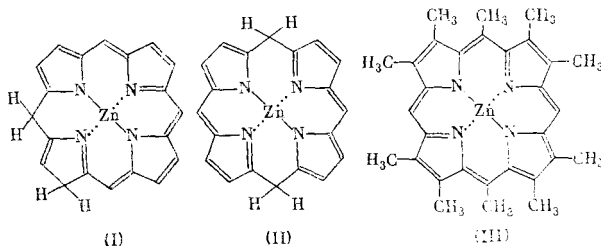


А. М. ШУЛЬГА, Г. Н. СИНЯКОВ, В. П. СУБОЧ, Г. П. ГУРИНОВИЧ,
Ю. В. ГЛАЗКОВ, А. Г. ЖУРАВЛЕВ, академик АН БССР А. Н. СЕВЧЕНКО

СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Образование металлохлоринов при фотовосстановлении металлопорфиринов наблюдалось многими авторами (¹⁻⁶). Наряду с металлохлоридами обнаружено образование продукта фотовосстановления с интенсивной полосой поглощения в области 440—470 мμ. Структура образующегося продукта является дискуссионной до сих пор. Исследуя реакцию фотовосстановления Zn-тетрафенилпорфина, Сидоров приходит к выводу, что обратимый продукт фотовосстановления металлопорфиринов имеет структуру ионного типа с расположением избыточных протонов вне плоскости молекулы пигмента около атома металла (⁷). Сили для такого же продукта фотовосстановления Zn-порфина предлагает структуру с гидрированным метиновым мостиком и соседним с ним пиррольным кольцом (структура I) (¹). Наконец, авторы работ (^{8, 9}) предполагают, что продукт фотовосстановления представляет собой α,γ-дигидрометаллопорфирин (структура II).

С целью получения дополнительных данных по этому вопросу мы исследовали фотовосстановление Zn-α,γ-диметилпентаметилпорфина (структура III). Выбор пигмента был обусловлен следующими соображениями. Продукты фотовосстановления исследованных до сих пор металлопорфиринов крайне нестойки, что затрудняет выделение их в чистом виде и исследование физическими и химическими методами. При изучении же реакции фотовосстановления хлоринов было показано, что в том случае, когда в исходной молекуле заместители расположены в мезо-положениях и β-положениях пиррольных колец, получается устойчивый продукт реакции (¹⁰). По аналогии можно ожидать, что и для металлопорфиринов со структурой III будет получаться устойчивый продукт фотовосстановления, если избыточные атомы водорода будут локализованы в α,γ-положениях.



Для синтеза исходного α,γ-диметилпентаметилпорфина дианионы Zn-октаметилпорфина (^{11, 12}) метилировали действием иодистого метила с последующим окислением образовавшегося продукта (¹³). Цинковый комплекс получали кипячением α,γ-диметилпентаметилпорфина в пиридине с ацетатом цинка.

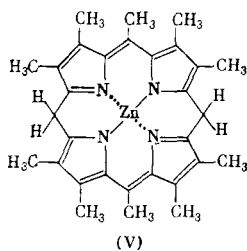
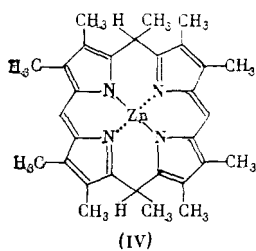
Для получения достаточного для я.м.р. исследований количества продукта фотовосстановления реакцию проводили в ампулах объемом 50 мл,

в которые помещали 10 мг Zn- α,γ -диметилоктаметилпорфина, 100 мг аскорбиновой кислоты, 50 мг ацетата цинка, 30 мл пиридина и 5—7 мл пиперидина. Раствор освещали в фокусе конденсора кинолампы (750 вт) в течение 10—20 мин. до почти полного исчезновения полосы поглощения исходного пигмента. Продукт хроматографировали на Al_2O_3 бензолом. Спектры я.м.р. снимали на спектрометре HA-100D фирмы «Varian» в дейтерохлороформе. Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан.

