



УДК 547.979.733'655.6.02:543.422.25

© 1994 С. Е. Грибкова, Н. А. Резцова,
В. Н. Лузгина, Р. П. Евстигнеева, М. А. Кулиш

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОРФИРИН-ХИНОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

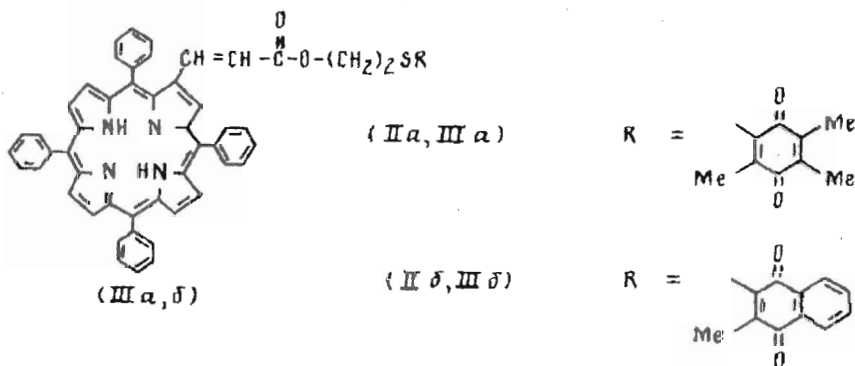
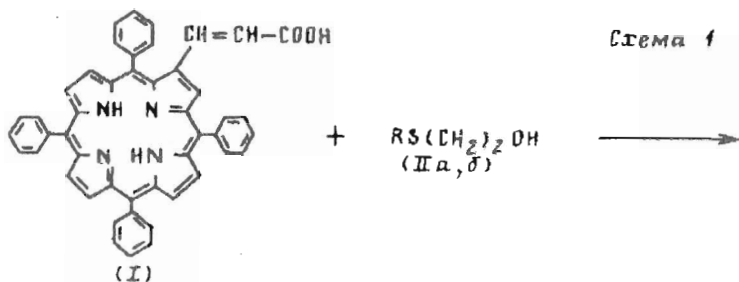
Осуществлен синтез порфирин-хинонов с различной структурой хиноновых фрагментов. Полученные соединения исследованы методами УФ-, ИК-, ¹H-ЯМР-, флуоресцентной спектроскопии и плазменно-десорбционной масс-спектрометрией.

Превращение энергии света в химическую энергию молекулярными фотокалалитическими системами на основе порфиринов воспроизводит на более простом уровне отдельные стадии природного фотосинтеза. Примером таких моделей могут служить порфирин-хиноновые соединения, в которых хиноны — акцепторы электронов ковалентно связаны с фотоиндуцируемыми донорами электронов — порфиринами [1, 2].

Ранее синтезированы порфирин-хиноновые молекулы из дейтеропорфирина IX, гематопорфирина IX и феофорбида *a*, соединенные с серосодержащим хиноном сложноэфирной связью [3—5]. Описаны также порфирин-хиноны, полученные из тетрафенилпорфирина [6—10], в которых хинон присоединен к заместителю фенильного кольца, находящегося в *мезо*-положении порфирина, амидной связью. Чтобы исследовать влияние расположения хинона в порфириновом кольце тетрафенилпорфирина на его физико-химические и фотохимические свойства, нами осуществлен синтез хиноновых производных из 2-(2-карбоксивинил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (I), полученного по методике [11].

Ковалентную связь между порфирином и хиноном создавали этерификацией карбоксильной группы остатка акриловой кислоты, находящейся в β-положении пиррольного кольца порфирина (схема 1), замещенными тиопроизводными бензо- и нафтохинона (IIa—б) [3] методом смешанных ангидридов. Применение этого метода, осуществленного с ди-*трет*-бутилпирокарбонатом (Vос₂O) и каталитическими количествами 4-диметиламинопиридина при 0°С в пиридине, обусловлено более высокими выходами подобных порфирин-хинонов в аналогичных условиях [3—5].

Структура полученных соединений (IIIa—б) подтверждена УФ-, ¹H-ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Спектры ¹H-ЯМР (табл. 1) позволяют также сделать предварительный вывод о пространственном расположении порфиринового и хинонового фрагментов молекулы. Положение сигналов протонов порфиринового цикла соединений (IIIa—б) практически не изменяется по сравнению с положением аналогичных сигналов соединения (I) ($\Delta\delta = 0,03...0,20$ м. д.), а КССВ протонов замещенной винильной группы равна 15,5 Гц, что хорошо



согласуется с данными для *E*-изомера метилового эфира порфирина (I) (15,5 Гц) [11, 12].

