

**МНОГОЦЕНТРОВЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАК КЛЮЧЕВОЙ ЭЛЕМЕНТ  
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

Описание процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах является одной из важнейших междисциплинарных задач, стоящих перед современной биологической химией, физической химией, молекулярной физикой и статистической термодинамикой. Представления о межмолекулярных взаимодействиях эволюционировали одновременно с развитием знаний о молекулярной структуре молекулярных систем. В простейшем случае, реагенты рассматриваются либо как материальные точки, либо сферы и подразумевается, что любое столкновение реагентов приводит к протеканию некоторого процесса либо реакции. Однако, измеренные константы скорости процессов во многих случаях оказываются (существенно) меньше констант скорости диффузии реагентов. Чтобы учесть, что не каждое столкновение реагентов приводит к протеканию реакции, необходимо усложнить модель путем введения дополнительной стадии, которая лимитирует скорость взаимодействия. Наличие клеточного эффекта для реакций в растворах и зависимость скорости межмолекулярных взаимодействий от взаимной ориентации реагентов, привело к понятию анизотропии реакционной способности молекул. Для того, чтобы реакция произошла, требуется чтобы произошел контакт определенных реакционных центров, либо, если размеры реагирующих молекул существенно различаются, чтобы субстрат в результате диффузионного движения «обнаружил» реакционный центр в макромолекуле. Таким образом, с течением времени, трансформировалась формулировка самой задачи, теперь во многих случаях принято говорить о процессах молекулярного распознавания и передачи информации в молекулярных системах. В общем виде, состояние системы при протекании таких реакций можно описать с помощью некоторой функции одной переменной  $S = f(x)$ .

Вместе с тем, рассмотрение более сложных фермент-субстратных систем и белков привело к пониманию того, что для описания взаимодействия данного субстрата  $x$  с некоторой системой необходимо учесть ее взаимодействие с другим субстратом  $y$ , которое называют аллостерическим взаимодействием. В этом случае, состояние системы будет описываться произведением двух функций  $S = f(x)g(y)$ , и представлять собой функцию от  $x$  с внешним параметром  $y$ .

Многоцентровые взаимодействия наблюдаются и в достаточно простых молекулярных системах, таких как тетрапиррольные макроциклические соединения (рис. 1). Однако, природа реакционных центров в тетрапиррольных макроциклах одинакова – это атомы азота пиррольных (пирролениновых) колец в ядре макроцикла, которые способны к кислотно-основным взаимодействиям в растворах. Увеличение концентрации протонов приводит к протонированию иминных атомов азота пирролениновых колец, а уменьшение концентрации протонов – к диссоциации протонов от аминогрупп пиррольных колец [1].

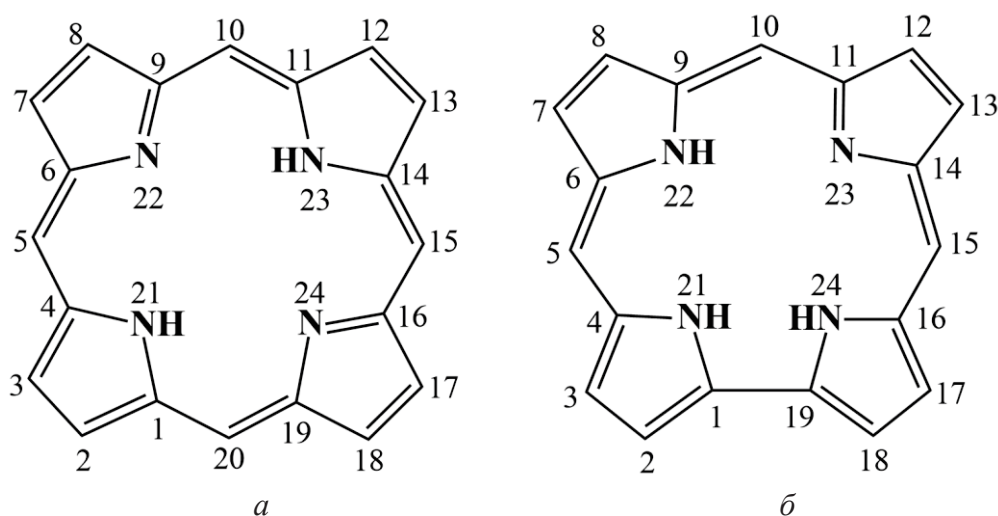


Рисунок 1 – Структура макроциклических тетрапиррольных соединений:

а) свободное основание порфирина; б) свободное основание коррола

Вероятность кислотно-основных взаимодействий в ядре тетрапиррольного макроцикла следует описывать с помощью произведения нескольких функций переменной  $x$ . Так, например, формирование дважды протонированной формы из свободного основания порфирина опишем функцией  $S = f_1(x) f_2(x)$ . Функции  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$  не являются одинаковыми, поскольку между отдельными центрами есть (аллостерическое) кооперативное взаимодействие. В зависимости от архитектуры периферического замещения тетрапиррольного макроцикла величина функции  $f_2(x)$  может отличаться на несколько порядков, что в одних случаях приводит к последовательному формированию моно- и дважды протонированных форм (низкая кооперативность реакционных центров), а в других – к практически одновременному присоединению двух протонов и формированию дважды протонированной формы (высокая кооперативность).

Макроцикл свободных оснований порфиринов имеет плоскую структуру и при симметричном периферическом замещении все реак-

ционные центры можно считать эквивалентными, т. е. вид функции  $f_i(x)$  одинаков для всех центров. Однако в случае свободных оснований корролов неплоская конформация тетрапиррольного макроцикла обуславливает различную реакционную способность отдельных пиррольных колец и приводит к необходимости назначения собственной функции  $f(x)$  для описания протонирования каждого из них. Один из трех протонов в ядре макроцикла коррола может относительно легко диссоциировать с образованием монопротонированной формы. Если депротонирование макроцикла коррола описать с помощью функции  $g(x)$ , то стабилизация свободного основания коррола будет определяться функцией, представляющей собой линейную комбинацию функций  $f(x)$  и  $g(x)$ .

Очевидно, что в апротонных средах стабилизация свободного основания будет определяться специфическим взаимодействием отдельных центров с молекулами растворителя. Весовые коэффициенты в линейной комбинации двух функций будут определяться количеством пиррольных и пирролениновых колец, которые соотносятся как 3:1 (в нормированной форме 0,75:0,25). Тогда функцию состояния запишем в виде  $S = 0,75f(x) + 0,25g(x)$ . Если в качестве функций  $f(x)$  и  $g(x)$  использовать параметры Тафта  $\alpha$  и  $\beta$ , которые описывают способность данного растворителя донировать либо акцептировать протон для образования межмолекулярной водородной связи [2], то выражение можно использовать для исследования обнаруженной ранее зависимости состояния ядра макроцикла корролов от свойств растворителя [3]. Анализ полученных результатов показал, что состояние ядра макроцикла действительно описывается предложенной многоцентровой моделью взаимодействий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н.Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ. 2019. С. 216.
2. Linear solvation energy relations / R.W. Taft [et al.] // Journal of Solution Chemistry. 1985. Vol. 14, № 3. P. 153–186.
3. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / M.M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. 2012. Vol. 116, № 44. P. 10704–10711.