

Протонный обмен с участием молекул воды и внутрициклических групп NH порфиринов и хлоринов в среде C_6D_6 по данным DOSY

Д. В. Бельх,^{a@} А. Л. Столыпко^b

^aИнститут химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Российская Федерация

^bСыктывкарский государственный университет, 167000 Сыктывкар, Российская Федерация

@E-mail: belykh-dv@mail.ru

Методом DOSY исследованы процессы протонного обмена с участием молекул воды и внутрициклических NH-протонов ряда порфиринов и хлоринов в среде C_6D_6 . Показано, что процессы протонного обмена между внутрициклическими группами NH порфирина и молекулами воды в среде C_6D_6 происходят аналогично обмену в среде $CDCl_3$. Наблюдаемые отличия объясняются существенным увеличением времени жизни ассоциатов порфирин-вода в среде C_6D_6 по сравнению с $CDCl_3$. Выявлен ряд особенностей участия внутрициклических групп NH порфиринов различного строения в обменных процессах. Показано, что в мезо-замещенном порфириновом макроцикле обменные процессы с участием внутрициклических групп NH менее интенсивны, чем в случае других порфиринов и хлоринов. Исходя из сравнения величин k_{NH} (константы скорости переноса внутрициклических протонов NH порфирина на молекулы воды), для всех производных хлорофилла вне зависимости от наличия в молекуле экзоцикла протон NH пиррольного кольца III значительно интенсивнее участвует в обменных процессах, чем протон NH пиррольного кольца I. Это, видимо, обусловлено тем, что в обоих случаях обмен протонов NH со свободной водой осуществляется через молекулу воды, ассоциированную с порфирином. При этом время жизни ассоциата порфирин-вода для пиррольного кольца III значительно превышает аналогичное время для пиррольного кольца I, что и приводит к увеличению вероятности обмена для пиррольного кольца III.

Ключевые слова: Порфирины, спектроскопия DOSY, протонный обмен, дейтеропорфирин IX, метилпиррофеофорбид а, производные хлорина e_6 .

Proton Exchange Involving Water Molecules and Internal NH Groups of Porphyrins and Chlorins in C_6D_6 Medium Based on DOSY Data

Dmitriy V. Belykh,^{a@} and Alexander L. Stolypko^b

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

^bSyktyvkar State University, 167000 Syktyvkar, Russia

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

The processes of proton exchange involving water molecules and internal NH protons of a number of porphyrins and chlorins in a C_6D_6 medium were studied by DOSY method. It has been shown that the processes of proton exchange between the internal NH-groups of porphyrins and water molecules in the C_6D_6 medium occur similarly to the exchange in the $CDCl_3$ medium. The differences observed can be explained by a significant increase of porphyrin-water associates lifetime in the C_6D_6 medium compared to $CDCl_3$. A number of features of the participation of internal NH-groups of porphyrins with various structures in exchange processes were found. It has been shown that in a meso-substituted

porphyrin macrocycle the exchange processes involving intracyclic NH groups are less intense than in the case of other porphyrins and chlorins. Based on a comparison of the k_{NH} values (rate constant for the transfer of intracyclic NH protons of porphyrin to water molecules), for all chlorophyll derivatives, regardless of the presence of an exocycle in the molecule, the NH proton of the pyrrole ring III is much more actively involved into exchange processes than the NH proton of the pyrrole ring I. This, apparently, is due to the fact that in both cases the exchange of NH protons with free water occurs through a water molecule associated with porphyrin. At the same time, the lifetime of the porphyrin-water associate for pyrrole ring III significantly exceeds the same time for pyrrole ring I, which leads to an increase in the probability of exchange for pyrrole ring III.

Keywords: Porphyrins, DOSY spectroscopy, proton exchange process, deuteroporphyrin IX, methylpyropheophorbide *a*, chlorin *e₆* derivatives.

