

## Энергия активации процессов протонного обмена диметилового эфира дейтеропорфирина IX с водой в среде $C_6D_6$ по данным DOSY

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

<sup>a</sup>Сыктывкарский государственный университет, 167000 Сыктывкар, Российская Федерация

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

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

*Методом DOSY определены энергии активации процессов, обуславливающих изменение коэффициента самодиффузии  $D$  протонов воды и внутрициклических протонов NH диметилового эфира дейтеропорфирина IX ( $D_W$  и  $D_{NH}$ ), связанных с протонным обменом между молекулами этих соединений в среде  $C_6D_6$ . Энергия активации процессов, обуславливающих изменение  $D_W$  и  $D_{NH}$ , составила соответственно  $E_a(W) = 27.3 \pm 1.3$  кДж/моль и  $E_a(NH) = 15.8 \pm 0.7$  кДж/моль. Судя по полученным данным, активационные барьеры во всех случаях связаны с разрывом водородных связей при образовании и разрушении ассоциатов порфирина-вода, формирование которых является необходимым условием протекания обмена.*

**Ключевые слова:** Порфирины, спектроскопия DOSY, протонный обмен, энергия активации, дейтеропорфирин IX.

## Activation Energy of Proton Exchange Processes of Deuteroporphyrin IX Dimethyl Ester with Water in $C_6D_6$ Medium Based on DOSY Data

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

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

<sup>b</sup>Institute of Chemistry of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 167000 Syktывkar, Russia

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

*The activation energies of the processes which determine the change in the self-diffusion coefficient  $D$  of water protons and the internal NH protons of deuteroporphyrin IX dimethyl ester ( $D_W$  and  $D_{NH}$ ) associated with the proton exchange between the molecules of these compounds in  $C_6D_6$  medium are determined by the DOSY method. The activation energies of the processes that cause the change in  $D_W$  and  $D_{NH}$  were estimated to be  $E_a(W) = 27.3 \pm 1.3$  kJ/mol and  $E_a(NH) = 15.8 \pm 0.7$  kJ/mol, respectively. The data obtained show, that activation barriers in all cases are associated with the breaking of hydrogen bonds during the formation and destruction of porphyrin-water associates, the formation of which is a necessary condition for the exchange.*

**Keywords:** Porphyrins, DOSY spectroscopy, proton exchange process, activation energy, deuteroporphyrin IX.

## Введение

Взаимодействие молекул воды с протонами внутрициклических групп NH порфиринов, в том числе обменные процессы, играет значительную роль в образовании супрамолекулярных систем (ассоциатов, различных агрегатов, молекулярных кристаллов, органо-неорганических систем и др.),<sup>[1–3]</sup> а так же при реализации рецепторной<sup>[4,5]</sup> и органокаталитической<sup>[5,6]</sup> функций порфиринов и их аналогов. Метод DOSY интенсивно используется для изучения химических свойств порфиринов и их аналогов,<sup>[7–15]</sup> в том числе процессов протонного обмена с участием внутрициклических протонов NH.<sup>[12–15]</sup> Ранее нами было показано, что обменные процессы с участием внутрициклических групп NH синтетических и природных порфиринов с молекулами воды, содержащейся в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$ , проявляются в DOSY увеличением коэффициентов самодиффузии  $D$  протонов NH ( $D_{\text{NH}}$ ) по сравнению с протонами C–H ( $D_{\text{CH}}$ ) порфириновой молекулы, причем разница  $D_{\text{NH}}$  и  $D_{\text{CH}}$  зависит от того, насколько интенсивно внутрициклическая группа NH участвует в обменных процессах.<sup>[14,15]</sup> Кроме того, нами было показано, что величины  $D_{\text{NH}}$  и  $D_{\text{W}}$  определяются интервалом между градиентными импульсами в методе DOSY ( $t_m$ ), и зависимости величин  $D_{\text{NH}}$  и  $D_{\text{W}}$  от  $t_m$  соответствуют условию быстрого обмена как в  $\text{CDCl}_3$ , так и в  $\text{C}_6\text{D}_6$ .<sup>[14,15]</sup> Измерены константы скорости переноса внутрициклического протона NH порфирина на молекулу воды ( $k_{\text{NH}}$ ) и обратного процесса ( $k_{\text{W}}$ ) для диметилового эфира дейтеропорфирина IX в  $\text{CDCl}_3$ <sup>[14]</sup> и ряда природных и синтетических порфиринов в  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,<sup>[15]</sup> причем оказалось, что  $k_{\text{W}}$  всегда больше, чем  $k_{\text{NH}}$ . Несовпадение величин  $k_{\text{NH}}$  и  $k_{\text{W}}$  объясняется образованием долгоживущих ассоциатов вода-порфирин за счет межмолекулярных

