

## Протонный обмен между молекулами воды и внутрициклическими группами NH диметилового эфира дейтеропорфирина

А. Л. Столыпко,<sup>a</sup> Д. В. Белых<sup>b@</sup>

<sup>a</sup>Сыктывкарский государственный университет, 167000 Сыктывкар, Россия

<sup>b</sup>Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Россия

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

Методом DOSY исследован протонный обмен внутрициклических NH-протонов диметилового эфира дейтеропорфирина с молекулами воды, содержащейся в дейтерированном хлороформе. В приближении быстрой диффузии проведен расчет кинетики самодиффузии компонент раствора для двухстороннего химического обмена. Показано, что измеряемые величины коэффициентов самодиффузии  $D$  компонент с ростом времени наблюдения диффузии  $t_m$  (интервал между градиентными импульсами в методе DOSY) экспоненциально приближаются к общему пределу. Предельные значения  $D$  зависят от мольных соотношений участвующих в обмене соединений. Экспериментальные данные, полученные для коэффициентов самодиффузии NH-протонов и протонов воды ( $D_{NH}$  и  $D_w$ ) в дейтерированном хлороформе, во-первых, подтверждают соблюдение условия быстрого обмена во всем диапазоне изменения  $t_m$ ; во-вторых, поведение измеренных  $D_{NH}$  и  $D_w$  в зависимости от  $t_m$  совпадает с расчетным. Это доказывает, что наблюдаемый эффект обусловлен обменными процессами между внутрициклическими NH-группами порфирина и молекулами воды. Измерены константы скорости переноса внутрициклического NH-протона порфирина на молекулу воды и обратного процесса, соответственно,  $k_{NH} \approx 4.5 \text{ c}^{-1}$  и  $k_w \approx 16 \text{ c}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** Порфирины, спектроскопия DOSY, протонный обмен.

## Proton Exchange between Water Molecules and Intracyclic NH Groups of Dimethyl Ether of Deuteroporphyrin

Alexander L. Stolypko,<sup>a</sup> and Dmitriy V. Belykh<sup>b@</sup>

<sup>a</sup>Syktivkar State University, 167000 Syktivkar, Russia

<sup>b</sup>Institute of Chemistry, Komi Science Centre, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 167982 Syktivkar, Russia

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

The proton exchange of deuteroporphyrin dimethyl ether internal NH protons with water molecules contained in deuterated chloroform was studied by DOSY. The solution components self-diffusion kinetics for bilateral chemical exchange was calculated in the fast diffusion approximation. It is shown that the measured self-diffusion coefficients of the components  $D$  with an increase in the diffusion observation time  $t_m$  (the interval between the gradient pulses in the DOSY method) exponentially approach the common limit. The limiting values of  $D$  depend on the molar ratios of the compounds participating in the exchange. The experimental data obtained for the coefficients of self-diffusion of NH protons and water protons ( $D_{NH}$  and  $D_w$ ) in deuterated chloroform, firstly, confirm the observance of the fast exchange condition over the whole range of variation of  $t_m$ ; secondly, the behavior of the measured  $D_{NH}$  and  $D_w$  as a function of  $t_m$  coincides with the calculated one. This proves that the effect observed is due to the exchange processes between the internal NH-groups of porphyrin and water molecules. The rate constants of the porphyrin internal NH-proton transfer to the water molecule and the inverse process were measured, respectively,  $k_{NH} \approx 4.5 \text{ sec}^{-1}$  and  $k_w \approx 16 \text{ sec}^{-1}$ .

**Keywords:** Porphyrins, DOSY spectroscopy, proton exchange process.

## Введение

Изучение реакционной способности таких макроциклических соединений, как порфирины и их аналоги вызывает интерес в связи со значительной ролью этих соединений в природе, уникальностью свойств и большим потенциалом использования в практических целях. Координационные свойства порфиринов и их аналогов по многим параметрам не имеют аналогов и изучение реакций координационного центра этих макроциклов (координация, кислотно-основные взаимодействия и др.) представляет большой интерес.<sup>[1-4]</sup> Поскольку многие реакции координационного центра порфиринов так или иначе связаны с разрывом связей NH или протонированием пирролиденовых атомов азота, информация о кислотных и основных свойствах этих соединений имеет большую ценность для характеристики и прогнозирования реакционной способности порфиринов. Количественной мерой кислотных свойств порфиринов может служить константа скорости переноса протона группы NH порфиринового макроцикла в ходе равновесного процесса обмена протонов с другими донорами этих частиц, поскольку скорость таких реакций зависит от полярности связи N-H. В качестве партнера по обменным процессам может выступать вода. В свою очередь, константа скорости переноса протона на пирролиденовый атом азота порфиринового макроцикла в этих же процессах может характеризовать основные свойства порфиринов. Метод DOSY является эффективным инструментом изучения различных процессов в растворах с участием порфиринов<sup>[5-11]</sup> и других макроциклических соединений.<sup>[12-14]</sup> Метод DOSY может быть, в частности, использован для изучения различных обменных процессов,<sup>[3,14,15-23]</sup> в том числе протонного обмена с участием порфиринов.<sup>[3]</sup> Ранее нами было показано, что обменные процессы между водой и внутрициклическими группами NH порфиринов могут быть изучены путем сравнения коэффициентов самодиффузии NH-протонов  $D_{NH}$  с коэффициентами самодиффузии  $D_p$  для СН-протонов порфириновой молекулы.<sup>[3]</sup> В настоящей работе методом DOSY обменное взаимодействие диметилового эфира дейтеропорфирина с водой было исследовано более детально, получены количественные характеристики процессов переноса протонов.