Аналогично порфирин-хинонам (IVa—б), синтез которых описан ранее [3], сигналы протонов хинонового остатка в соединениях (IIIa—б) сдвигаются в область сильного поля по сравнению с сигналами исходных хинонов, что обусловлено действием магнитной анизотропии порфиринового кольца и свидетельствует о сближенности хинонового фрагмента с плоскостью порфирина [4, 13].

Чтобы исследовать физико-химические свойства порфирин-хинонов, нами также изучено поведение соединений (IIIa—б) в условиях плазменно-десорбционной масс-спектрометрии (ПДМС) при использовании положительного ускоряющего напряжения. Ионизация осуществлялась бомбардировкой осколками деления калифорния-252 тонкого слоя вещества, нанесенного на слой нитроцеллюлозы. Для получения информативного масс-спектра исследуемых нами соединений достаточно 0,15...0,30 нмоль вещества при 50—100 тыс. регистрируемых актов распада («стартов») калифорния-252. Типичные спектры содержат 100 тыс. стартов.

Метод ПДМС используется для структурных исследований практически всех классов природных соединений, в том числе и порфиринов [4, 14—16], благодаря регистрации интенсивного сигнала молекулярного иона и фрагментных ионов. Однако литературные данные по исследованию фрагментации порфиринов методом ПДМС весьма ограничены.

Молекулярная масса полученных нами порфиринов (IIIa, б) определялась по истинно молекулярному иону M^+ (табл. 2), обычно присутствующему в масс-спектрах плазменной десорбции. Необходимо отметить невысокую относительную интенсивность сигнала иона M^+ соединения (IIIб) с нафтохиноновым заместителем, которая составила 36% от интенсивности фрагментного иона D, принятой нами за 100% (табл. 2). Подтверждение структуры проводили по фрагментным ионам А — G, К, X (схема 2, табл. 2). Серия ионов А — G, наблюдаемых в области m/z 615—712, соответствует последовательному расщеплению хинонил-тиозоксикарбоксиэтильного заместителя, вплоть до его полного отщепления с образованием катион-радикала тетрафенилпорфина (ион G). Минорные фрагментные

Спектры ^1H -ЯМР порфирина-хинонов (IIIa—б)

Соединение	Химический сдвиг (CDCl_3), δ , м. д. (КССВ, J, Гц)							
	β -Н пиррольных ядер (с)	Протоны фенильных ядер (м, 2ОН)	$-\text{CH}=\text{CHCO}$ (д, 1Н)	$-\text{CH}=\text{CHCO}$ (д, 1Н)	SCH_2CH_2 (т, 2Н)	SCH_2CH_2 (т, 2Н)	CH_3 (с, 3Н)	Протоны хиноновых ядер (м, 4Н)
I	9,00 (1Н) 8,87 (2Н) 8,85 (2Н) 8,81 (2Н)	8,26—7,72	7,52 (15,5)	6,60 (15,5)	—	—	—	—
IIa	—	—	—	—	3,74	3,19	2,25 2,04 2,02	—
IIIa	9,00 (2Н) 8,90 (4Н) 8,85 (1Н)	8,35—7,62	7,46 (15,5)	6,44 (15,5)	4,27	3,38	1,75 1,60 (6Н)	—
IIб	—	—	—	—	3,83	3,37	2,44	8,13—8,04
IIIб	8,90 (6Н) 8,85 (1Н)	8,30—7,75	7,50 (15,5)	6,51 (15,5)	4,20	3,42	1,79	7,35—7,20

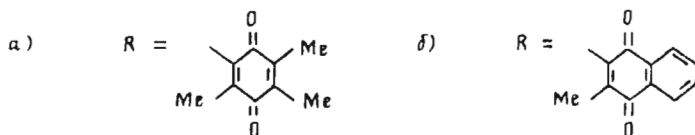
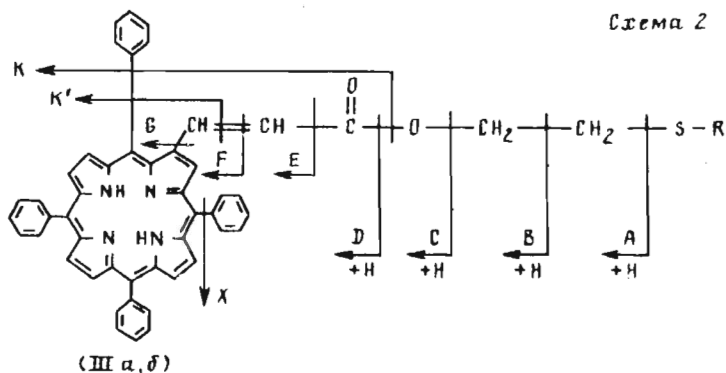
ионы X, K — K' зарегистрированы лишь для соединения (IIIб). Ионы X возникают в результате отрыва фенильного заместителя, ионы K — K' — при одновременном отщеплении фенильного заместителя и образовании структур типа D и E (схема 2).