водородных связей с участием внутрициклических атомов азота порфирина, в результате чего снижение  $D_{\text{W}}$  происходит не только вследствие протонного обмена, но и в результате диффузии воды в составе ассоциата.<sup>[14,15]</sup> Более полное представление о взаимодействии молекул воды с протонами внутрициклических групп NH порфиринов может дать информация об энергии активации процессов переноса протонов. В связи с этим в настоящей работе на примере диметилового эфира дейтеропорфирина IX (**1**) (Схема 1) определена энергия активации  $E_a(\text{NH})$  процесса, связанного с переносом протонов с внутрициклических групп NH данного порфирина на молекулу воды, и энергия активации  $E_a(\text{W})$  обратного процесса в среде  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

## Экспериментальная часть

Диметилловый эфир дейтеропорфирина IX (**1**) получен согласно,<sup>[16]</sup> спектральные характеристики совпадают с описанными нами ранее.<sup>[15]</sup> Исследуемый раствор запаян в стандартные ампулы ЯМР фирмы Bruker диаметром 5 мм. Все ранее проведенные эксперименты для данного образца показывают, что образцы стабильны в течение, по крайней мере, 10 месяцев. Измерения были выполнены на спектрометре Bruker Avance II (рабочая частота 300 МГц). Спектры ЯМР, DOSY и EXSY обрабатывались с использованием программы MestReNova 14.1.0-24037. Концентрация исследуемых соединений в  $\text{C}_6\text{D}_6$  0.005–0.010 ммоль/мл. Концентрация воды в  $\text{C}_6\text{D}_6$  0.01 ммоль/мл. Параметры эксперимента DOSY: импульсная последовательность «двойное стимулированное эхо с биполярными градиентными импульсами» реализована на спектрометре Bruker Avance II с помощью стандартной программы с компенсацией конвекции *dstebrgr3s*, время диффузии D20 варьировалось от 0.05 до 1 с, длительности градиентных импульсов P30 варьировалась в пределах от 150 до 900 мкс, количество накоплений