Рассмотрим реакцию фотовосстановления Zn- α,γ -диметилоктаметилпорфина. Освещение пиридинового раствора указанного пигмента с аскорбиновой кислотой не приводит к появлению полос поглощения продуктов фотовосстановления. Чтобы реакция протекала достаточно эффективно, необходимо присутствие в реакционной среде небольших добавок пиперидина ($\sim 10\%$). В этом случае при освещении образуется обратимый продукт фотовосстановления с полосой поглощения при 462 м μ и продуктов с поглощением при 620 м μ , соответствующий металлохлорину (¹⁻⁵). Увеличение количества пиперидина в растворе приводит к уменьшению выхода продукта с полосой при 462 м μ и к увеличению выхода хлорина. Присутствие в растворе ацетата цинка предотвращает реакцию демеаллирования, в результате чего выход обоих продуктов увеличивается (¹).

При впуске воздуха в кювету полоса поглощения при 462 м μ быстро уменьшается примерно наполовину с одновременным ростом полос поглощения исходного металлопорфина. Затем падение ее прекращается, и оставшийся продукт в течение длительного времени не превращается в исходный металлопорфирин. Если же фотовосстановление проводить в присутствии воздуха, то реакция идет медленнее и продукт фотовосстановления с полосой поглощения при 462 м μ не окисляется после прекращения освещения и длительного стояния раствора на воздухе.

Полученные факты можно объяснить следующим образом. При фотовосстановлении Zn- α,γ -диметилоктаметилпорфина с неравноценными метиновыми мостиками получают два продукта реакции. Один из них, вероятно, имеет структуру Zn- α,γ -дигидро- α,γ -диметилоктаметилпорфина (структура IV). Об этом свидетельствует его устойчивость к действию кислорода воздуха, которая хорошо объясняется стерическими препятствиями,



создаваемыми группами в α - и γ -положениях и соседними с ними метильными группами на пиррольных кольцах.

Второму продукту фотовосстановления можно приписать структуру Zn- β,δ -дигидро- α,γ -диметилоктаметилпорфина, которая является изомерной первому продукту фотовосстановления (структура V).

Как и продукт фотовосстановления металлопорфиринов без заместителей в мезоположениях, этот продукт неустойчив и легко окисляется в исходный металлопорфирин, вследствие чего в электронном спектре и наблюдается быстрое уменьшение полосы поглощения при 462 м μ .

Оба продукта фотовосстановления имеют одинаковые спектры поглощения, так как за поглощение в видимой области ответственны одинаковые сопряженные системы, характерные для дипиррометенов.

Известно, что при взаимодействии дианионов с подистым метилом метильные группы присоединяются по местам наибольшей электронной плотности в молекуле (¹⁴). При метилировании дианионов Zn-октаметилпорфина получили стойкий продукт, который выделили хроматографией на окиси алюминия бензолом. В его электронном спектре имеется одна интенсивная полоса при 462 м μ , совпадающая с полосой поглощения продуктов фотовосстановления металлопорфиринов.