## Экспериментальная часть

Диметиловый эфир дейтеропорфирина получен согласно.<sup>[4]</sup> Спектральные характеристики исследованного порфирина при различных концентрациях приведены ниже. Измерения были выполнены на спектрометре Bruker Avance II (рабочая частота 300 МГц). Концентрация диметилового эфира дейтеропорфирина в исследованных растворах составила 0.00139, 0.01454 и 0.14851 ммоль/мл; молярные соотношения порфирина:вода, определенные по интегральным интенсивностям сигналов, составили соответственно 10:47; 10:9.3; 10:1. Параметры эксперимента: импульсная последовательность «двойное стимулированное эхо с биполярными градиентными импульсами» реализована на спектрометре Bruker Avance II с помощью стандартной программы с компенсацией конвек-

ции dstebpgp3s, времена диффузии D2O выбирались в интервале (0.05–1.0) с; длительности градиентных импульсов P30 в интервале (150–900) мкс; количество накоплений NS=32 (для образца с соотношением концентраций вода:порфирин 10:1 NS=128); число градиентных спектров td (F1)=32, количество точек составляло 16К. Эксперимент проводился при стабилизации температуры (24 °C) и использовании воздушной подушки для уменьшения влияния внешних вибраций. Скорость потока воздуха в термостате 670 л/час.

Дейтеропорфирин диметиловый эфир.  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ , 300 МГц)  $\delta_H$  м.д.:

Концентрация порфирина 1.39 мкмоль/мл: 10.21 с (1H,  $H^5$ ); 10.17 с (1H,  $H^5$ ); 10.13 с (1H,  $H^{10}$ ); 10.09 с (1H,  $H^{20}$ ); 9.16 с (1H); 9.14 с (1H) ( $H^3$  и  $H^8$ ); 4.49 т (2H,  $J=7$  Гц); 4.48 т (2H,  $J=7$  Гц) (13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); 3.81 с (3H); 3.78 с (1H) (13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); 3.72 с (3H, 7- $CH_3$ ); 3.69 с (6H, 2- $CH_3$ , 12- $CH_3$ ); 3.68 с (3H, 18- $CH_3$ ); 3.33 т (4H, 13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ,  $J=7$  Гц); -3.77 уш.с (2H, I- и III-NH);  $\delta_H$  протонов воды 1.58 м.д.

Концентрация порфирина 0.01454 ммоль/мл: 10.15 с (1H,  $H^5$ ); 10.12 с (1H,  $H^5$ ); 10.09 с (1H,  $H^{10}$ ); 10.05 с (1H,  $H^{20}$ ); 9.11 с (1H); 9.11 с (1H) ( $H^3$  и  $H^8$ ); 4.45 т (4H, 13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ,  $J=7$  Гц); 3.78 с (3H); 3.77 с (1H) (13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); 3.71 с (3H, 7- $CH_3$ ); 3.70 с (3H, 2- $CH_3$ ); 3.68 с (3H, 12- $CH_3$ ); 3.66 с (3H, 18- $CH_3$ ); 3.34 т (4H, 13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ,  $J=7$  Гц); -3.86 уш.с (2H, I- и III-NH);  $\delta_H$  протонов воды 1.55 м.д.

Концентрация порфирина 0.14851 ммоль/мл: 9.87 с (1H,  $H^5$ ); 9.82 с (2H,  $H^5$ ,  $H^{10}$ ); 9.77 с (1H,  $H^{20}$ ); 8.96 с (1H); 8.91 с (1H) ( $H^3$  и  $H^8$ ); 4.34 т (2H,  $J=7$  Гц); и 4.29 т (2H,  $J=7$  Гц) (3- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); 3.80 с (3H); 3.79 с (3H) (3H, 13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); 3.70 с (3H, 7- $CH_3$ ); 3.62 с (3H, 2- $CH_3$ ); 3.55 с (3H, 12- $CH_3$ ); 3.46 с (3H, 18- $CH_3$ ); 3.32 т (2H,  $J=7$  Гц) и 3.29 т (2H,  $J=7$  Гц) (13- и 17- $CH_2CH_2CO_2CH_3$ ); -4.37 уш.с (2H, I- и III-NH);  $\delta_H$  протонов воды 1.45 м.д.