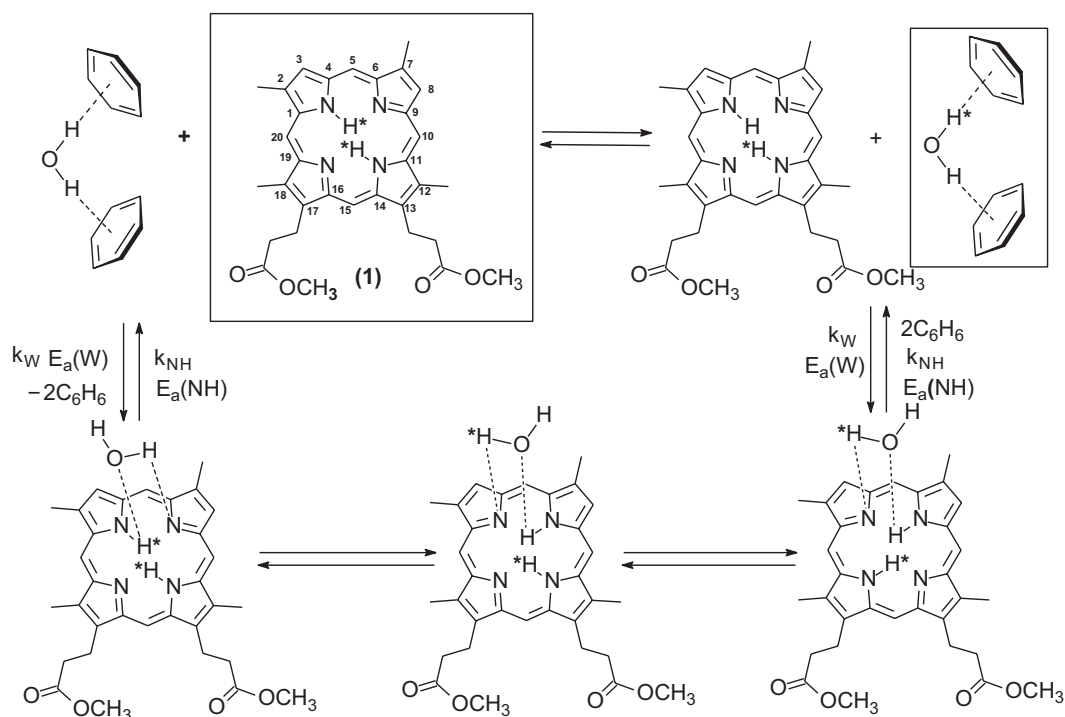


Схема 1.

NS = 32, число градиентных спектров TD (F1) = 32, каждый спектр имеет частоту дискретизации 16384. Параметры эксперимента EXSY: импульсная последовательность poesyph, количество накоплений NS = 32, число градиентных спектров TD (F1) = 256, каждый спектр имеет частоту дискретизации 16384, время смешивания D8 = 0.7 с; релаксационная задержка D1 = 5 с (времена релаксации для протонов воды и NH-протонов, соответственно, 1.2 с и 1 с). Эксперименты проводились при стабилизации температуры и с использованием воздушной подушки для уменьшения влияния внешних вибраций. Скорость потока воздуха в термостате 670 л/час.

## Результаты и обсуждение

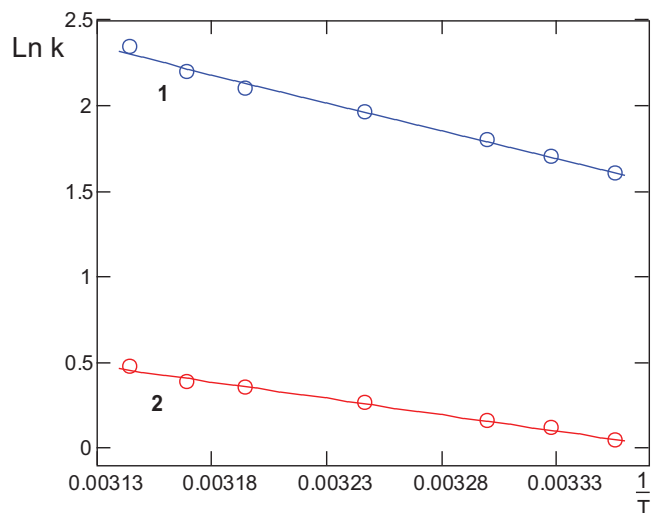
Для выяснения возможностей использования метода DOSY в определении энергии активации процессов переноса протона среде  $C_6D_6$  из исследованных ранее порфиринов<sup>[15]</sup> наиболее удобным является диметилловый эфир дейтеропорфирина (1). Этот порфирин имеет эквивалентные внутрициклические NH-протоны, и скорости обменных процессов с их участием относительно низки. Кроме того, сигналы протонов молекул воды и внутрициклических групп NH относительно узкие и интенсивные, что значительно облегчает измерения. Как уже было отмечено в наших предыдущих работах,<sup>[11,12,14,15]</sup> использованный метод позволяет изучать только те процессы, которые сопровождаются изменением наблюдаемых коэффициентов самодиффузии молекул воды и внутрициклических протонов NH порфирина (соответственно,  $D_w$  и  $D_{NH}$ ). Это позволяет определить константы скорости процессов, обуславливающих изменение D протонов молекул воды ( $k_w$ ) и внутрициклических групп NH ( $k_{NH}$ ), а измерение этих констант при разных температурах позволяет определить энергии активации этих процессов (соответственно,  $E_a(W)$  и  $E_a(NH)$ ).