Введение

Метод DOSY в последнее время используется для изучения различных аспектов поведения порфиринов и их аналогов в растворе,^[1–8] в том числе процессов протонного обмена с участием внутрициклических протонов NH^[5,6,8] по аналогии с более простыми соединениями.^[9–14] Ранее нами было показано, что обменные процессы молекул синтетических и природных порфиринов с молекулами воды, содержащейся в дейтерированном хлороформе, проявляются в DOSY увеличением коэффициентов самодиффузии D протонов NH по сравнению с протонами C–H порфириновой молекулы, причем разница D_{NH} и D_{CH} зависит от того, насколько интенсивно внутрициклическая группа NH участвует в обменных процессах.^[8] Кроме того, методом DOSY нами был более подробно исследован протонный обмен внутрициклических протонов NH диметилового эфира дейтеропорфирина с молекулами воды, содержащейся в дейтерированном хлороформе.^[8] В частности было установлено, что измеряемые величины коэффициентов самодиффузии D молекул H₂O и протонов внутрициклических групп NH диметилового эфира дейтеропорфирина с ростом времени наблюдения диффузии t_m (интервал между градиентными импульсами в методе DOSY) экспоненциально приближаются к общему пределу, а предельные значения D зависят от мольных соотношений участвующих в обмене соединений. Показано так же, что зависимость коэффициентов самодиффузии NH-протонов диметилового эфира дейтеропорфирина и протонов воды (D_{NH} и D_{w}) от t_m соответствует соблюдению условия быстрого обмена. Измерены константы скорости переноса внутрициклического протона NH порфирина на молекулу воды и обратного процесса (соответственно, $k_{\text{NH}} \approx 4.5 \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{w}} \approx 16 \text{ с}^{-1}$).^[8] Несовпадение величин k_{NH} и k_{w} объясняется образованием долгоживущих ассоциатов вода-порфирин за счет межмолекулярных водородных связей с участием внутрициклических атомов азота порфирина, в результате которого снижение D_{w} происходит не только вследствие протонного обмена, но и в результате диффузии воды в составе ассоциата.^[8]

Несмотря на все осложняющие факторы, константы переноса могут быть использованы как количественная мера интенсивности участия той или иной группы в обменных процессах. В то время как ассоциация порфирина с молекулой воды является неотъемлемой частью

изучаемых нами обменных процессов, существует ряд факторов, искажающих картину обмена, действие которых необходимо свести к минимуму. Это, прежде всего, касается наличия протонодонорных соединений, которые могут не только исходно быть в растворителе, но и образовываться в течение времени проведения эксперимента (в основном это HCl и муравьиная кислота: HCl в небольших количествах образуется как непосредственно при окислении хлороформа кислородом воздуха, так и в результате гидролиза второго продукта окисления хлороформа – фосгена, муравьиная кислота – второй продукт гидролиза фосгена). В то время, как первые могут быть удалены предварительной обработкой растворителя, образование вторых ни предотвратить, ни проконтролировать практически невозможно. Такие проблемы возникают, в частности, при использовании дейтерированного хлороформа как среды для изучения обменных процессов. В связи с этим представляет интерес изучение процессов протонного обмена между внутрициклическими группами NH порфириновых молекул и молекулами воды в растворителях, менее подверженных реакциям с образованием продуктов, обладающих протонодонорными свойствами, таких как дейтерированный бензол. В этом случае возможно получение более адекватной количественной информации об участии различных групп в обменных процессах. В связи с этим в настоящей работе исследованы процессы протонного обмена с молекулой воды с внутрициклическими NH-протонами ряда порфиринов и хлоринов (Схема 1) в среде дейтерированного бензола.

Экспериментальная часть

Метилпирофеофорбид *a* (1), диметилловый эфир дейтеропорфирина (5) и тетрамезофенилпорфин (6) получены согласно.^[15] Дибутиламид (4) был получен согласно.^[16] Метиламид хлорина *e₆* (2) получен согласно.^[17] Этаноламид (3) получен согласно.^[17] Спектральные характеристики исследованных соединений приведены ниже. Исследуемые растворы запаиваны в стандартные ампулы ЯМР диаметром 5 мм фирмы Bruker. Все проведенные эксперименты для данных образцов показывают, что образцы стабильны в течение, по крайней мере, 6 месяцев. Измерения были выполнены на спектрометре Bruker Avance II (рабочая частота 300 МГц). Спектры ЯМР и DOSY обрабатывались с использованием программы MestReNova 14.1.0-24037. Концентрация исследуемых соединений в C₆D₆ 0.005–0.010 ммоль/мл. Концентрация

