

Н.В. Коновалова
 ассистент,
Е.В. Кириенко
 студент группы БМ-69,
В.Н. Лузгина
 старший научный сотрудник
 кафедры Биотехнологии
 МИТХТ им. М.В. Ломоносова

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИАД НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

УДК 547.979.733

Получены диады, состоящие из 2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и цинкового комплекса 5-(*p*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина. Изучены спектральные и фотофизические свойства полученных соединений.

Искусственные структурно-организованные ансамбли на основе порфиринов представляют большой интерес в качестве потенциальных энергопреобразующих и электронных схем молекулярного масштаба. Возбуждение донорных пигментов в таких ансамблях обеспечивает эффективное, а в ряде случаев и направленное, преобразование энергии солнечного света путем переноса энергии и электрона [1,2]. Дипорфириновые системы, в которых расстояние между компонентами и их взаимная ориентация обуславливают возможность эффективного протекания фотофизических процессов, являются наиболее простыми и удобными моделями для изучения парных взаимодействий между пигментами в более обширных ансамблях [3-5]. В связи с этим синтез структурно организованных диад на основе порфиринов является актуальной задачей при создании новых энергопреобразующих систем.

Целью данной работы являлось получение новых дипорфириновых систем, состоящих из цинкового комплекса 5-(*p*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и свободного основания 2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, которые имеют различную конфигурацию двойной связи в составе связывающего мостика. Введение металла в один из тетрапиррольных

макроциклов является эффективным подходом для повышения энергии синглетного возбужденного состояния порфирина и, таким образом, облегчает перенос энергии внутри системы [6]. Различное взаимное расположение двух порфириновых компонент в полученных модельных соединениях позволит в дальнейшем детально изучить зависимость процесса переноса энергии от расстояния между донором и акцептором и их взаимной ориентации.

Для получения 5-(*p*-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (1) проводили конденсацию пиррола с бензальдегидом и *p*-нитробензальдегидом в соотношении 4:3:1 в кипящем *o*-ксилоле, в качестве катализатора использовали монохлоруксусную кислоту [7]. Образующийся порфириноген окисляли 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) в присутствии кислорода воздуха. В ходе реакции помимо целевого соединения 1 и тетрафенилпорфирина образовывались ди-, три- и тетранитрозамещенные производные тетрафенилпорфирина, которые имели гораздо меньшее значение R_f , что позволило легко отделить их хроматографически на окиси алюминия. Смесь порфирина 1 и тетрафенилпорфирина вводили в последующую реакцию восстановления NO_2 -группы под действием хлорида олова в соляной кислоте [7]. Протекание реакции контролировали с помощью ТСХ. Порфирин 2 имел значение R_f 0.2 в бензоле, что значительно меньше, чем R_f тетрафенилпорфирина (0.7) и исходного порфирина 1 (0.6) в той же системе. Это позволило легко отделить продукт реакции 2, выход которого в расчете на исходный пиррол составил 4%. Порфирин 2 был

затем превращен в цинковый комплекс 3 обработкой раствором ацетата цинка в смеси хлороформ – метанол при кипячении в течение 40 минут. Выход продукта 3 составил 96%.

Исходным соединением для получения 2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-

тетрафенилпорфирина (9) служил тетрафенилпорфирин (4), который превращали в медный комплекс 5 и затем формилировали по Вильсмейеру. При этом был получен моноформилпорфирин 6 с выходом 88%.

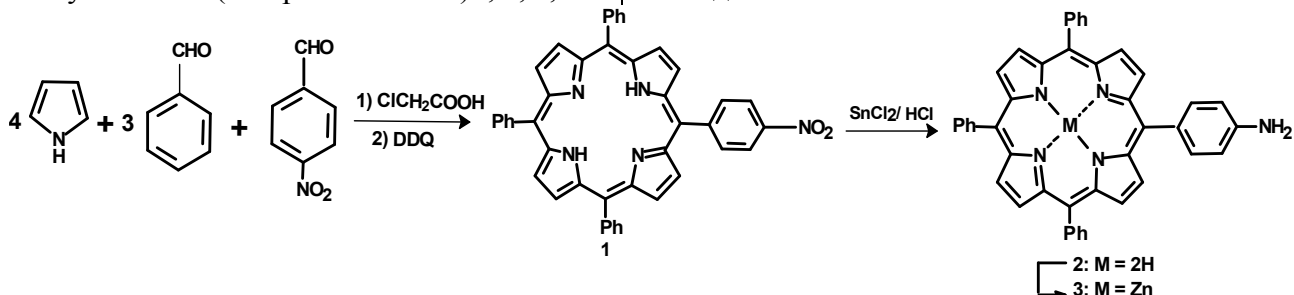


Рис. 1. Схема синтеза цинкового комплекса 5-(*p*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина.