## Расчеты, измерения и обсуждение

Двухсторонний химический обмен между молекулами А и В в растворе характеризуется константами скорости обмена  $k_a$  и  $k_b$ . В условиях химического равновесия  $k_a \cdot p_a = k_b \cdot p_b$ , где  $p_a$  и  $p_b$  молярные доли молекул А и В в растворе, причем  $p_a + p_b = 1$ . В равновесии  $k_a = p_b \cdot k$ ,  $k_b = p_a \cdot k$ , где  $k$  константа скорости обмена, не зависящая от концентрации молекул А и В.<sup>[5]</sup> Методом диффузионно-упорядоченной спектроскопии (DOSY) химический обмен в двухкомпонентных растворах исследовался в большом количестве работ, например.<sup>[15-22]</sup> В работе<sup>[16]</sup> рассмотрен случай быстрого обмена между молекулами А и В в шкале коэффициентов самодиффузии D (время жизни протона в стабильном состоянии  $\tau \ll t_m$ , где  $t_m$  время наблюдения самодиффузии, а  $\tau = 1/k$ ). Одновременно в шкале химических сдвигов (ХС) реализуется случай медленного обмена (разность ХС линий ЯМР молекул А и В много больше ширины данных линий). Тогда для молекул А и В наблюдаются две отдельные линии с различными коэффициентами самодиффузии  $D_a$  и  $D_b$ .<sup>[13]</sup> При этом в методе DOSY зависимости сигналов ЯМР молекул А и В от величины внешнего градиента магнитного поля G являются моноэкспоненциальными:<sup>[16]</sup>

$$S = S_0 \exp[-D\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)], \quad (1)$$

где  $S_0$  и S – начальная и текущая амплитуды сигнала ЯМР,  $\gamma$  – гиромагнитное отношение для протона,  $\delta$  – длительность импульсов градиента магнитного

поля,  $\Delta$  – интервал между импульсами градиента магнитного поля, практически равный времени наблюдения самодиффузии  $t_m$  (обычно  $\Delta \gg \delta$ , поэтому  $t_m = \Delta - \delta/3 \approx \Delta$ ). Причем  $D$  для наблюдаемого ядра (А или В в процессе обмена):  $D = p_a \cdot D_a + p_b \cdot D_b$ .

В более сложных случаях медленного или промежуточного по скорости обмена сигнал ЯМР для DOSY описывается выражением общего вида, состоящим из двух экспонент:<sup>[17,18]</sup>

$$S = S_1 \cdot e^{-\alpha \cdot D_a \cdot \Delta} + S_2 \cdot e^{-\alpha \cdot D_b \cdot \Delta}, \quad (2)$$

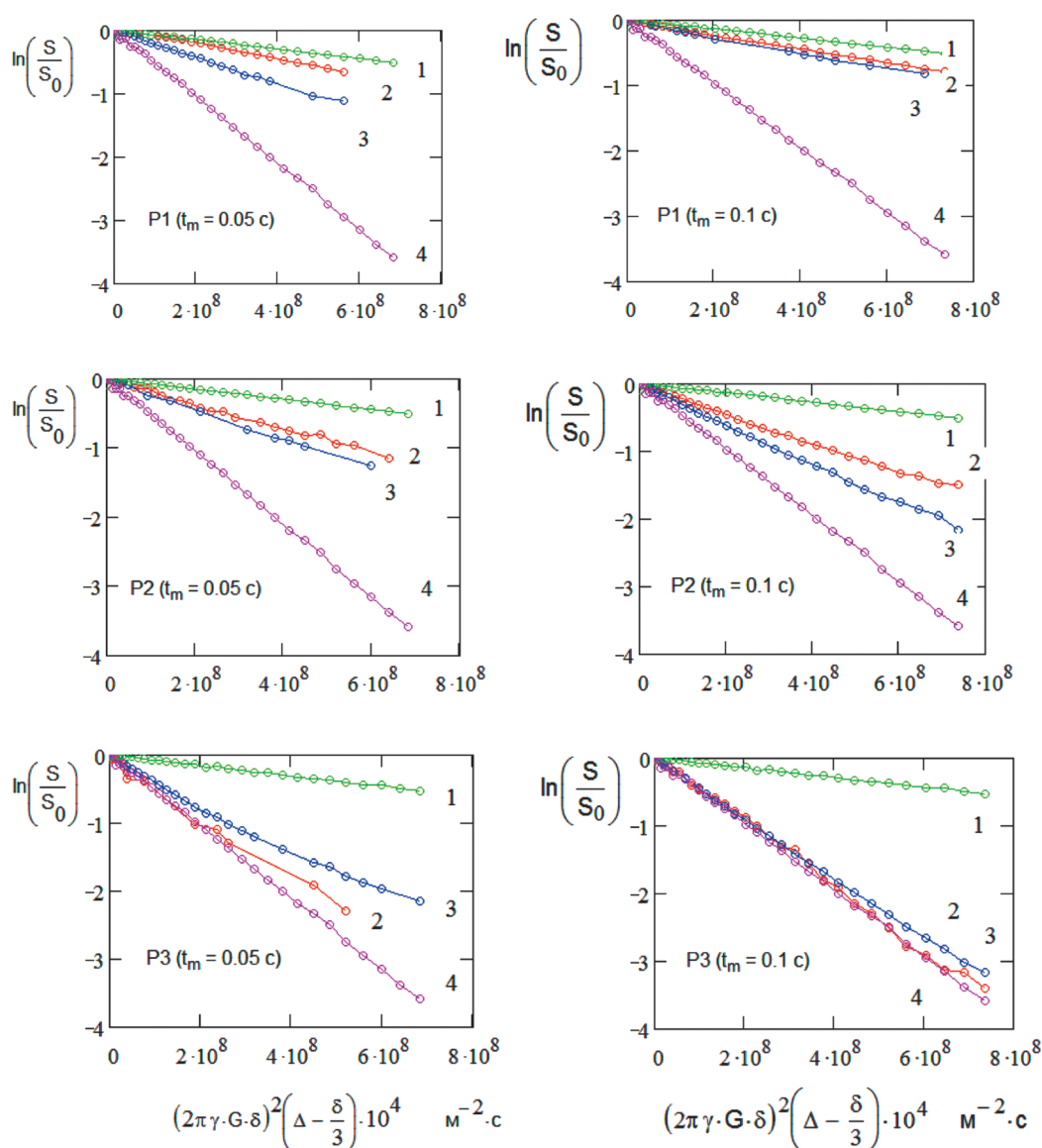
где  $S_1$  и  $S_2$  – амплитуды сигналов ЯМР,  $\alpha$  – величина, зависящая от  $\gamma$ ,  $G$  и  $\delta$ .

