



УДК 541.49:542.422:547.963

СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИАДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА 2-ГИДРОКСИМЕТИЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

© 1996 г. Р. П. Евстигнеева[#], В. Н. Лузгина, Л. И. Луцкова, Н. Ю. КиселеваМосковская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,
117571, Москва, просп. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 04.03.96 г.

Осуществлен синтез модельных диадных систем на основе медного комплекса 2-гидроксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина его ковалентным связыванием с метакриловой кислотой, ди-Вос-замещенным тирозином, ретиноевой кислотой и 2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином.

Ключевые слова: фотосинтез, тетрафенилпорфирины, донорно-акцепторные заместители, диады.

Синтетические структуры на основе порфиринов и металлопорфиринов, содержащие донорно-акцепторные заместители, являются удобными моделями для изучения направленного переноса электрона и энергии в процессе фотосинтеза [1], а также объектами исследования механизмов каталитических актов ферментных систем, в частности медь- и гемсодержащих оксигеназ.

Химическое моделирование отдельных стадий фотосинтеза на основе порфириносодержащих диад уже позволило установить пути переноса энергии электрона от фотовозбужденного пигмента на акцептор-хинон, а также участие в них донорных остатков молекул каротиноидов и ароматических аминокислот. Так, синтезированные ранее нами на основе замещенных тетрафенилпорфиринов соединения, ковалентно связанные амидной связью с ароматическими аналогами ретиноевой кислоты, были эффективны в процессе переноса энергии [2].

В модельных системах с ковалентной связью между производными тетрафенилпорфирина и тирозином или триптофаном [3, 4] ароматические аминокислоты проявляли себя как донорные компоненты [5]. Синтезирован также ряд порфирино-хиноновых диад [6], и изучены их физико-химические свойства.

Настоящая работа – продолжение этих исследований. В ней описаны синтезы новых структур (II)–(IV), (VI), дальнейшее изучение которых может дополнить имеющиеся данные о свойствах диад типа порфиринов–донор, порфиринов–акцептор для использования их в модельных фотосистемах и каталитических процессах.

[#] Автор для переписки.

Исходным продуктом в синтезах служил медный комплекс 2-гидроксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (I). Для получения диадных систем (II)–(V), (VI) применялась метакриловая кислота, ди-Вос-замещенный тирозин, ретиноевая кислота и 2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (V) [7], ковалентное связывание которых с исходным (I) достигалось методом смешанных ангидридов. Активирование карбоксильных групп кислот осуществлялось ди-*трет*-бутилпирокарбонатом в пиридине в присутствии каталитических количеств 4-диметиламинопиридина [8].

Этот метод был успешно применен нами в синтезах порфирино-хиноновых соединений со сложноэфирной связью между порфирином и хинонами различной структуры [6, 9].

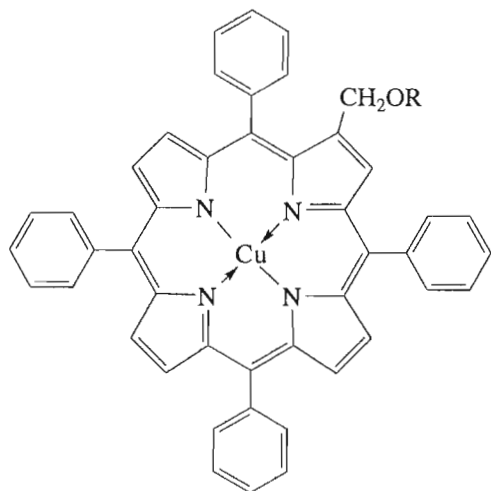
В данной работе описано получение дипорфириновой диады (VI), к синтезу которой применен также этот способ. Диада (VI) была синтезирована ранее хлорангидридным методом [10]. В отличие от метода [10] процесс протекает в мягких условиях при комнатной температуре в течение 2–3 ч, исключены трудности на стадиях получения хлорангидрида с использованием оксалилхлорида [10], однако увеличения выхода не наблюдалось (27.8%). Выходы диад составили для (II), (III) и (IV) 35.1, 52.9 и 11.2% соответственно.