Основные закономерности ионообразования из соединений (IIIa, б) проявились и при анализе производных дейтеропорфирина IX (IVa, б), содержащих аналогичные хиноновые заместители.

Для порфирина-хинонов (IVa, б) зарегистрированы сигналы молекулярных ионов M^+ и фрагментных ионов A — G, K, X, Y (схема 3, табл. 3). В отличие от спектра соединения (IIIб) пониженной относительной интенсивности пика иона M^+ в спектре соединения (IVб) не наблюдалось. Оба спектра соединений (IVa, б) содержали молекулярные ионы высокой интенсивности. Ионы серии A — G образуются аналогично (IIIa, б) в результате последовательного расщепления хинонил-тиоэтоксикарбоксиэтильного заместителя, минорные ионы X, Y — при последовательном расщеплении карбоксиэтильного заместителя. При одновременном отщеплении нескольких заместителей образуются ионы K — K'.

В отличие от спектра соединения (IIIб) ионы серии K — K'' (m/z 365—421) не являются минорными и примыкают к серии A — G (m/z 438—539), увеличивая область интенсивных характеристических ионов до m/z 365—539. В этом интервале наблюдается повышенная интенсивность пиков ионов E и K''. Невысокая интенсивность сигнала иона D (IVa, б) в отличие от (IIIa, б), видимо, объясняется заменой карбоксиэтильного заместителя на карбоксиэтильный и снижением степени делокализации заряда иона D.

В области m/z выше значения молекулярной массы для соединений (IVa, б) зарегистрированы также малоинтенсивные сигналы ионов $[M + \text{CH}_3 - \text{H}]^+$, вероятно, соответствующие примеси — метиловому эфиру монохинонового производного.



Представленные нами закономерности фрагментации производных порфиринов (IIIa, б) и (IVa, б) могут быть использованы в анализе аналогичных структур этого типа. Метод ПДМС прост в исполнении, для получения информативного спектра необходимо минимальное количество вещества.

Полученные соединения могут служить моделями для изучения первичного переноса электрона в процессе фотосинтеза [17].

Проведенные предварительные исследования фотохимических свойств соединений (IIIa, б) показали тушение флуоресценции порфиринов-хинонов по сравнению с флуоресценцией порфирина (I) на 30 и 54% соответственно.

Экспериментальная часть

Конденсации осуществляли в безводных растворителях. Хлористый метилен перегоняли над безводным поташом. Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках силуфол UV-254 (Kavalier) в системе эфир — гексан, 4 : 1 (А). Очистку веществ проводили колоночной хроматографией на силикагеле L 100/250. Дополнительную очистку осуществляли тонкослойной хроматографией на пластинках (20 × 20 см) с кизельгелем G 60 (Merck). Электронные спектры сняты на приборе Beckman DU-6, ИК-спектры — на спектрофотометре Shimadzu IR-435. ¹H-ЯМР-спектры выполнены на приборе Bruker WM-250, масс-спектры — на спектрометре МСБХ [18]. Образцы с концентрацией 0,15...0,30 нмоль наносили в виде раствора в дихлорэтане на нитроцеллюлозу, напыленную на золотой диск [19]. Сигналы ионов Н⁺ и Na⁺ использовали как калибровочные. Ускоряющее напряжение +5 кВ.