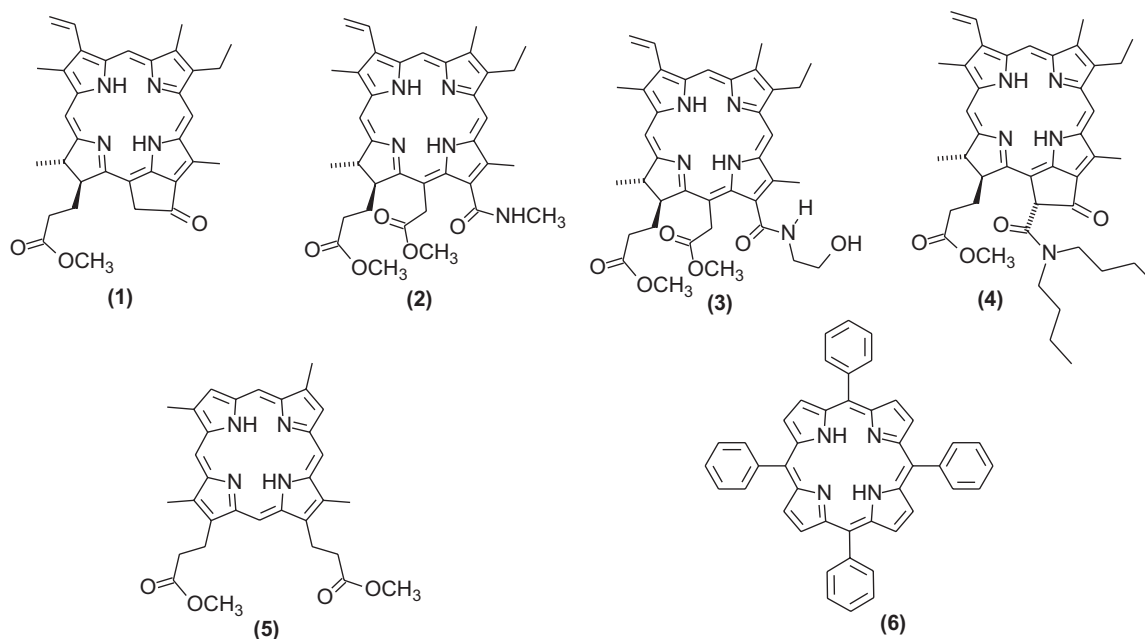


Схема 1.

воды в C_6D_6 0.01 ммоль/мл. Параметры эксперимента: импульсная последовательность «двойное стимулированное эхо с биполярными градиентными импульсами» реализована на спектрометре Bruker Avance II с помощью стандартной программы с компенсацией конвекции *dstepbgr3s*, время диффузии D20 варьировалось от 0.05 с до 1с, длительность градиентных импульсов P30 – в пределах от 200 до 1600 мкс, количество накоплений NS = 32, число градиентных спектров $td(F1) = 32$, каждый спектр имеет частоту дискретизации 16к. Эксперименты проводились при стабилизации температуры (25 °С) и использовании воздушной подушки для уменьшения влияния внешних вибраций. Скорость потока воздуха в термостате 670 л/час.

Спектры ЯМР 1H исследованных соединений (C_6D_6 , 300 МГц, количество накоплений NS = 16, частота дискретизации 16к) δ_H м.д.

Метилтирофеофорбид а (1): 9.71 с (1H, H^{10}), 9.66 с (1H, H^5), 8.54 с (1H, H^{20}), 8.00 дд (1H, 3-($CH=CH_2$), $J = 18.3$ и 11.0 Гц), 6.25 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{транс}}$), $J = 18.3$ Гц), 6.05 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{цис}}$), $J = 11.0$ Гц), 5.25 д (1H, $H^{13(2)A}$, $J = 19.8$ Гц), 4.99 д (1H, $H^{13(2)B}$, $J = 19.8$ Гц), 4.20 к (1H, H^{18} , $J = 7.3$ Гц), 4.04 уш.дт (1H, H^{17} , $J = 8.8$ и 2.9 Гц), 3.69 к (2H, 8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 3.64 с (3H, 17- $CH_2CH_2COOCH_3$), 3.41 с (3H, 12- CH_3), 3.24 с (3H, 2- CH_3), 3.21 с (3H, 7- CH_3), 2.66–2.37 м (2H, 17-($CH_2CH_2COOCH_3$)), 2.29–2.08 м (2H, 17-($CH_2CH_2COOCH_3$)), 1.76 т (8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.65 д (3H, 18- CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 0.74 уш.с (1H, III-NH), –1.34 уш.с (1H, I-NH).

Хлорин е₆ 13-N-метиламид-15,17-диметилловый эфир (2): 9.96 с (1H, H^{10}), 9.89 с (1H, H^5), 8.82 с (1H, H^{20}), 8.10 дд (1H, 3-($CH=CH_2$), $J = 17.4$ и 11.0 Гц), 6.36 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{транс}}$), $J = 17.4$ Гц), 6.05 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{цис}}$), $J = 11.0$ Гц), 5.93 д (1H, $H^{15(1)A}$, $J = 19.2$ Гц), 5.58 д (1H, $H^{15(1)B}$, $J = 19.2$ Гц), 5.47 к (1H, 13- $CONHCH_3$, $J = 4.6$ Гц), 4.53 уш.д (1H, H^{17} , $J = 9.2$ Гц), 4.26 к (1H, H^{18} , $J = 7.3$ Гц), 3.84 к (2H, 8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 3.71 с (3H, 15-(CH_2COOCH_3), 3.45 с (3H, 17- $CH_2CH_2COOCH_3$), 3.40 с (3H, 12- CH_3), 3.32 с (6H, 2- CH_3 , 7- CH_3), 3.00 д (3H, 13- $CONHCH_3$, $J = 4.6$ Гц), 17-($CH_2CH_2COOCH_3$): 2.57–2.42 м (1H), 2.30–2.02 м (3H), 1.86 т (3H, 8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.76 д (3H, 18- CH_3 , $J = 7.3$ Гц), –0.86 уш.с (1H, III-NH), –1.19 уш.с (1H, I-NH).