Следует отметить, что использование в этом способе конденсации в качестве спиртового компонента медного комплекса 2-гидроксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (I) делает возможной побочную реакцию ди-*трет*-бутилпирокарбоната со спиртовой группой порфирина (I) с образованием медного комплекса 2-(*трет*-бутилоксикарбонил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (VII). Так, в случае трудно активируемой

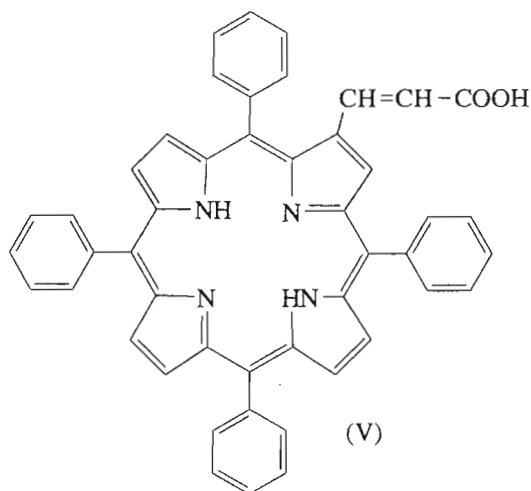
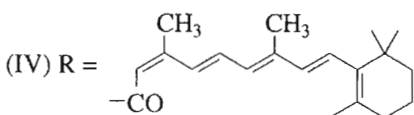
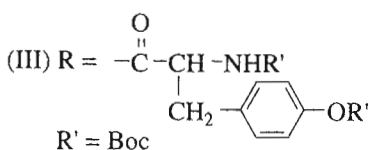
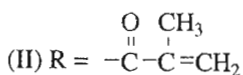
пирокарбонатом карбоксильной группы, в частности при получении соединения (IV), наблюдалось образование побочного продукта (VII) с выходом 34%. Это, по всей вероятности, является причиной невысокого выхода целевого продукта (IV). Структура соединения (VII) подтверждена его масс-спектром, в котором присутствует молекулярный ион с m/z 806.7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

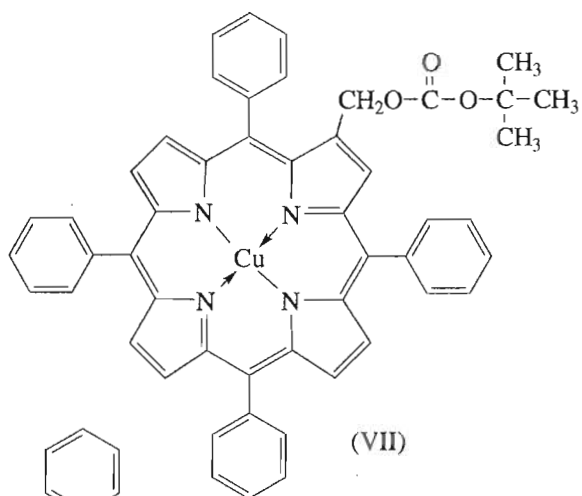
Исходный 2-гидроксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (I) и порфирин (V) синтезированы нами по описанным ранее методикам [10]. В работе использовался Вос-Туг(Вос)-ОН L-ряда фирмы "Биолар" (Рига). Электронные спектры регистрировали на приборе Hitachi-557, ИК-спектры –



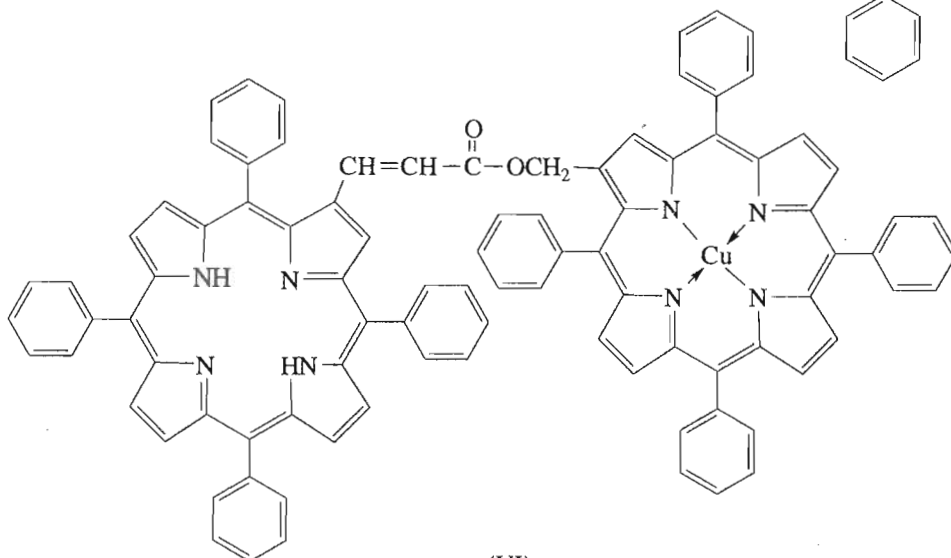
(I) R = H



(V)