5,10,15,20-Тетрафенил-2-(2-(3,5,6-триметилбензохинон-2-ил)тиоэтилокси-карбонилвинил)порфирин (IIIa). Растворили 50 мг соединения (I) в смеси 7 мл хлористого метилена и 3 мл пиридина и добавили 25 мг вещества (IIa), затем смесь охладили до 0°C, прибавили 20 мг трет-бутилпиروкарбоната, через 10 мин — 2 мг 4-диметиламинопиридина и перемешивали 1 ч при 0°C. Реакционную массу вылили в 300 мл 2% соляной кислоты, экстрагировали 50 мл хлороформа, экстракт промыли водой (3 × 300 мл) и сушили над Na₂SO₄. Растворитель упарили, остаток хроматографировали на колонке (2 × 20 см) с силикагелем, элюируя смесью растворителей эфир — гексан (4 : 1). Дополнительную очистку осуществляли тонкослойной хроматографией на пластинках (20 × 20 см)

Таблица 2

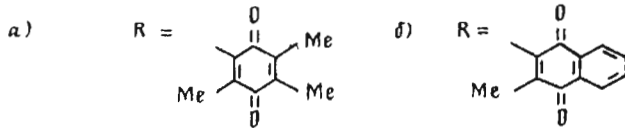
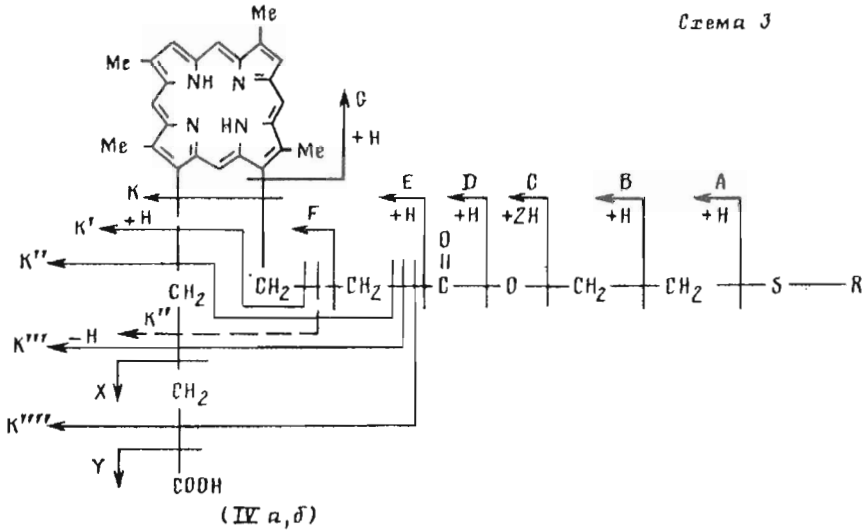
Масс-спектры соединений (Ша—б)

Соединение	Молекулярный ион, M^+ , m/z ($I_{отн}, \%$)	Фрагментные ионы, m/z ($I_{отн}, \%$)												
		A	B	C	D	E	F	G	K	K'	X			
Ша	835,05 (100)	712,2 (15)	698,5 (11)	684,7 (24)	668,1 (21)	639,7 (36)	626,3 (20)	—	—	—	—	—	—	—
Шб	915,05 (36)	712,2 (15)	698,8 (23)	684,9 (32)	667,8 (100)	639,6 (44)	626,8 (18)	615,5 (13)	536,5 (17)	590,7 (17)	840,1 (7)	—	—	—

Таблица 3

Масс-спектры соединений (IVа—б)
(m/z ($I_{отн}, \%$))

Соединение	Молекулярный ион, M^+	Фрагментные ионы										Ионы примесей $[M + CH_3 - H]^+$				
		A	B	C	D	E	F	G	K	K'	K''	K'''	K''''	X	Y	
IVа	718,7 (100)	538,9 (59)	524,7 (27)	511,6 (14)	494,8 (11)	466,6 (36)	451,8 (31)	438,4 (11)	365,4 (10)	379,6 (25)	392,3 (49)	406,4 (27)	421,5 (15)	659,8 (6)	673,7 (13)	732,8 (13)
IVб	740,8 (100)	538,6 (6)	524,8 (4)	511,6 (7)	494,8 (5)	466,7 (26)	451,9 (16)	438,2 (7)	365,7 (7)	379,3 (12)	392,5 (29)	406,4 (17)	421,4 (9)	681,9 (5)	695,5 (8)	755,0 (9)



с кизельгелем, элюируя системой эфир — гексан (4 : 1). Выход 24 мг (36,9 %). R_f 0,75 (A). Электронный спектр (эфир — хлористый метилен, 5 : 1, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 424,2 (232,72), 529,2 (13,1), 559,2 (6,36), 600 (4,45), 660 (2,11). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 1745,7 (СО сложного эфира), 1654,8 (СО хинона), 1595, 1535 ($-\text{C}=\text{C}$ -сопряжение). Масс-спектр, m/z : 893,05 $[M]^+$.