Наличие реакционноспособной альдегидной группы в β -положении порфиринового макроцикла позволило провести по ней реакцию Виттига с метоксикарбонилметилентрифенилфосфораном согласно методике [8].

В результате реакции были получены два соединения, которые легко удалось

разделить хроматографически. Наличие в масс-спектре смеси полученных соединений одного сигнала молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 760.4 позволило приписать им строение двух изомеров эфира акриловой кислоты 7. Выход *Z*- и *E*-изомера составил 29 и 45%, соответственно.

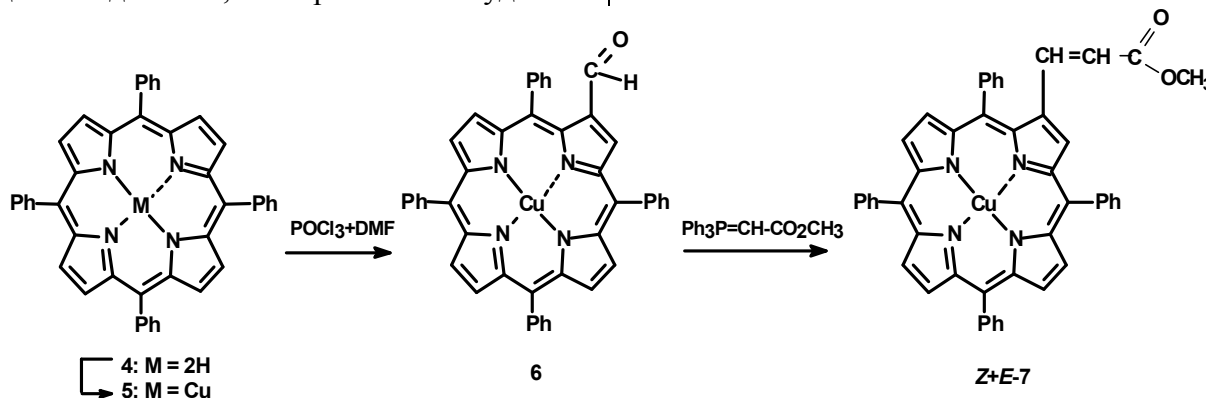


Рис. 2. Схема синтеза *Z*- и *E*-изомеров 2-(2-метоксикарбонил)винил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина.

Каждый из изомеров *Z*-7 и *E*-7 обрабатывали хлорокисью фосфора с водой по методу [8], в результате были получены безметалльные порфирины *Z*-8 и *E*-8 с выходами 91 и 93%, соответственно. Омыление сложноэфирных групп в последних 2N водным раствором КОН в пиридине при кипении давало кислоты *Z*- и *E*-изомеры 2-(2-карбоксивинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина 9 с выходами 36 и 40.5%, соответственно. Для подтверждения конфигурации двойной связи в полученных изомерах порфирина 9 использовали спектроскопию ЯМР ^1H . В спектре *E*-изомера порфирина 9 константа

спин-спиновой взаимодействия протонов при двойной связи составляет 15 Гц, а в спектре *Z*-изомера – 12 Гц, что совпадает с литературными данными [9].

Для получения димеров 10 сначала проводили активацию карбоксильной группы *Z*- и *E*-изомеров порфирина 9 обработкой тионилхлоридом в бензоле при комнатной температуре [10]. Образующийся активный хлорангидрид без выделения вводили в конденсацию с цинковым комплексом аминоксодержащего порфирина 3 в присутствии диметиламинопиридина (ДМАП), необходимого для связывания выделяющегося хлороводорода.