Хлорин е₆ 13-N-(2-гидроксиэтил)амид-15,17-диметилловый эфир (3): 9.94 с (1H, H^{10}), 9.83 с (1H, H^5), 8.82 с (1H,

H^{20}), 8.09 дд (1H, 3-($CH=CH_2$), $J = 18.3$ и 11.0 Гц), 6.36 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{транс}}$), $J = 18.3$ Гц), 6.13 т (1H, 13- $CONHCH_2CH_2OH$, $J = 5.1$ Гц), 6.06 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{цис}}$), $J = 11.0$ Гц), 5.96 д (1H, $H^{15(1)A}$, $J = 19.1$ Гц), 5.63 д (1H, $H^{15(1)B}$, $J = 19.1$ Гц), 4.53 уш.д (1H, H^{17} , $J = 9.5$ Гц), 4.26 к (1H, H^{18} , $J = 7.3$ Гц), 3.80 к (2H, 8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 13- $CONHCH_2CH_2OH$: 3.80–3.75 м (2H) и 3.63–3.50 м (2H), 3.71 с (3H, 15-(CH_2COOCH_3), 3.43 с (3H, 17- $CH_2CH_2COOCH_3$), 3.37 с (3H, 12- CH_3), 3.33 с (3H, 2- CH_3), 3.30 с (3H, 7- CH_3), 2.83 уш.с (1H, 13- $CONHCH_2CH_2OH$), 7-($CH_2CH_2COOCH_3$): 2.58–2.41 м (1H), 2.34–2.04 м (3H), 1.83 т (3H, 8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.73 д (3H, 18- CH_3 , $J = 7.3$ Гц), –0.84 уш.с (1H, III-NH), –1.19 уш.с (1H, I-NH).

Феофорбид а 13(2)-N,N-дибутиламид-17-метилловый эфир (4): 9.70 с (1H, H^{10}), 9.59 с (1H, H^5), 8.56 с (1H, H^{20}), 7.99 дд (1H, 3-($CH=CH_2$), $J = 17.6$ и 11.7 Гц), 6.81 с (1H, $H^{13(2)}$), 6.25 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{транс}}$), $J = 17.6$ Гц), 6.05 д (1H, 3-($CH=CHH_{\text{цис}}$), $J = 11.7$ Гц), 4.51 уш.д (1H, H^{17} , $J = 8.8$ Гц), 4.26 к (1H, H^{18} , $J = 7.3$ Гц), 3.66 к (2H, 8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 3.54 с (3H, 17- $CH_2CH_2COOCH_3$), 3.35 с (3H, 12- CH_3), 3.21 с (3H, 2- CH_3), 3.19 с (3H, 7- CH_3), 2.82–2.60 м (2H, 17-($CH_2CH_2COOCH_3$)), 2.55–2.37 м (2H, 17-($CH_2CH_2COOCH_3$)), 1.78 д (3H, 18- CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 1.74 т (8- CH_2CH_3 , $J = 7.3$ Гц), 13(2)- $CON(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$: 3.96–3.83 м (1H), 3.79–3.56 м (1H), 2.09–1.84 м (3H), 1.68–1.22 м (7H), 1.06 т (6H, 13(2)- $CON(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$, $J = 7.3$ Гц), 0.72 уш.с (1H, III-NH), –1.31 уш.с (1H, I-NH).

Дейтеропопфурин диметилловый эфир (5): 10.43, 10.13, 10.10 и 10.04 все с (1H, H^5 , H^{10} , H^{15} и H^{20}), 8.99 и 8.97 оба с (1H, H^3 и H^8), 4.43 т (4H, 13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$, $J = 7.3$ Гц), 3.58 и 3.56 оба с (3H, 13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$), 2-, 7-, 11 и 18- CH_3 : 3.44, 3.41, 3.40 и 3.39 все с (3H), 3.29 т (4H, 13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$, $J = 7.3$ Гц), –3.09 уш.с (2H, I- и III-NH).

5,10,15,20-Тетрафенилпорфин (6): 8.01 с (8H, H^2 , H^3 , H^7 , H^8 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , и H^{18}), 8.23–8.16 м (8H, o-H, Ph), 7.61–7.48 м (12H, m, p-H, Ph), –2.04 уш.с (2H, I, III-NH).

