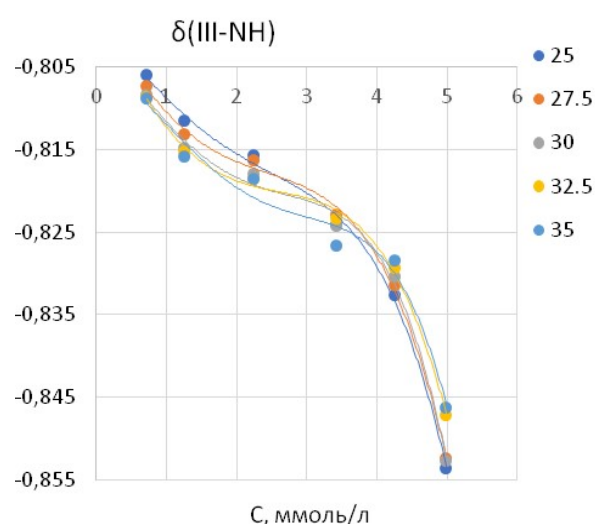
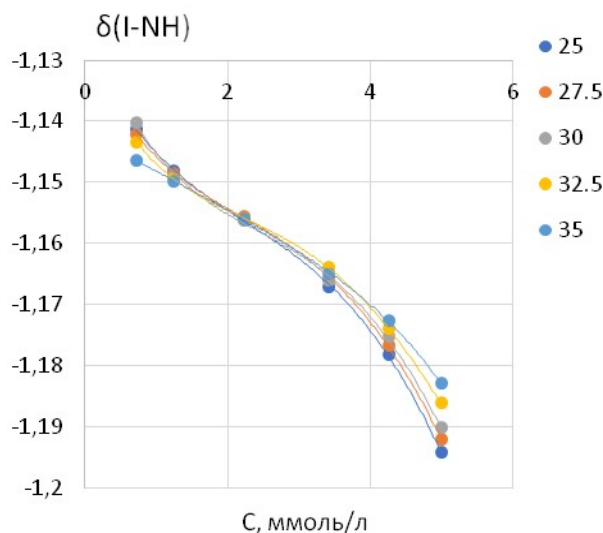


Рисунок 10. Зависимость хим. сдвига протона группы I-NH хлорина 1 (протон D, $\delta(\text{I-NH})$) от температуры и концентрации (C, ммоль/л).



Сходным образом выглядят зависимости хим. сдвига сигнала протона III-NH (протон C, $\delta(\text{III-NH})$) и протона I-NH (протон D) от концентрации порфирина и температуры (Рисунки 9 и 10 соответственно). Как в случае $\delta(\text{H}_2\text{O})$, в диапазоне концентраций от 2.2 ммоль/л до 3.4 ммоль/л существует концентрация, при которой $\delta(\text{I-NH})$ и $\delta(\text{III-NH})$ не зависят от температуры. Наличие таких точек для концентрационных зависимостей $\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\delta(\text{III-NH})$ и $\delta(\text{I-NH})$, по всей видимости, связано с количеством молекул воды, образующих на порфириновом макроцикле «мостиковую» структуру, обеспечивающую быстрый перенос протона. При концентрациях порфирина 2.2–3.4 ммоль/л на одну его молекулу приходится в среднем 3 молекулы воды. Можно предположить, что такое количество молекул воды может образовывать с внутрициклическими атомами азота порфирина устойчивую структуру. Добавление дополнительных молекул воды к такой структуре делает ее менее стабильной и поэтому не реализуется при дальнейшем увеличении избытка воды. Таким образом, можно заключить, что в «мостиковой» структуре, со-

стоящей из молекул воды, соединенных с атомами азота макроцикла водородными связями и обеспечивающей быстрый перенос протона, содержится не более 3 молекул.