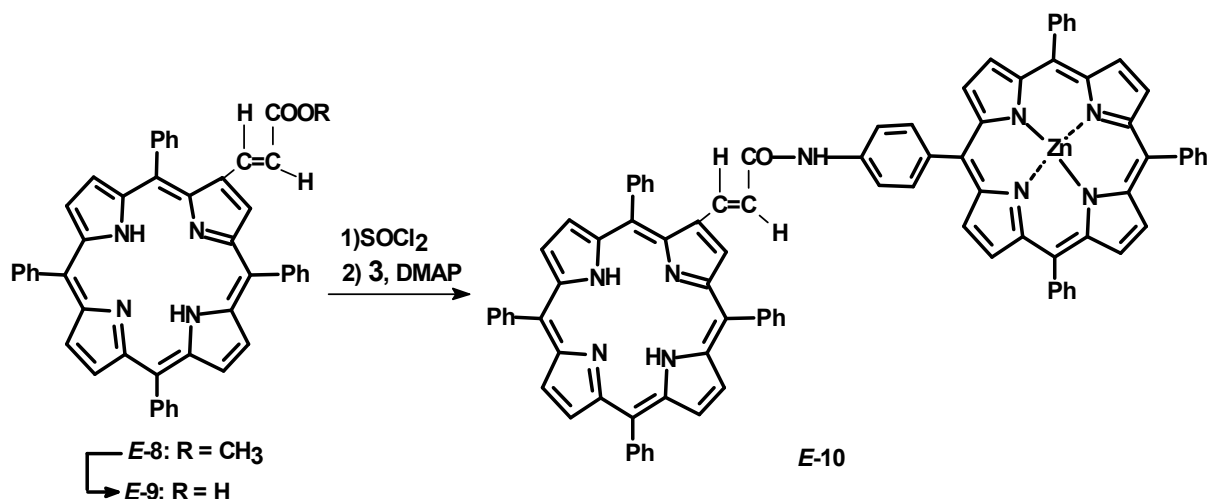


Рис. 3. Схема синтеза E-изомера дипорфирина 10.

Индивидуальность дипорфириновых соединений *Z*-10 и *E*-10 доказана методом ТСХ, структура подтверждена данными электронной, ИК-, ¹H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах дипорфиринов отмечено наличие сигналов валентных колебаний группы C=O амидной связи (амид I) при 1642 см⁻¹ для *E*-изомера 10 и при 1610 см⁻¹ для *Z*-изомера 10. Сигналы деформационных колебаний группы NH амидной связи (амид II) наблюдаются при 1583 см⁻¹ для *E*-изомера и при 1517 см⁻¹ для *Z*-изомера. Валентные колебания группы NH находятся при 3417 см⁻¹ для *E*-изомера и при 3408 см⁻¹ для *Z*-изомера, что характерно для вторичных амидов [11]. В масс-спектрах *E*- и *Z*-изомеров дипорфирина 10 присутствовали сигналы молекулярных ионов [M]⁺ с m/z 1358.

Проведено предварительное исследование фотофизических свойств полученных дипорфиринов *Z*-10 и *E*-10 методами стационарной электронной и флуоресцентной спектроскопии. Электронные спектры дипорфиринов 10, измеренные в хлороформе при комнатной температуре, напоминают сумму электронных спектров составляющих их порфиринов. На границе УФ- и видимой области в спектре дипорфирина *E*-10 имеется одна широкая полоса поглощения при 423.2 нм, которая находится между полосами Соре цинкового комплекса 3 при 419 нм и порфирина *E*-9 при 430.6 нм. Полоса поглощения IV в видимой области

электронного спектра димера *E*-10 соответствует полосе поглощения порфирина *E*-9 (522.8 нм), но немного сдвинута в длинноволновую область (рис. 4). Полоса поглощения III в спектре дипорфирина *E*-10 характеризуется большой интенсивностью и гипсохромным сдвигом и может быть обусловлена аддитивным вкладом двух полос: β-полосы поглощения цинкового комплекса 3 (555.0 нм) и полосы поглощения III порфирина *E*-9 (561.2 нм). Полоса поглощения II в спектре димера *E*-10 (599.8 нм) находится между α-полосой поглощения цинкового комплекса (596.2 нм) и II полосой поглощения безметалльного порфирина *E*-9 (601.8 нм). Полоса поглощения I в спектре дипорфирина *E*-10 соответствует полосе поглощения порфирина *E*-9 (657.0 нм), но сдвинута в коротковолновую область. Для *Z*-изомера 10 электронный спектр имеет аналогичный вид. Промежуточное положение максимумов полос поглощения дипорфиринов *E*- и *Z*-10 между максимумами поглощения порфиринов 3 и 9 является указанием на то, что в дипорфириновых системах в основном состоянии происходит смешивание электронных структур компонентов.