Как известно, температурные зависимости констант скорости химических реакций  $k$  определяются уравнением Аррениуса (аналогично<sup>[17]</sup>):

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

где  $A$  – постоянная (фактор частоты),  $R$  – универсальная газовая постоянная. Экспериментальные зависимости  $k_w$  и  $k_{NH}$  от температуры в Аррениусовых координатах представлены на Рисунке 1. Энергии активации  $E_a(W)$  и  $E_a(NH)$  и их погрешности вычислялись из уравнения (1) путем аппроксимации экспериментальных точек прямыми по методу наименьших квадратов. Величины энергий активации составили:  $E_a(W) = 27.3 \pm 1.3$  кДж/моль;  $E_a(NH) = 15.8 \pm 0.7$  кДж/моль.

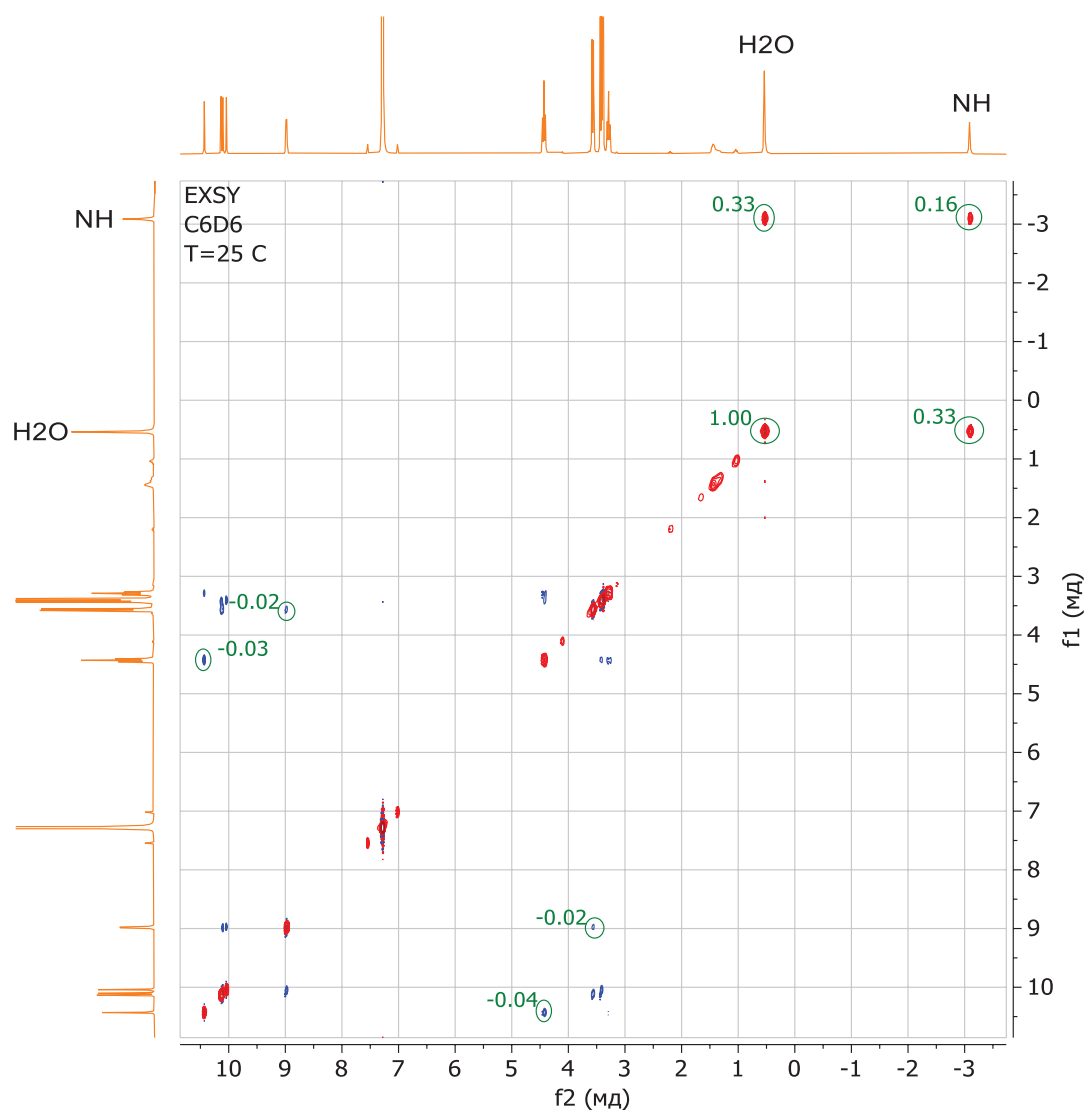
Как нами было показано ранее,<sup>[14,15]</sup> образование ассоциата порфирин-вода является необходимым условием протонного обмена и определяет изменение  $D_w$  в зависимости от условий эксперимента. Образование ассоциата порфирин-вода с участием внутрициклических протонов NH порфирина дополнительно подтверждается методом EXSY (Рисунок 2). В спектре EXSY хорошо определяются кросс-пики NH/H<sub>2</sub>O, которые однозначно указывают на наличие кросс-релаксации при взаимодействии (сближении)