Результаты и обсуждение

Для изучения обменных процессов нами были выбраны порфирины (5, 6) с магнитно-эквивалентными внутрициклическими NH-протонами и производные

хлорофилла *a* (1–4), в основе молекулы которых хлоринный макроцикл с магнитно-неэквивалентными внутрициклическими NH-протонами. Структурные особенности изученных в настоящей работе порфиринов обуславливают значительные отличия в химических сдвигах и ширине сигналов внутрициклических NH-протонов. В качестве меры интенсивности участия той или иной группы в протонном обмене использовались коэффициенты самодиффузии протонов NH и CH порфиринового макроцикла (D_{NH} и D_{CH}), зависимости изменения D_{NH} и D_{W} от времени измерения диффузии t_{m} и определенные на их основе константы переноса протонов (аналогично^[8]). Как и в случае взаимодействия порфиринов с водой в среде CDCl_3 , снижение значения D_{W} в присутствии порфирина по сравнению со значением D_{W} без порфирина в среде C_6D_6 (Рисунок 1)

можно объяснить, во-первых, образованием ассоциатов порфирин-вода за счет межмолекулярных водородных связей и, во-вторых, участием протонов воды в обмене с группами NH менее подвижной молекулы порфирина (Схема 2, на примере 1), причем, оба фактора, по всей видимости, действуют одновременно. Зависимости D_{NH} и D_{W} от t_{m} в среде C_6D_6 (Рисунок 1) аналогичны наблюдавшимся нами ранее в CDCl_3 ,^[8]

Во всех случаях для зависимостей D_{NH} и D_{W} от t_{m} наблюдается экспоненциальный характер, причем пределы, к которым стремятся D_{W} и D_{NH} , одинаковы в пределах погрешности измерений (Таблица 1). Это свидетельствует о процессах протонного обмена между молекулами порфирина и воды. Как и в среде CDCl_3 ,^[8] в среде C_6D_6 константа переноса протона с молекулы воды на группу NH порфиринового макроцикла k_{W}

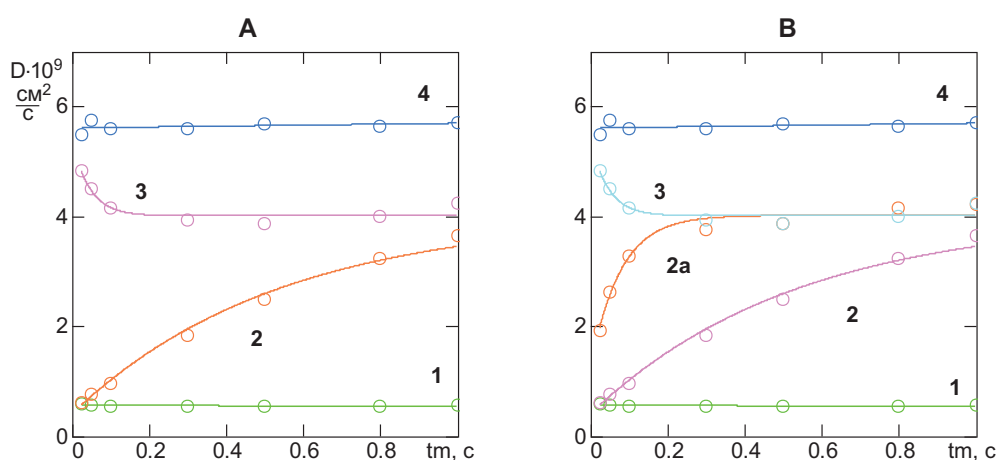


Рисунок 1. Зависимости коэффициентов самодиффузии NH-протонов D_{NH} (кривые 2: обе группы NH для 5; I-NH для 3; 2a – III-NH для 3), W-протонов D_{W} (кривые 3) от времени наблюдения самодиффузии t_{m} для соединений 5 (A) и 3 (B). Кривые 1 и 4 соответствуют зависимостям для протонов при атомах углерода порфирина и свободной воды.