Спектры флуоресценции полученных дипорфиринов *Z*-10 и *E*-10 (рис. 5) были записаны для растворов веществ в хлороформе при концентрации 1·10⁻⁶ моль/л.

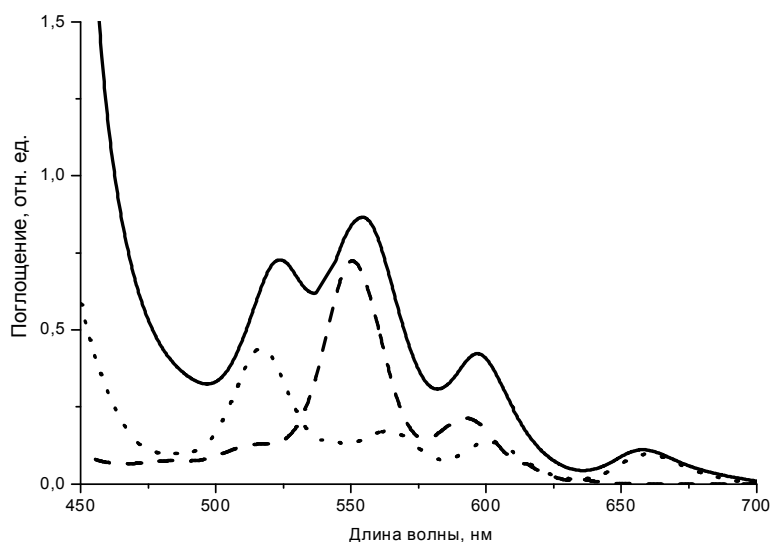


Рис. 4. Электронные спектры поглощения цинкового комплекса порфирина 3 (---), порфирина *E*-9 (···) и димера *E*-10 (—).

Возбуждение димера *E*-10 осуществляли в полосу поглощения 550 нм, где максимально поглощает цинковый комплекс 3, а порфирин *E*-9 характеризуется минимальной экстинкцией (рис. 4). При этом наблюдали спектр флуоресценции, имеющий максимумы при 678 и 738 нм, что соответствует эмиссии свободного основания *E*-9 (679 и 739 нм) (рис. 5а).

Аналогичные спектральные данные были получены для *Z*-изомера порфирина 10 (рис. 5б). Из представленных результатов можно сделать вывод о протекании эффективного внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от цинксодержащей компоненты к безметалльному основанию в полученных дипорфириновых соединениях [3, 12, 13].