Таким образом, критерием выполнимости условия быстрого обмена во всем интервале изменения времен самодиффузии может служить наблюдение линейной

зависимости  $\ln(S/S_0)$  от  $G^2$  в эксперименте DOSY для минимальных в данной серии экспериментов времен  $t_m \approx \Delta$ . Результаты экспериментов для образцов P1, P2, P3 (с относительными концентрациями порфирина:вода, соответственно, 10:47; 10:9.3; 10:1) приведены на Рисунке 1.

Как видно из Рисунка 1 для всех трех образцов P1, P2, P3, начиная с наименьших в наших экспериментах времен самодиффузии  $t_m$ , зависимости  $\ln(S/S_0)$  от  $G^2$  в пределах точности эксперимента являются линейными. Следовательно, для приведенных минимальных и больших по величине значений  $t_m$  использование приближения быстрой диффузии в шкале коэффициентов самодиффузии приемлемо.

Рассмотрим двухкомпонентную спин-систему, содержащую протоны в состояниях А и В. Соответствующие им сигналы ЯМР описываются нормированными



**Рисунок 1.** Зависимости  $\ln(S/S_0)$  от квадрата градиента магнитного поля  $G^2$  для двух минимальных значений времени диффузии  $\Delta$ : 0.05 с и 0.1 с. Для образцов P1 (концентрация порфирина 0.00139 ммоль/мл, соотношение порфирина:вода 10:47), P2 (концентрация порфирина 0.01454 ммоль/мл, соотношение порфирина:вода 10:9.3) и P3 (концентрация порфирина 0.14851 ммоль/мл, соотношение порфирина:вода 10:1) кривые 1 и 4 соответствуют зависимостям для порфирина и свободной воды (без порфирина в растворе), кривые 2 и 3 – для NH-протонов и воды, содержащейся в хлороформе.

величинами  $S_a$  и  $S_b$ . Если время наблюдения ядер А и В много меньше времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , то суммарная намагниченность спин системы от времени не зависит ( $S_a + S_b = 1$ ) и скорость изменения сигналов ЯМР, определяемая процессом протонного обмена:<sup>[16,24]</sup>

$$\begin{aligned} \partial S_a / \partial t &= -k_a \cdot S_a + k_b \cdot S_b, \\ \partial S_b / \partial t &= k_a \cdot S_a - k_b \cdot S_b \end{aligned} \quad (3)$$

В нашем конкретном случае протон в состоянии А соответствует протону внутрициклической группы NH порфирина (NH-протон), а протон в состоянии В входит в состав молекулы воды, содержащейся в дейтерированном хлороформе (W-протон). Поскольку в шкале ХС мы имеем дело с медленным обменом, NH- и W-протонам соответствуют отдельные линии в спектре ЯМР, в то же время быстрый обмен в шкале коэффициентов самодиффузии приводит к тому, что для кросс-пиков NH- и W-протонов в спектре DOSY коэффициенты самодиффузии компонент А и В определяются согласно выражению:<sup>[16-18]</sup>

$$D = p_a \cdot D_a + p_b \cdot D_b, \quad (4)$$

где  $p_a$  и  $p_b$  – вероятности нахождения протона в состоянии А и В. В условиях химического равновесия очевидно, что  $p_a$  и  $p_b$  совпадают со значениями мольных долей компонент А и В.