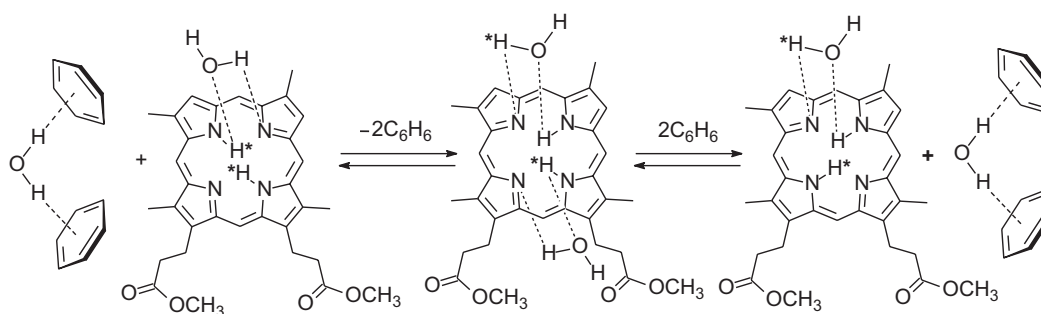
**Рисунок 1.** Зависимости констант переноса протона с молекулы воды на группы NH диметиллового эфира дейтеропорфирина ( $k_w$ , график 1) и с групп NH диметиллового эфира дейтеропорфирина на молекулу воды ( $k_{NH}$ , график 2) в координатах Аррениуса.

внутрициклических протонов NH порфиринового макроцикла с молекулой воды, что подтверждает образование ассоциата, причем положительное значение кросс-пики NH/H<sub>2</sub>O свидетельствует о протекании обменных процессов.<sup>[18]</sup> Известно, что растворенная в бензоле вода существует в виде отдельных молекул, образующих симметричные водородные связи с молекулами растворителя (Схема 1).<sup>[19]</sup> Величина  $E_a(W)$  соответствует разрыву в среднем двух водородных связей между молекулами воды и бензола: энергия самой прочной из возможных водородной связи, образованной с участием атомов водорода молекулы воды и  $\pi$ -электронов бензольного кольца по разным оценкам находится в диапазоне от  $-13$  до  $-15$  кДж/моль.<sup>[20–22]</sup> Таким образом, полученный результат можно объяснить тем, что при образовании ассоциата порфирин-вода происходит разрыв двух водородных связей молекулы воды с растворителем, что и определяет величину  $E_a(W)$ . Образование водородной связи порфирина с молекулой воды возможно не только при участии внутрициклических групп NH, но и атомов азота иминных групп, что повышает вероятность образования ассоциата и может обуславливать снижение  $D_w$  помимо обменных процессов.