5,10,15,20-Тетрафенил-2-(2-(3-метилнафтохинон-2-ил)тиоэтилоксикарбонилвинил)порфирин (IIIб) синтезировали по аналогичной методике из 30 мг вещества (I). Выход 20,6 мг (28,1 %), R_f 0,65 (A). Электронный спектр (эфир — хлороформ, 4 : 1, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 422,5 (35,25), 522,6 (4,45), 562,5 (1,95), 602,5 (1,57), 657,7 (1,02). ИК-спектр (пленка, ν , см^{-1}): 1745 (СО сложного эфира), 1659,3 (СО хинона), 1595, 1573,5, 1550 ($-\text{C}=\text{C}$ -сопряжение). Масс-спектр, m/z : 915,05 $[M]^+$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wasielewski M. R. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 435—452.
2. Боровков В. В., Евстигнеева Р. П., Стрекова Л. Н., Филиппович Е. И., Хайрутдинов Р. Ф. // Успехи химии. 1989. Т. LVIII. В. 6. С. 1032—1063.
3. Боровков В. В., Филиппович Е. И., Евстигнеева Р. П. // Химия гетероцикл. соединений. 1988. № 5. С. 608—616.
4. Боровков В. В., Грибков А. А., Евстигнеева Р. П., Струганова И. А., Пономарев Г. В., Кириллова Г. В., Розынов Б. В., Бондаренко П. В., Зуборов Р. А., Кныш А. Н. // Химия гетероцикл. соединений. 1991. № 10. С. 1324—1330.
5. Borovkov V. V., Gribkov A. A., Kozyrev A. N., Brandis A. S., Ishida A., Sakata Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1992. V. 65. P. 1533—1537.
6. Kong J. L. Y., Loach P. A. // J. Heterocycl. Chem. 1980. V. 17. № 4. P. 737—744.
7. Tabushi I., Koga N., Yanagita M. // Tetrahedron Lett. 1979. V. 20. № 3. P. 257—260.
8. Von Gersdorff J., Huber M., Schubert H., Niethammer D., Kirste B., Plato M., Mobius K., Kurreck K., Eichberger R., Kietzmann R., Willig F. // Angew. Chem. 1990. V. 102. № 6. P. 690—695.

9. Osuka A., Maruyama K.//Tetrahedron. 1989. V. 45. № 15. P. 4815—4820.
10. Osuka A., Morikawa S., Maruyama K., Hirayama S., Minami T.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 359—361.
11. Макаров В. А., Филиппович Е. И., Евстигнеева Р. П.//Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 9. С. 1194—1199.
12. Momenteau M., Looock R., Bisagni E., Rongee M.//Can. J. Chem. 1979. V. 57. № 14. P. 1804—1813.
13. Nishitani S., Kurata N., Sakata Y., Misumi S., Migita M., Okada T., Mataga N.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 2099—2102.
14. Hunt J. E., Michalski T. J., Katz J. J.//Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 53. P. 335—336.
15. Hunt J. E.//Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1987. V. 27. № 1. P. 181—187.
16. Mironov A. F., Nizhnik A. N., Deruzhenko I. V., Bonnet R.//Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. № 44. P. 6409—6412.
17. Грибкова С. Е., Лузгина В. Н., Евстигнеева Р. П.//Тез. докл. по биологически активным соединениям, синтезу и использованию. Пенза, 1992. С. 74.
18. Khysh A. N., Savin O. R., Loschinin M. B., Kirianov G. J., Bondarenko P. V., Zubarev R. A., Rozynov B. V.//Proc. V Int. Conf. Chem. Biotechnol. Biol. Active Nat. Prod. V. 2. Varna, 1989. P. 370—372.
19. Bondarenko P. V., Zubarev R. A., Rozynov B. V.//Biolog. Mass Spectrom. 1992. V. 21. № 7. P. 323—370.

Поступила в редакцию
16.VI.1993

После доработки
16.IX.1993

*S. E. Gribkova, N. A. Reztsova, V. N. Luzgina,
R. P. Evstigneeva, M. A. Kulish*

**SYNTHESIS AND SPECTRAL STUDY OF SULPHUR-CONTAINING
PORPHYRIN-QUINONE COMPOUNDS BASED ON DERIVATIVES
OF TETRAPHENYLPORPHYRIN**

M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow

Porphyrin-quinone compounds with various structures of the quinone moieties have been synthesized and studied using UV, IR, ¹H-NMR, fluorescence spectroscopy and plasma desorption mass spectrometry methods.