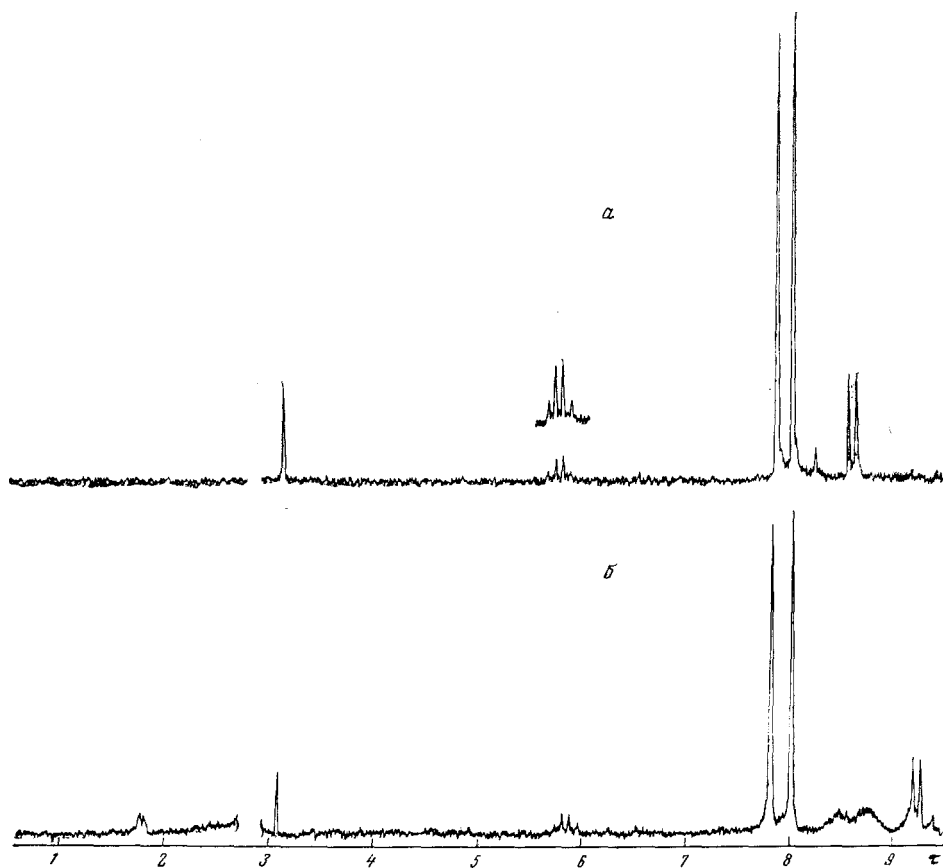


Рис. 1. Спектры я.м.р. $\text{Zn-}\alpha,\gamma$ -диметил- α,γ -дигидрооктаметилпорфина CDCl_3 , 0,03 мол/л, полученные метилированием дианинов $\text{Zn-октаметилпорфина}$ (а) и фотовосстановлением $\text{Zn-}\alpha,\gamma$ -диметилоктаметилпорфина (б)

Для доказательства предложенных структур продуктов фотовосстановления металлопорфиринов (IV), были исследованы спектры я.м.р. продукта метилирования дианиона $\text{Zn-октаметилпорфина}$ и устойчивого продукта фотовосстановления $\text{Zn-}\alpha,\gamma$ -диметилоктаметилпорфина.

Как видно из рис. 1 спектры я.м.р. обоих продуктов очень просты и схожи между собой. Они легко интерпретируются, исходя из структуры $\text{Zn-}\alpha,\gamma$ -дигидро- α,γ -диметилоктаметилпорфина. Так, положение сигнала с τ 3,15 м.д. (рис. 1а) характерно для сигналов протонов метиновых мостиков пиррометенов, биладиенов и продуктов фотовосстановления порфиринов (¹⁵⁻¹⁷). В соответствии с этим его можно отнести к протонам метиновых мостиков в β - и δ -положениях. Сигналы протонов в α - и β -положениях, вследствие спин-спиновой взаимодействия с протонами α,γ -метильных групп, расщепляются в квадруплет с τ 5,78 м.д. Соответствующий дублет α,γ -метильных групп наблюдается в области 8,6 м.д. При τ 7,86 и 8,03 м.д. находятся два одинаковых по интенсивности сигнала. Их интегральная интенсивность и положение соответствуют резонансу протонов 8 метильных групп, находящихся в положении 1—8. Действительно, для сигналов протонов метильных групп продуктов фотовосстановления порфиринов, хлоринов, а также линейных тетрапиррольных пигментов и пиррометенов характерно такое же положение (¹⁵⁻¹⁷). Тот факт, что в спектре я.м.р. наблюдаются два сигнала протонов 1—8-метильных групп, подтверждает расположение мезо-метильных групп и двух избыточных протонов на противоположных метиновых мостиках. В случае их локализации на соседних метиновых мостиках следует ожидать появления четырех сигналов.