В эксперименте DOSY в начальный момент времени спин-система выводится из состояния равновесия радиочастотным импульсом (химическое равновесие при этом не нарушается). Причем, если мы наблюдаем линию NH-протона, то начальные условия для сигналов  $S_a$  и  $S_b$ :  $S_a(0)=1$  и  $S_b(0)=0$  (второе условие соответствует тому, что разница ХС для компонент А и В много больше ширины линий, и сигнал ЯМР молекулы В на частоте ЯМР молекулы А не наблюдается). В случае наблюдения линии W-протона начальные условия изменяются:  $S_a(0)=0$  и  $S_b(0)=1$ . В обоих случаях состояние спин-системы после возбуждения изменяется со временем, т.е.  $S_a$  и  $S_b$  зависят от времени, причем  $S_a + S_b = 1$  в любой момент времени (в приближении пренебрежения спин-решеточной релаксацией). В течение времени установления равновесия спин-системы вероятность нахождения протона в состоянии А и В очевидно определяется амплитудой сигналов ЯМР  $S_a$  и  $S_b$ , которая прямо пропорциональна количеству протонов. Таким образом:

$$D = S_a \cdot D_a + S_b \cdot D_b \quad (5)$$

Найдем временные зависимости  $S_a$  и  $S_b$  из уравнений (3) для NH- и W-протонов, используя приведенные начальные условия и соотношения:  $k_a + k_b = p_b \cdot k + p_a \cdot k = k$  и  $S_a + S_b = 1$ . И подставим решения  $S_a$  и  $S_b$  в уравнение (5) для NH- и W-протонов, соответственно:

$$D_{NH} = (p_a \cdot D_a + p_b \cdot D_b) - p_b(D_b - D_a)e^{-kt}, \quad (6)$$

$$D_W = (p_a \cdot D_a + p_b \cdot D_b) + p_b(D_b - D_a)e^{-kt}, \quad (7)$$

где  $p_a$  и  $p_b$  – равновесные мольные доли компонент А и В (порфирина и воды в хлороформе).

Смещение кросс-пиков в спектре DOSY с изменением времени наблюдения диффузии, которое следует из выражений (6) и (7), наблюдается в эксперименте и проиллюстрировано на примере образца P2 на рисунке 2. Видно, что при увеличении  $t_m$   $D_{NH}$  увеличивается,  $D_W$ , напротив, уменьшается, а  $D$ , соответствующее протонам С-Н порфиринового макроцикла, остается неизменным.

Экспериментальные зависимости  $D_{NH}$  и  $D_W$  для образцов P1, P2, P3 от времени самодиффузии  $t_m$  приведены на Рисунке 3. Видно, что при увеличении  $t_m$   $D_{NH}$  и  $D_W$  стремятся к общему пределу  $D(\infty)$ . Теоретически (6, 7) данный предел соответствует величине коэффициента самодиффузии при выполнении условия быстрого обмена ( $t_m \gg 1/k$ ):

$$D(\infty)_{теор} = p_a \cdot D_a + p_b \cdot D_b.$$

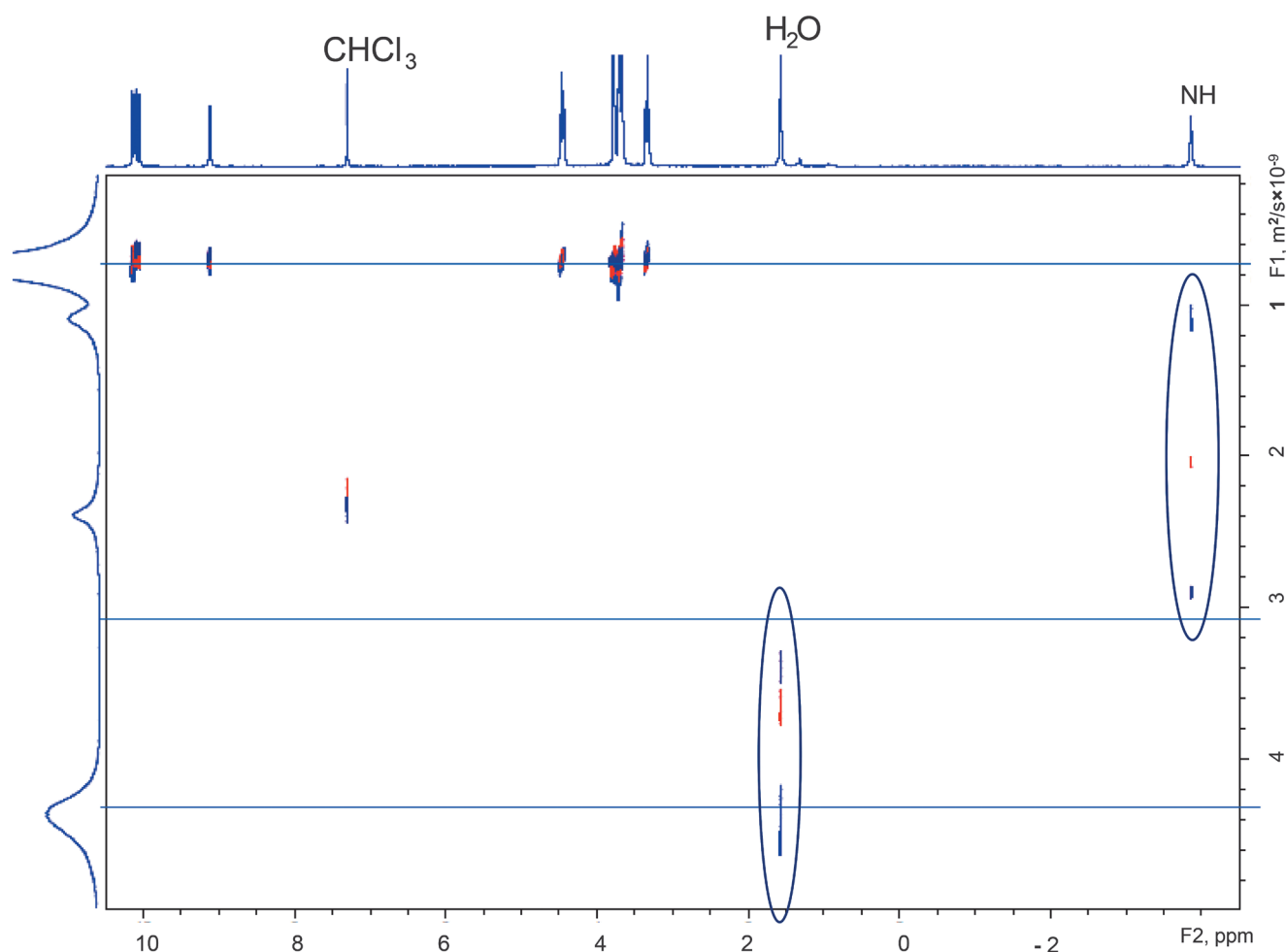
Экспериментально  $D(\infty)$  можно с достаточной точностью определить как  $D(\infty)_{эсп} = (D_{NH}(1c) + D_W(1c))/2$ . Сравнение этих величин для различных соотношений (вода:порфирин) приведено в Таблице 1 (для порфирина  $D_a = (0.71 \pm 0.01) \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с; для свободной воды  $D_b = (4.86 \pm 0.05) \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с).