Интересно, что при малых концентрациях порфирина (вплоть до 3.4 ммоль/л) $\delta(\text{I-NH})$ практически не зависит от температуры, что свидетельствует о неизменности микроокружения этого протона и коррелирует с его слабым участием в протонном обмене с молекулами воды. Сохранение микроокружения протона I-NH при повышении температуры согласуется с тем, что обеспечивающая протонный обмен кластерообразная структура из молекул воды оказывается достаточно устойчивой при повышении температуры: характер зависимости V_{CD} от концентрации при 35 °C аналогичен зависимости при 25 °C (см. выше). Перечисленные факты согласуются с выдвинутым на основании изучения скоростей обмена с участием разных протонов порфирина предположением о том, что образование «мостиковой» структуры препятствует прямому обмену протона I-NH с молекулами воды.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучены зависимости ряда параметров обменных процессов с участием хлорина e_6 13-N(2-гидроксиэтил)амида 15,17-диметилового эфира **1** в среде дейтеробензола от концентрации и температуры. Показано, что обмен протонов групп NH макроцикла с гидроксильной группой является межмолекулярным и происходит при образовании ассоциата порфирина-порфирин, в котором молекулы соединены водородной связью между внутрициклическими группами NH и периферической гидроксильной группой. Перенос протонов между внутрициклическими группами NH происходит при участии ассоциированных с порфирином молекул воды. Результаты изучения зависимости химических сдвигов сигналов протонов групп, участвующих в обменных процессах, от концентрации и температуры позволяют предположить, что образующаяся при ассоциации изученного хлорина и воды структура, обеспечивающая перенос протонов, состоит не более чем из трех молекул воды. Конкурирующим процессом образованию ассоциата порфирина с молекулами воды является образование ассоциатов порфирина-порфирин за счет стекинговых взаимодействий между макроциклами. Образование таких ассоциатов влияет на скорость и механизм протонного обмена.

Благодарности. Спектральные данные получены при помощи оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар). Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН (Сыктывкар) № 125020301261-5.

Список литературы

References

1. Yang J., Wang Z., Hu K., Li Y., Feng J., Shi J., Gu J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11956–11964. DOI: 10.1021/acsami.5b01946.
2. Kielmann M., Senge M. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 418–441. DOI: 10.1002/anie.201806281.
3. Hikal W.M., James Harmon H. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 154, 826–831. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.098.

4. Thomas K.E., McCormick L.J., Vazquez-Lima H., Ghosh A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 10088–10092. DOI: 10.1002/anie.201701965.
5. Udal'tsov A.V., Kazarin L.A., Sinani V.A., Sweshnikov A.A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2002**, 151, 105–119. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00145-4.
6. Yang J., Wang Z., Hu K., Li Y., Feng J., Shi J., Gu J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 11956–11964. DOI: 10.1021/acsami.5b01946.
7. Busschaert N., Caltagirone C., Van Rossom W., Gale Ph. A. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 8038–8155. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00099.
8. Berezin D.B. *Macrocyclic Effect and Structural Chemistry of Porphyrins*. Moscow: Krasand, **2010**. 424 p. [Березин Д.Б. *Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов*. М.: Красанд, 2010, 424 с.].
9. Kustov A.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* **2023**, 66(12), 32–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6902.
10. Belykh D.V., Stolypko A.L. *Macroheterocycles* **2019**, 12, 392–397. DOI: 10.6060/mhc190444b.
11. Stolypko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2021**, 14, 147–152. DOI: 10.6060/mhc210129b.
12. Belykh D.V., Stolypko A.L. *Macroheterocycles* **2021**, 14, 209–213. DOI: 10.6060/mhc213945b.
13. Stolypko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2019**, 12, 398–402. DOI: 10.6060/mhc191280b.
14. Stolypko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2018**, 11, 383–389. DOI: 10.6060/mhc180689b.
15. Belykh D.V., Stolypko A.L. *Macroheterocycles* **2023**, 16, 58–62. DOI: 10.6060/mhc224892b.
16. Belykh D.V., Karmanova L.P., Spirikhin L.V., Kuchin A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, 43, 126–134. DOI: 10.1134/S1070428007010174.
17. Kock M., Griesinger C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 332–334. DOI: 10.1002/anie.199403321.
18. Ernst R., Bodenhausen G., Wokaun A. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press, **1990**, 610 p. [Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. *ЯМР в одном и двух измерениях*. Пер. с англ., М: Мир, **1990**. 711 с.]. DOI: 10.1093/oso/9780198556473.001.0001.
19. Macura S., Wuthrich K., Ernst R.R. *J. Magn. Reson.* **1982**, 46, 269–282. DOI: 10.1016/0022-2364(82)90142-1.
20. Macura S., Farmer II B. T., Brown L. R. *J. Magn. Reson.* **1986**, 70, 493–499. DOI: 10.1016/0022-2364(86)90143-5.
21. Macura S., Ernst R.R. *Molecular Physics* **1980**, 41(1), 95–117. DOI: 10.1080/00268978000102601.
22. Andersen N.H., Eaton H.L., Lai X. *Magn. Reson. Chem.* **1989**, 27, 515–528. DOI: 10.1002/mrc.1260270603.

Received 02.02.2025

Accepted 17.03.2025