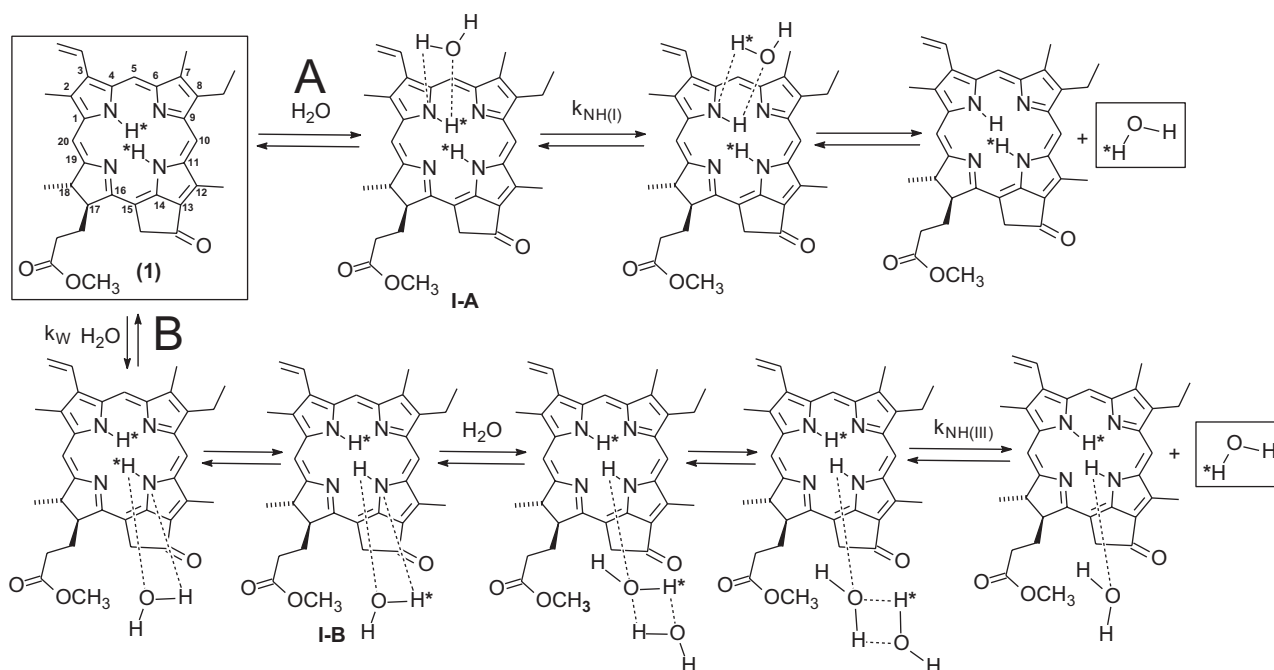


Схема 2.

для диметилового эфира дейтеропорфирина **5** больше, чем константа обратного процесса k_{NH} . Аналогичный результат получен для порфирина **6**. Как и в случае обмена в CDCl_3 , превышение значения k_{w} над k_{NH} в среде C_6D_6 можно объяснить большей скоростью образования ассоциата порфирин-вода по сравнению со скоростью переноса протона с группы NH на молекулу воды (Схема 2, на примере **1**).

На величину k_{NH} оказывает влияние структура исследуемого соединения. Анализ полученных результатов позволяет отметить ряд интересных закономерностей. В случае соединений **5**, **6** с порфириновым макроциклом внутрициклические протоны NH эквивалентны, интенсивность участия в их обменных процессах одинакова и значение k_{NH} , хотя и несколько меньше, но сопоставимо с k_{NH} протонов группы NH пиррольного кольца I как макроцикла 13-амидных производных хлорина **2**, **3**, так и форбиновых производных (**1**, **4**). Таким образом, значение k_{NH} может быть более надежным источником информации об интенсивности участия внутрициклических протонов в процессах обмена и, косвенно, о полярности связи N-H, чем химический сдвиг сигнала протона NH, поскольку последний зависит от строения ароматической системы и, соответственно, от силы кольцевого тока. Судя по значениям k_{NH} , можно заключить, что полярности связи N-H в порфиринах и в хлоринах без экзоцикла сопоставимы, несмотря на существенную разницу в химических сдвигах. Кроме того, как видно из графиков и значений k_{NH} в мезо-замещенном порфириновом макроцикле (соединение **6**) обменные процессы менее интенсивны, чем в случае других порфиринов и хлоринов. Судя по значениям k_{NH} для всех производных хлорофилла (**1–4**) вне зависимости от наличия в молекуле экзоцикла протон NH пиррольного кольца III значительно интенсивнее участвует в обменных процессах, чем протон NH пиррольного кольца I. Значения k_{NH} для групп NH кольца III в пять и более раз превосходят таковые для кольца I, причем k_{NH} для III-NH в пределах погрешности измерений совпадает с k_{w} (Таблица 1). Столь сильные различия и совпадение значений k_{w} с k_{NH} для III-NH, по всей видимости, нельзя объяснить только исходя из различий в химическом