Сравнение показывает хорошее совпадение экспериментальной и расчетной величин  $D(\infty)$ , что подтверждает как сам факт протонного обмена внутрициклических групп NH порфирина с водой, содержащейся в дейтерированном хлороформе, так и выполнение условия быстрого обмена в исследуемой системе. Известно, что порфирины склонны к ассоциации в растворе,<sup>[2,10]</sup> и один из факторов, способствующих повышению степени ассоциации – это повышение концентрации порфирина, причем сильнополюсный сдвиг сигналов протонов порфиринового макроцикла при увеличении концентрации соответствует кофациальному расположению порфириновых макроциклов.<sup>[25]</sup> Однако, величины  $D$  молекулы порфирина и, соответственно, их эффективные размеры при повышении концентрации практически не меняются (Рисунок 3,  $D$  молекулы порфирина составляет  $0.69 \pm 0.02 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с (для P1),  $0.71 \pm 0.01 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с (для P2) и  $0.72 \pm 0.02 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с (для P1)). Это свидетельствует о низкой стабильности ассоциатов и слабом влиянии ассоциации на изучаемые нами процессы.

Из выражений (6) и (7) и экспериментальных кривых на Рисунке 2 можно получить константу скорости переноса протона с группы NH молекулы порфирина на молекулу воды  $k_{NH}$  и константу переноса протона с молекулы воды на молекулу порфирина  $k_W$  для различных концентраций порфирина. Скорость обмена, как и следует ожидать, согласно (6) и (7), не зависит от концентрации порфирина и для NH-протонов  $k_{NH} \approx 5$  с<sup>-1</sup> ( $k = \ln 2 / t_{1/2}$ ), где  $t_{1/2}$  время половинного изменения  $D_{NH}$  (или  $D_W$ ) от начального значения  $D(0)$  до  $D(\infty)$ .

Однако, как особенно хорошо видно из графиков, для P1 и P2 скорость обмена  $k$  для молекул воды, вопреки выражению (7), отличается от  $k$  для NH-протонов. Для воды  $k_W \approx 20$  с<sup>-1</sup>. Наблюдаемое различие можно объяснить следующим образом. По аналогии с процессами, проанализированными в работе,<sup>[24]</sup> в процессе обмена





**Рисунок 2.** Спектры DOSY образца P2 (мольное соотношение порфирина:вода=10:9.3, концентрация порфирина 0.01454 ммоль/мл) при разных  $t_m$  (синий цвет  $t_m=0.1$  с; красный цвет  $t_m=0.3$  с; фиолетовый цвет  $t_m=0.8$  с).

**Таблица 1.** Экспериментальные ( $D(\infty)_{\text{эсп}}$ ) и теоретические ( $D(\infty)_{\text{теор}}$ ) предельные значения коэффициентов самодиффузии протонов воды и NH-протонов диметилового эфира дейтеропорфирина при различных мольных соотношениях порфирина:вода.