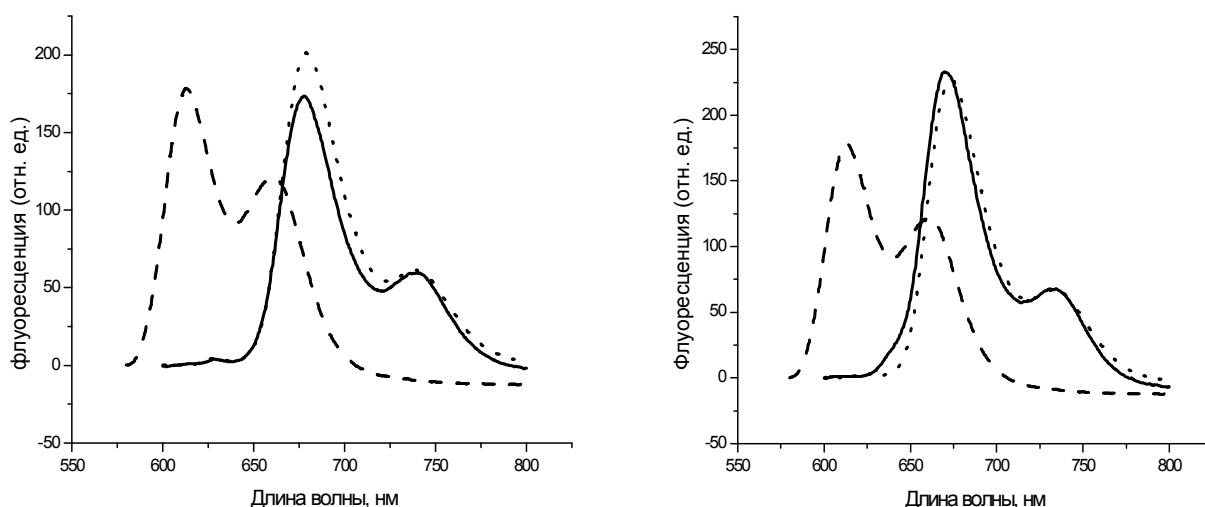


Рис. 5. Спектры флуоресценции: цинкового комплекса порфирина 3 (---), порфирина *E*-9 (···) и димера *E*-10 (—) (а), цинкового комплекса 3 (---), порфирина *Z*-9 (···) и димера *Z*-10 (—) (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали пиррол, 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон и метоксикарбонилметилентрифенилфосфоран фирмы Fluka. Пиррол и бензальдегид перегоняли в вакууме при пропускании тока аргона, *o*-ксилол перегоняли над натрием, *N,N*-диметилформаимид перегоняли под вакуумом в присутствии смеси бензола с водой в соответствии со стандартной методикой, дихлорэтан и бензол перегоняли над пятиокисью фосфора, хлористый тионил перегоняли над оливковым маслом, хлористый метилен перегоняли над хлористым кальцием, пиридин перегоняли над гидроксидом калия, петролейный эфир перегоняли, собирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 58-64^{\circ}\text{C}$.

Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировали ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier). Очистку веществ проводили колоночной хроматографией на силикагеле G 60 «Merck» (Германия).

Электронные спектры полученных соединений регистрировали на спектрофотометре Jasco UV-7800 при комнатной температуре в хлороформе. Готовили растворы порфиринов с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л для полосы Core и $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л для видимой области. ИК-спектры были зарегистрированы на приборе Shimadzu IR-435 (Япония) в пленке растворителя. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker MSL-200 с рабочей частотой 200 МГц, измерения проводили в шкале δ , внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель – CDCl_3 . Масс-спектры были получены на спектрометре Vision 2000 методом MALDI, используя 2,4,5-тригидроксиацетофеноновую матрицу. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Jasco FP-777 (Япония) для растворов веществ в хлороформе при концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Е-изомер 5-п-[(5,10,15,20-тетрафенилпорфирин-2-ил)винил-карбонил]аминофенил-10,15,20-трифенилпорфината цинка (Е-10). К раствору 14 мг (0.021 ммоль) Е-изомера порфирина 9 в 2 мл безводного бензола прибавляли 70 мкл тионилхлорида и перемешивали при 20°C 3 часа. Ход реакции контролировали ТСХ в системе хлороформ - метанол 9:1. Растворитель и тионилхлорид удаляли в вакууме. К высушенному остатку прибавляли раствор 10.85 мг (0.016 ммоль) цинкового комплекса 3 и 15 мг ДМАП в 3.5 мл бензола. Реакционную массу перемешивали при 20°C 36 часов, затем промывали 36 мл 1н HCl и водой, экстрагировали бензолом, растворитель удаляли в вакууме. Продукт очищали на колонке (1×15 см) с силикагелем, элюировали системой хлористый метилен - петролейный эфир 2:1. Собирали фракцию с R_f 0.5 в системе хлороформ - петролейный эфир 3:1. Растворитель удаляли в вакууме. Осадок переосаждали из смеси гексан - хлороформ. Выход: 6 мг (16 %). Электронный спектр (λ_{max} , нм): 423.2, 523.6, 554.3, 599.8, 655.8. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3417 (вал. NH), 2917 (вал. $-\text{CH}=\text{CH}-$), 1642 (амид I), 1583 (амид II), 1017 (вал. $-\text{CH}=\text{CH}-$). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д.): 8.95-8.20 (15H, м, β -H); 8.23-7.78 (39H, м, Ph); 7.20 (1H, д, $J=18$ Гц, $\text{CH}=\text{CHCO}$); 6.75 (1H, д, $J=18$ Гц, $\text{CH}=\text{CHCO}$); -2.60 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z : 1358 $[\text{M}]^+$.