окружении этих протонов. Значительные различия в k_{NH} для разных NH хлоринов можно объяснить исходя из предположения об участии в обменных процессах ассоциированной с порфирином воды: перенос протона на неассоциированные с порфирином молекулы воды может происходить не только непосредственно с групп NH порфирина (Схема 2, путь А, ассоциат I-A), но и с ассоциированной порфирином молекулы воды при достаточно большом времени жизни ассоциата I-B (Схема 2, путь В). Группа NH пиррольного кольца III образует более прочные водородные связи с молекулой воды вследствие большей полярности связи N-H, обусловленной более сильными электрооакцепторными свойствами заместителей пиррольного кольца III всех исследованных производных хлорофилла. Более прочное взаимодействие с молекулами воды косвенно подтверждается тем, что сигнал протона III-NH смещен в слабое поле по сравнению с I-NH: образование водородной связи с молекулой воды может приводить к выходу протона NH из плоскости макроцикла, что, наряду с большей полярностью связи N-H, способствует слабому смещению сигнала протона III-NH. В результате ассоциат, в котором молекула воды образует водородную связь с группой III-NH (I-B) имеет большее время жизни, обеспечивающее, во-первых, большую вероятность переноса протона с NH на H_2O и, во-вторых, возможность участия ассоциированной с порфирином молекулы H_2O в обменных процессах (путь В, Схема 2) (с точки зрения изменения D_{w} не имеет значения, находится ли исходно протон на группе NH или на ассоциированной молекуле воды). При уменьшении времени жизни ассоциата порфирин-вода, во-первых, вероятность участия ассоциированной с порфирином молекулы H_2O в обменных процессах снижается и обмен происходит в основном по пути А (Схема 2), и, во-вторых, вероятность переноса протона с NH на ассоциированную с порфирином молекулу H_2O также снижается, то есть перенос протона с NH на ассоциированную H_2O происходит не при каждом образовании ассоциата, что замедляет процесс переноса протона с NH на несвязанную с порфирином H_2O . Для **1–3** эти величины совпадают в пределах погрешности, что свидетельствует о протекании обмена почти

Таблица 1. Характеристики обменных и диффузионных процессов.

Соединения	$k_{\text{NH(I)}}$, c^{-1}	$k_{\text{NH(III)}}$, c^{-1}	k_{w} , c^{-1}	$D_{\text{lim}}(\text{I-NH}) \cdot 10^9$, cm^2/c	$D_{\text{lim}}(\text{III-NH}) \cdot 10^9$, cm^2/c	$D_{\text{lim}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^9$, cm^2/c	D_{CH} $\cdot 10^9$, cm^2/c
1	0.64 ± 0.05	16 ± 6	12 ± 4	4.6 ± 0.2	4.5 ± 0.3	4.6 ± 0.3	0.67 ± 0.02
2	1.63 ± 0.09	11 ± 5	25 ± 11	4.0 ± 0.2	4.0 ± 0.3	4.0 ± 0.4	0.60 ± 0.04
3	1.9 ± 0.2	13 ± 4	22 ± 7	4.0 ± 0.2	4.0 ± 0.3	4.0 ± 0.3	0.55 ± 0.02
4	0.83 ± 0.08	2.8 ± 0.3	15 ± 5	4.6 ± 0.3	4.5 ± 0.3	4.5 ± 0.3	0.53 ± 0.02
5	0.67 ± 0.03 (–3.09 м.д.)		5.8 ± 0.4		4.6 ± 0.2	4.6 ± 0.4	0.64 ± 0.02
6	0.28 ± 0.02 (–2.04 м.д.)		11 ± 2		4.7 ± 0.2	4.7 ± 0.4	0.60 ± 0.02

$k_{\text{NH(I)}}$ – константа скорости переноса протона с внутрициклических групп I-NH порфирина на молекулу воды; $k_{\text{NH(III)}}$ – константа скорости переноса протона с внутрициклических групп III-NH порфирина на молекулу воды; k_{w} – константа скорости переноса протона с молекулы воды на внутрициклические группы NH порфирина; $D_{\text{lim}}(\text{I-NH})$ – предельные значения D протонов I-NH; $D_{\text{lim}}(\text{III-NH})$ – предельные значения D протонов III-NH; $D_{\text{lim}}(\text{H}_2\text{O})$ – предельные значения D протонов H_2O ; D_{w} – коэффициент самодиффузии воды в бензоле в присутствии порфирина; $D_{\text{wF}} = (5.64 \pm 0.07) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{c}$ – коэффициент самодиффузии воды в бензоле в отсутствие порфирина; D_{CH} – коэффициент самодиффузии порфирина в бензоле.