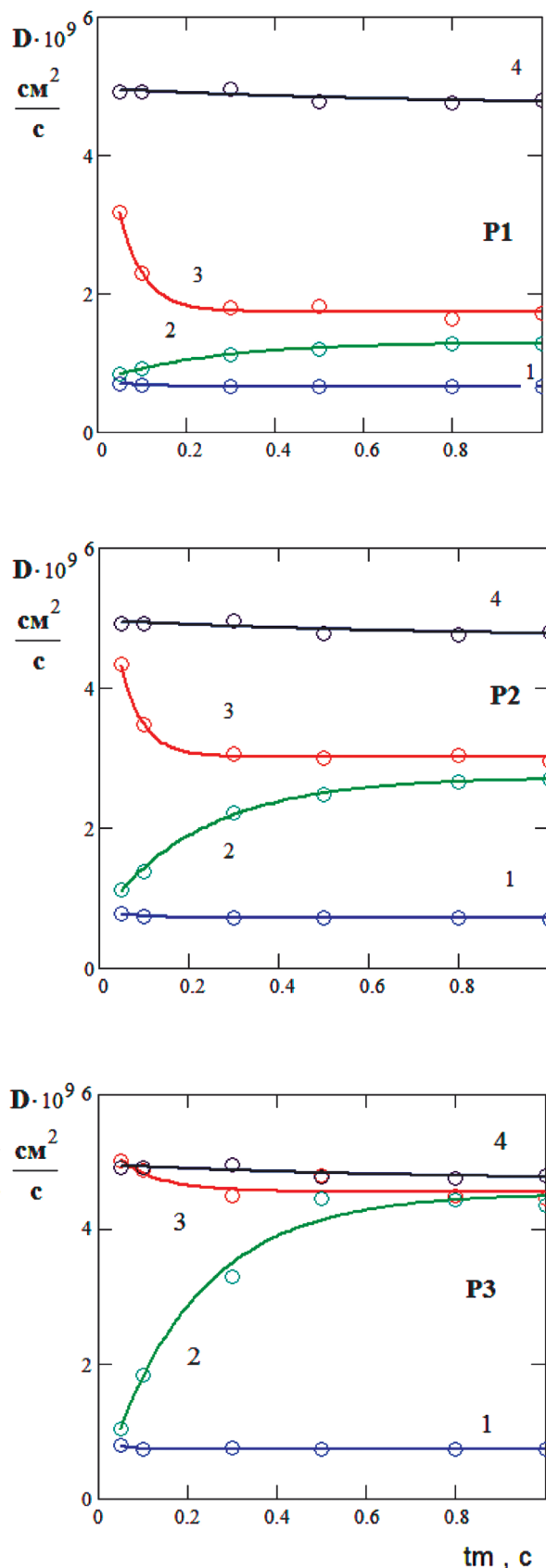
Мольные соотношения порфирина:вода	$p_a$	$p_b$	$(D(\infty)_{\text{теор}}) \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{с}$	$(D(\infty)_{\text{эсп}}) \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{с}$
P1(10:47)	0.825	0.175	1.44	$1.50 \pm 0.07$
P2(10:9.3)	0.518	0.482	2.71	$2.8 \pm 0.1$
P3(10:1)	0.091	0.909	4.48	$4.5 \pm 0.2$

за счет межмолекулярных водородных связей с участием внутрициклических атомов азота порфирина (Схема 1) образуются ассоциаты порфирина-вода. Время жизни ассоциата порфирина-вода может значительно превышать время жизни протона на NH-группе порфирина ( $1/k$ ). В этом случае в течение времени жизни ассоциата обмен протонами между порфирином и водой внутри ассоциата будет происходить при неизменной величине коэффициента самодиффузии ассоциата  $D_{\text{NH}}$ . Очевидно, это должно приводить к замедлению наблюдаемой методом DOSY скорости обмена для NH-протонов, т.е. уменьшению величины  $k_{\text{NH}}$ . В то же время протоны молекул воды, участвующие в обмене, изменяют свой коэффициент самодиффузии независимо от того,

состоялся процесс обмена протонами внутри ассоциата или нет. Таким образом, первоначальное предположение о том, что процесс обмена характеризуется простой реакцией первого порядка требует уточнения. По-видимому, учитывая наличие ассоциации, в дальнейшем следует рассмотреть возможность более сложной последовательной реакции с учетом процесса ассоциации.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе методом DOSY исследован протонный обмен внутрициклических



**Рисунок 3.** Зависимости коэффициентов самодиффузии NH-протонов  $D_{\text{NH}}$  (кривые 2), W-протонов  $D_{\text{W}}$  (кривые 3) от времени наблюдения самодиффузии  $t_m$  для образцов P1, P2, P3 с различной концентрацией порфирина. Кривые 1 и 4 соответствуют зависимостям для протонов при атомах углерода порфирина и свободной воды.

NH-протонов диметилового эфира дейтеропорфирина с молекулами воды, содержащейся в дейтерированном хлороформе. В приближении быстрой диффузии проведен расчет кинетики самодиффузии компонент раствора для двухстороннего химического обмена. Показано, что измеряемые коэффициенты самодиффузии  $D$  компонент с ростом времени наблюдения самодиффузии  $t_m$  (интервал между градиентными импульсами в методе DOSY) экспоненциально приближаются к общему пределу. Предельные значения  $D$  зависят от мольных соотношений участвующих в обмене компонент. Экспериментальные данные, полученные для коэффициентов самодиффузии NH-протонов и протонов воды ( $D_{\text{NH}}$  и  $D_{\text{W}}$ ) в дейтерированном хлороформе, во-первых, подтверждают соблюдение условия быстрого обмена во всем диапазоне изменения  $t_m$ ; во-вторых, поведение измеренных  $D_{\text{NH}}$  и  $D_{\text{W}}$  в зависимости от  $t_m$  совпадает с расчетным. Это доказывает, что наблюдаемый эффект обусловлен обменными процессами между внутрициклическими NH-группами порфирина и молекулами воды. Измерены константы скорости переноса внутрициклического NH-протона порфирина на молекулу воды и обратного процесса, соответственно  $k_{\text{NH}} \approx 4.5 \text{ c}^{-1}$  и  $k_{\text{W}} \approx 16 \text{ c}^{-1}$ . Несовпадение величин  $k_{\text{NH}}$  и  $k_{\text{W}}$  может быть связано с образованием долгоживущих ассоциатов вода-порфирин за счет межмолекулярных водородных связей с участием внутрициклических атомов азота порфирина.