(VII)



(VI)

на спектрофотометре фирмы Shimadzu IR-435, масс-спектры – на спектрометре МСБХ методом времяпролетной масс-спектрометрии (соединения (II), (III), (VII)), а также на приборе Varian MAT-731 методом полевой десорбции (соединения (IV), (VI), (VII)). Хлороформ и хлористый метилен перегоняли над безводным хлористым кальцием и поташом. Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках силифола UV-254 (Kavalier) в системах эфир–гептан, 4 : 1 (А), бензол (Б). Очистку веществ проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100. Дополнительную очистку веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках (10 × 15 см) с силикагелем L 40/100.

[2-(Метакрилоилоксиметил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато]медь^{II} (II). К раствору 6 мг метакриловой кислоты в 15 мл хлористого метилена и 1.5 мл пиридина прибавляли 15.4 мг ди-*трет*-бутилпирокарбоната и перемешивали 15 мин при 0°C. Затем прибавляли 45 мг порфирина (I) и 5 мг 4-диметиламинопиридина. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре, выливали в 200 мл 2% водного раствора соляной кислоты и экстрагировали 50 мл хлороформа. Экстракт промывали водой (2 × 150 мл), сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме. Полученный остаток очищали на колонке (4 × 15 см) с силикагелем, элюируя последовательно смесью растворителей гептан–эфир (10 : 1, 7 : 1). Растворитель удаляли в вакууме. Остаток подвергали дополнительной очистке ТСХ на силикагеле в системе гептан–эфир (7 : 1). Выход 17 мг (35.1%). R_f 0.78 (А). Электронный спектр (хлороформ, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$)): 572 пл (2.8), 536 (20.5), 413 (420.5). ИК-спектр (в пленке, ν , см^{-1}): 2983.5 (СН), 1738 (СО сл. эфира), 1637 ($-\text{C}=\text{CH}_2$). Масс-спектр, m/z : 775.9 $[M]^+$.

[2-(N^α,O-ди-*трет*-бутилоксикарбонилтирозил)-оксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато]медь^{II} (III). К раствору 83 мг Вос-Тур(Вос)-ОН в 5 мл хлористого метилена и 0.5 мл пиридина при охлаждении до 0°C прибавляли 4.7 мг ди-*трет*-бутилпирокарбоната и перемешивали 30 мин. Далее прибавляли 15 мг порфирина (I) и 1 мг 4-диметиламинопиридина. Через 1 ч охлаждение прекращали и перемешивали еще 2 ч при комнатной температуре. Реакционную массу выливали в 60 мл 2% водного раствора соляной кислоты и экстрагировали 50 мл хлороформа. Экстракт промывали водой (2 × 50 мл), сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме. Остаток очищали на колонке (4 × 15 см) с силикагелем, элюируя последовательно смесью растворителей гептан–хлороформ (2 : 1), (1 : 1). Растворитель удаляли в вакууме. Остаток повторно очищали на пластинках с силикагелем L (100 × 160 мм) в системе растворителей гептан–хлороформ (2 : 1), отбирая

фракцию с R_f 0.24 (А). Выход 12 мг (52.9%). Электронный спектр (хлороформ, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$)): 572 пл (3.2), 537 (22.25), 413 (426.2). ИК-спектр (в вазелиновом масле, ν , см^{-1}): 1750 [ОС(О)О], 1738 (СО сл. эфира), 1700 (амид I уретана), 1600 (амид II уретана). Масс-спектр, m/z : 1070 $[M + 1]^+$. Найдено, %: С 70.26; Н 5.48; N 6.76. $\text{C}_{64}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{O}_7\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: 70.64; Н 5.09; N 6.43.