Z-изомер 5-п-[(5,10,15,20-тетрафенилпорфирин-2-ил)винил-карбонил]аминофенил-10,15,20-трифенилпорфината цинка (Z-10). Получен по аналогичной методике из 12 мг (0.018 ммоль) Z-изомера порфирина 9 и 9.3 мг (0.013 ммоль) цинкового комплекса 3. Выход: 3 мг (13%). R_f 0.3 в системе хлороформ - петролейный эфир 4:1. Электронный спектр, λ_{max} , нм: 420.0, 520.2, 549.8, 593.6, 650.0. ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3408 (вал. NH), 2917 (вал. $-\text{CH}=\text{CH}-$), 1610 (амид I), 1517 (амид II), 1019 (вал. $-\text{CH}=\text{CH}-$). Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д.): 8.92-8.21 (15H, м, β -H); 8.23-7.75 (39H, м, Ph); 7.22 (1H, д, $J=13$ Гц, $\text{CH}=\text{CHCO}$); 6.93 (1H, д, $J=13$ Гц, $\text{CH}=\text{CHCO}$); -2.70 (1H, с, NH). Масс-спектр, m/z : 1358 $[\text{M}]^+$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Fukuzumi S. New perspective of electron transfer chemistry. *Org. Biomol. Chem.*, 2003, V. 1, P. 609-620.
2. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Acc. Chem. Res.*, 2001, V. 34, № 1, P. 40-48.
3. Osuka A., Tanabe N., Kawabata S., Yamazaki I., Nishimura Y. Synthesis and intramolecular electron- and energy-transfer reactions of polyene- and polyene-bridged diporphyrins. *J. Org. Chem.*, 1995, V. 60, № 22, P. 7177-7185.
4. Kawabata S., Yamazaki I., Nishimura Y., Osuka A. Singlet energy transfer in bis(phenylethynyl)phenylene-bridged zinc-free base hybrid diporphyrins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, № 3, P. 479-484.
5. Strachan J.-P., Gentemann S., Seth J., Kalsbeck W.A., Lindsey J.S., Holten D., Bocian D.F. Synthesis and characterization of tetrachlorodiarylethyne-linked porphyrin dimmers. Effect of linker architecture on intradimer electronic communication. *Inorg. Chem.*, 1998, V. 37, № 6, P. 1191-1201.
6. Shinoda S., Tsukube H., Nishimura Y., Yamazaki I., Osuka A. Energy and electron transfer properties of methyl pheophorbide-a in zinc porphyrin- pheophorbide dyads. *Tetrahedron*, 1997, V. 53, № 40, P. 13657-13666.
7. Грибкова С.Е., Лузгина В.Н., Евстигнеева Р.П. Синтез производных тетрафенилпорфирина, ковалентно связанных с тирозином. *Журн. орг. химии*, 1993, Т. 29, № 4, С. 758-762.
8. Пономарев Г.В., Маравин Г.Б. Синтез и свойства 1-замещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. *Химия гетероцикл. соединений*, 1982, № 1. С. 59 – 64.
9. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М. Мир, 1976. С. 302.
10. Fungo F., Otero L.A., Sereno L., Silber J.J., Durantini E.N. Synthesis of porphyrin dyads with potential use in solar energy conversion. *J. Mater. Chem.*, 2000, V. 10, P. 645-650.
11. Беллами Л. *Инфракрасные спектры молекул*. М. Изд-во иностранной литературы, 1957.
12. Anton J.A., Loach P.A. Transfer of excitation energy between porphyrin centers of a covalently linked dimer. *Photochem. Photobiol.*, 1987, № 28, P. 235-242.
13. Hsiao J.-S., Krneger B.P., Wagner R.W., Jonson T.E., Delaney J.K., Mauzerall D.C., Fleming G.R., Lindsey J.S., Bocian D.F., Donohoe R.J. Soluble synthetic multiporphyrin arrays. 2. Photodynamics of energy-transfer processes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, V. 118, № 45, P. 11181-11193.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 04-03-32687) и грантов Президента Российской Федерации №№ МК-3678.2005.3 и НШ-2013.2003.3