**Благодарность.** Измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

## Список литературы

## References

1. Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 2517–2583.
2. Berezin D.B. *Macrocyclic Effect and Structural Chemistry of Porphyrins*. M.: Krasand, **2010**. 424 p. (in Russ.) [Березин Д.Б. *Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов*. М.: Красанд, **2010**. 424 с.].
3. Belykh D.V., Stolypko A.L. *Macroheterocycles* **2017**, 10, 51–560.
4. *Porphyrins: Structure, Properties, Synthesis* (Enikolopyan N.S., Ed.). M.: Nauka, **1985**. 334 p. (in Russ.) [*Порфирины: структура, свойства, синтез* (Ениколопян Н.С., ред.) М.: Наука, **1985**. 334 с.].
5. Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1099, 174–180.
6. Bichan N.G., Tyulyaeva E.Yu., Khodov I.A., Lomova T.N. *J. Mol. Struct.* **2014**, 1061, 82–89.
7. Durot S., Flamigni L., Taesch J., Dang T.T., Heitz V., Ventura B. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9979–9990.
8. Oliva A.I., Gómez K., González G., Ballester P. *New J. Chem.* **2008**, 32, 2159–2163.
9. 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.
10. Stolypko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2015**, 8, 389–393.

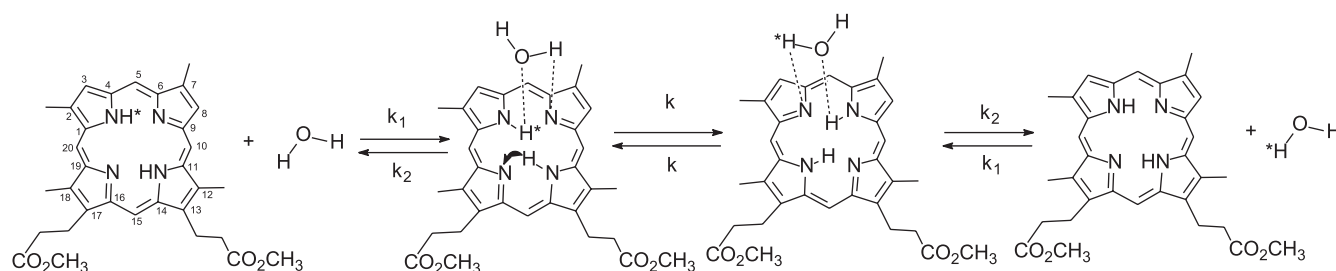


Схема 1

11. Stolypko A.L., Belykh D.V., Startseva O.M. *Macroheterocycles* **2015**, 8, 47–49.
12. Khodov I.A. *Macroheterocycles* **2017**, 10, 313–316.
13. Galiullina L., Nikolaev A., Semenov V., Reznik V., Latypov S. *Tetrahedron* **2006**, 62, 7021–7033.
14. Kharlamov S.V., Ziganshina A.Y., Aganov A.V., Konovalov A.I., Latypov S.K. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2007**, 58, 389–398.
15. 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.
16. Johnson Jr. C.S. *J. Magn. Reson. A* **1993**, 102, 214–218.
17. Kärger J., Pfeifer H., Heink W. *Adv. Magn. Reson.* **1988**, 12, 1–89.
18. Cabrita E.J., Berger S., Brauer P., Karger J. *J. Magn. Reson.* **2002**, 157, 124–131.
19. Cabrita E.J., Berger St. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 122–127.
20. Thureau P., Ancian B., Viel St., Thevand A. *Chem. Commun.* **2006**, 200–202.
21. Brand T., Cabrita E.J., Morris G.A., Gunther R., Hofmann H.-J., Berger St. *J. Magn. Reson.* **2007**, 187, 97–104.
22. Harlamov S.V., Latypov Sh.K. *Uspekhi Khimii* **2010**, 79, 699–719.
23. Diaz M.D., Berger S. *Carbohydr. Res.* **2000**, 329, 1–5.
24. Gragerov I.P., Pogorelyj V.K., Franchuk I.F. *Hydrogen Bonding and Fast Proton Exchange*. Kiev: Nauk. dumka, **1978**. 215 p. (in Russ.) [Грагеров И.П., Погорелый В.К., Франчук И.Ф. *Водородная связь и быстрый протонный обмен*. Киев: Наук. думка, **1978**. 215 с.].
25. De la Torre G., Bottari G., Sekita M., Hausmann A., Guldi D.M., Torres T. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8049–8105.

Received 04.06.2018

Accepted 16.10.2018