исключительно по пути В, поскольку ассоциированная на порфирине молекула H_2O обменивается протонами примерно с той же скоростью, что и неассоциированная, являясь стерически более доступным центром обмена, чем NH, с близкой энергией связи водород-гетероатом. Для **4** $k_{\text{NH(III)}}$ значительно меньше k_{w} , однако существенно превышает $k_{\text{NH(I)}}$, что свидетельствует о параллельной реализации путей обмена А и В для этого соединения. Судя по близости значений k_{NH} всех производных хлорофилла **1–4** и порфиринов **5, 6**, для I-NH всех производных хлорофилла, как и для NH порфиринов, по всей видимости, реализуется только путь А. Выявить влияние наличия на периферии макроцикла участвующей в обмене OH-группы при сопоставлении соединений **2** и **3** не удалось, что может свидетельствовать о независимости этих процессов и о существенно большей скорости обмена с участием OH-группы. Таким образом, процессы протонного обмена между внутрициклическими группами NH порфирина и молекулами воды в среде C_6D_6 происходят аналогично обмену в среде CDCl_3 (Схема 2). Наблюдаемые отличия обусловлены существенно большим временем жизни ассоциата порфирин-вода в среде C_6D_6 по сравнению с CDCl_3 , причем величины k_{w} характеризуют в большей степени процесс образования ассоциата порфирин-вода ($\text{Porph} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Porph} \cdots \text{H}_2\text{O}$), нежели перенос протона с молекулы воды на группу NH макроцикла. Кроме того, относительно большое время жизни ассоциата порфирин-вода делает возможным участие ассоциированных с порфирином молекул воды в обменных процессах с молекулами неассоциированной воды.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом DOSY исследованы процессы протонного обмена с участием молекул воды внутрициклических NH-протонов ряда порфиринов и хлоринов в среде C_6D_6 . Показано, что процессы протонного обмена между внутрициклическими группами NH порфирина и молекулами воды в среде C_6D_6 происходят аналогично обмену в среде CDCl_3 . Наблюдаемые отличия можно объяснить исходя из предположения о существенно большем времени жизни ассоциата порфирин-вода в среде C_6D_6 по сравнению с CDCl_3 , при этом величины k_{w} в большей степени характеризуют процесс образования ассоциата порфирин-вода, нежели перенос протона с молекулы воды на группу NH макроцикла. Выявлен ряд особенностей участия внутрициклических групп NH порфиринов различного строения в обменных процессах. Показано, что в мезо-замещенном порфириновом макроцикле обменные процессы с участием внутрициклических

групп NH менее интенсивны, чем в случае других порфиринов и хлоринов. Судя по значениям k_{NH} , для всех производных хлорофилла вне зависимости от наличия в молекуле экзоцикла протон NH пиррольного кольца III значительно интенсивнее участвует в обменных процессах, чем протон NH пиррольного кольца I. Это можно объяснить исходя из предположения, что в обоих случаях обмен протонов NH со свободной водой осуществляется через молекулу воды, ассоциированную с порфирином. При этом время жизни ассоциата порфирин-вода для пиррольного кольца III значительно превышает аналогичное время для пиррольного кольца I, что приводит к увеличению вероятности обмена для пиррольного кольца III.

Благодарности. Спектральные данные были получены при помощи оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Список литературы

References

1. Khodov I.A., Nikiforov M.Yu., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1081*, 426–430.
2. Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1099*, 174–180.
3. Bichan N.G., Tyulyaeva E.Yu., Khodov I.A., Lomova T.N. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1061*, 82–89.
4. Khodov I.A. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 313–316.
5. Belykh D.V., Stolytko A.L. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 51–56.
6. Stolytko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2015**, *8*, 389–393.
7. Stolytko A.L., Startseva O.M., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2015**, *8*, 47–49.
8. Stolytko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2018**, *11*, 383–389.
9. Cabrera E.J., Berger S. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 122–127.
10. Cabrera E.J., Berger S., Bräuer P., Kärger J. *J. Magn. Reson.* **2002**, *157*, 124–131.
11. Dolores Diaz M., Berger S. *Carbohydr. Res.* **2000**, *329*, 1–5.
12. Johnson Jr. C.S. Chemical Rate Processes and Magnetic Resonance. In: *Advances in Magnetic Resonance* Vol. 1. (Waugh J.S., Ed.), New York: Academic Press, **1965**. p. 33–102.
13. Johnson Jr. C.S. *J. Magn. Reson. A* **1993**, *102*, 214–218.
14. *Porphyryns: Structure, Properties, Synthesis* (Enikolopyan N.S., Ed.), Moscow: Nauka, **1985**. 334 p. (in Russ.) [*Порфирины: структура, свойства, синтез* (Ениколопян Н.С., ред.), М.: Наука, **1985**. 334 с.].
15. Belykh D.V., Kuchin A.V., Kopylov E.A., Gruzdev I.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 577–585.
16. Ellsworth P.A., Storm C.B. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 281–283.
17. Belykh D.V., Karmanova L.P., Kuchin A.V., Spirikhin L.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 126–134.

Received 15.04.2019

Accepted 30.09.2019