[2-(Ретиноилоксиметил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато]медь^{II} (IV) получали по приведенным выше методикам из 14 мг ретиноевой кислоты и 34 мг порфирина (I). Очистку проводили на колонке с силикагелем (растворитель – гептан–хлороформ, 4 : 1). Отбирали первую фракцию с колонки с R_f 0.7 (А). Растворитель удаляли. Выход 13 мг (34%). Масс-спектр соединения (VII), m/z : 806.7 $[M]^+$. Вторую фракцию с колонки подвергали повторной очистке ТСХ на силикагеле в системе гептан–хлороформ (4 : 1). Выход 5.5 мг (11.2%). R_f 0.5 (А). Электронный спектр (хлороформ, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$)): 574 пл (1.3), 537 (9.5), 416 (200). ИК-спектр (в пленке, ν , см^{-1}): 1738 (СО сл. эфира). Масс-спектр, m/z : 988 $[M]^+$.

{2-[2-(2-Метоксикарбонилвинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато}медь^{II} (VI). К раствору 20 мг порфирина (V) в 15 мл хлористого метилена при охлаждении до 0°C прибавляли 1.5 мл пиридина и 7 мг ди-*трет*-бутилпирокарбоната. Реакционную массу перемешивали 30 мин, прибавляли 20.6 мг порфирина (I) и 5 мг 4-диметиламинопиридина, перемешивали 1 ч. Далее температуру повышали до комнатной и перемешивали еще 2 ч. Реакционную массу выливали в 140 мл 2% водного раствора соляной кислоты и экстрагировали 50 мл хлороформа, промывали водой (2 × 150 мл). Сушили сульфатом натрия. Продукт подвергали двукратной очистке ТСХ на силикагеле в системе эфир–октан (2.5 : 1). Выход 11.1 мг (27.3%). R_f 0.76 (А), 0.35 (Б) [10]. Электронный спектр (бензол, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$)): 657 (2.8), 600 (5.8), 538 (30.4), 430 пл (322), 418 (528.5) [10]. ИК-спектр (в вазелиновом масле, ν , см^{-1}): 3300 (NH), 1735 (СО сл. эфира). Масс-спектр, m/z : 1374 $[M]^+$. Найдено, %: 80.32; Н 4.68; N 8.00. $\text{C}_{92}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cu}$. Вычислено, %: С 80.48; Н 4.40; N 8.16.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку данного исследования (проект 94-03-08070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибкова С.Е., Евстигнеева Р.П., Лузгина В.Н. // Успехи химии. 1993. Т. 62. С. 1020–1036.

2. Садовникова Н.А., Гудков Н.Д., Столовицкий Ю.М., Лузгина В.Н., Филиппович Е.И., Евстигнеева Р.П. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 481–483.
3. Грибкова С.Е., Лузгина В.Н., Евстигнеева Р.П. // Журн. орган. химии. 1993. Т. 29. С. 758–762.
4. Евстигнеева Р.П., Грибкова С.Е., Лузгина В.Н., Русских О.П., Тусов В.Б. // Докл. РАН. 1994. Т. 334. С. 205–207.
5. Евстигнеева Р.П., Грибкова С.Е., Лузгина В.Н., Пащенко В.З., Тусов В.Б., Корватовский Б.Н. // Биоорган. химия. 1995. Т. 21. С. 133–138.
6. Грибкова С.Е., Резцова Н.А., Лузгина В.Н., Евстигнеева Р.П., Кулиш М.А. // Биоорган. химия. 1994. Т. 20. С. 536–541.
7. Пономарев Г.В., Маравин Г.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 1982. С. 59–64.
8. Позднев В.Ф. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. С. 725–731.
9. Боровков В.В., Филиппович Е.И., Евстигнеева Р.П. // Химия гетероцикл. соединений. 1988. С. 608–616.
10. Макаров В.В., Филиппович Е.И., Евстигнеева Р.П. // Химия гетероцикл. соединений. 1987. С. 194–199.

Synthesis of Molecular Dyad Systems Based on 2-Hydroxymethyl-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin Copper Complex

R. P. Evstigneeva, V. N. Luzgina, L. I. Lutskova, and N. Yu. Kiseleva

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract—Model dyad systems were synthesized by the covalent binding of 2-hydroxymethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin copper complex to methacrylic acid, di-Boc-tyrosine, retinoic acid, and 2-(2-carboxy)vinyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin.

Key words: photosynthesis, tetraphenylporphyrins, donor–acceptor substituents, dyads.