$D_{NH}$  при переносе протона с молекулы порфирина на молекулу воды увеличивается только в случае разрушения ассоциата порфирин-вода, поэтому наблюдаемая  $E_a(NH)$  связана только с процессами высвобождения воды. Определенная нами  $E_a(NH)$  находится в пределах значения единичной энергии водородной связи для взаимодействий с водой порфиринов, описанных в литературе<sup>[1,23,24]</sup> (от 10 до 20 кДж/моль). На основании литературных данных<sup>[17]</sup> можно предположить протекание обмена через *цис*-таутомер, как изображено на Схеме 1 применительно к диметилловому эфиру дейтеропорфирина IX. По литературным данным,<sup>[1]</sup> взаимодействие с водой стабилизирует энергетически невыгодный



**Рисунок 2.** Спектр EXSY диметилового эфира дейтеропорфирина. Числа показывают величины интегралов выделенных пиков относительно диагонального пика воды.



**Схема 2.**

*цис*-таутомер. Этот процесс может способствовать протеканию обмена, поскольку образующийся при обмене *цис*-таутомер оказывается стабилизированным молекулами воды (Схема 2), при этом энергия, необходимая для разрушения такого ассоциата при образовании *транс*-таутомера, может давать наблюдаемый энергетический барьер.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе определены энергии активации процессов, обуславливающих изменение D протонов воды и внутрициклических протонов NH диметилового эфира дейтеропорфирина IX, связанных с протонным обменом между молекулами

этих соединений в среде  $C_6D_6$ . Активационные барьеры в обоих случаях связаны с разрывом водородных связей при образовании и разрушении ассоциатов порфирина-вода, формирование которых является необходимым условием протекания обмена.

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

## Список литературы

### References

1. Thomas K.E., McCormick L.J., Vazquez-Lima H., Ghosh A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10088–10092.
2. Udaltsov A.V., Kazarin L.A., Sinani V.A., Sweshnikov A.A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2002**, *151*, 105–119.
3. Udaltsov A.V., Bolshakova A.V., Vos J.G. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1065–1066*, 170–178.
4. Yang J., Wang Z., Hu K., Li Y., Feng J., Shi J., Gu J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11956–11964.
5. Kielmann M., Senge M.O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 418–441.
6. Hikal W.M., James Harmon H. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 826–831.
7. 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.
8. Khodov I.A., Alper G.A., Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1099*, 174–180.
9. Bichan N.G., Tyulyaeva E.Yu., Khodov I.A., Lomova T.N. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1061*, 82–89.
10. Khodov I.A. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 313–316.
11. Belykh D.V., Stolytko A.L. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 51–56.
12. Stolytko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2015**, *8*, 389–393.
13. Stolytko A.L., Startseva O.M., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2015**, *8*, 47–49.
14. Stolytko A.L., Belykh D.V. *Macroheterocycles* **2018**, *11*, 383–389.
15. Belykh D.V., Stolytko A.L. *Macroheterocycles* **2019**, *12*, 392–397.
16. *Porphyryns: Structure, Properties, Synthesis* (Enikopyan N.S., Ed.) Moscow: Nauka, **1985**. 334 p. (in Russ.) [*Порфирины: структура, свойства, синтез* (Еникопоян Н.С., ред.) М.: Наука, **1985**. 334 с.]
17. Braun J., Schlabach M., Wehrle B., Köcher M., Vogel E., Limbach H.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6593–604.
18. Ernst R., Bodenhausen J., Vokaun A. *NMR in One and Two Dimensions*. Moscow: Mir, **1990**. 711 p. (in Russ.) [Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. *ЯМР в одном и двух измерениях* (пер. с англ.) М: Мир, **1990**. 711 с.]
19. Lange K.M., Hodeck K.F., Schade U., Aziz E.F. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16997–17001.
20. Atwood J.L., Hamada F., Robinson K.D., William Orr G., Vincent R.L. *Nature* **1991**, *349*, 683–684.
21. Janjić G.V., Veljković D.Ž., Zarić S.D. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2680–2683.
22. Ostojić B.D., Janjić G.V., Zarić S.D. *Chem. Commun.* **2008**, 6546–6548.
23. Ma Y.-P., He Sh.-G., Ding X.-L., Wang Z.-Ch., Xue W., Shi Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2543–2552.
24. Liang Y., Chang C.K., Peng Sh.-M. *J. Mol. Recognit.* **1996**, *9*, 149–157.

Received 06.12.2019

Accepted 23.12.2019