В спектре я.м.р. продукта фотовосстановления наблюдаются те же сигналы (рис. 1б), что и в спектре я.м.р. продукта метилирования дианиона. Однако, положения этих сигналов несколько различаются. Так, сигнал β , δ -протонов метиновых мостиков (структура IV) сдвинут до 3,07 м.д., квадруплет α , γ -протонов претерпел сдвиг на 0,08 м.д. в сторону сильного поля, сигналы протонов метильных групп в положении 1—8 наблюдаются при τ 7,82 и 8,04 м.д. Особенно сильный сдвиг претерпевает дублет протонов α , γ -метиловых групп, наблюдающийся при τ 9,26 м.д.

Несмотря на различия в химических сдвигах сигналов в приведенных спектрах, ясно, что спектр фотовосстановления Zn- α , γ -диметилпиррофтина расшифровывается лишь в соответствии со структурой IV. Условия реакционной среды, применяемой при реакции фотовосстановления, и способ выделения продукта позволяют предположить примесь в растворе молекул пиридина и пиперидина, которые могут обусловить наблюдаемую разницу в положениях сигналов. В связи с этим было исследовано влияние добавок на положение сигналов Zn- α , γ -диметил- α , γ -дигидрооктаметилпиррофтина, полученного метилированием дианионов. В присутствии пиперидина наблюдается слабый сдвиг дублета с τ 8,6 м.д. в сильное поле. При добавлении в этот же раствор пиридина сигналы всех протонов сместились и заняли положение, совпадающее с положением сигналов протонов продукта фотовосстановления Zn- α , γ -диметилпиррофтина.

Таким образом показано, что в реакции фотовосстановления Zn- α , γ -диметилпиррофтина атомы водорода локализируются на противоположных метиновых мостиках. Следует отметить, что этот результат не является спецификой лишь α , γ -замещенных порфиринов. Заместители в α , γ -положениях лишь повышают стабильность одного из продуктов фотовосстановления⁽¹⁰⁾. Структуры металлодиетропорфиринов с противоположными гидрированными мостиками характерны и для продуктов фотовосстановления металлопорфиринов без заместителей в мезоположениях, поскольку они имеют аналогичные электронные спектры. Такой же вывод вытекает и из экспериментов по метилированию и протонированию дианионов. Если вместо электрофильных метил-катионов использовать протонные растворители, то протоны будут локализоваться также по местам наибольшей электронной плотности, т. е. метиновым мостикам (структура II), образуя продукт с полосой поглощения при 460 м μ ⁽¹⁸⁾. В этом случае, как продукт протонирования дианиона, так и продукт фотовосстановления металлопорфирина без заместителей в мезоположениях, будут неустойчивы, поскольку стерические препятствия для вхождения протона в плоскость молекулы при окислении отсутствуют.

Институт физики
Академии наук БССР

Поступило
15 II 1972

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина
Минск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. R. Seely, K. Talmadge, Photochem. and Photobiol., 3, 195 (1964).
- ² А. Н. Сидоров, ДАН, 158, 973 (1964).
- ³ Д. А. Савельев, А. Н. Сидоров и др., ДАН, 167, 135 (1966).
- ⁴ А. Н. Сидоров, В сборн. Элементарные фотопротессы в молекулах, М.—Л., 1966.
- ⁵ В. П. Субоч, Г. П. Гуринович и др., ДАН, 194, 723 (1970).
- ⁶ А. А. Красновский, М. И. Быстрова, Ф. Ланг, ДАН, 194, 1441 (1970).
- ⁷ А. Н. Сидоров, Биофизика, 12, 788 (1967).
- ⁸ В. П. Субоч, Г. П. Гуринович, Докл. АН БССР, 15, 82 (1971).
- ⁹ D. G. Whitten, J. C. Yau, F. A. Cargoll, J. Am. Chem. Soc., 93, 2291 (1971).
- ¹⁰ В. П. Субоч, А. М. Шульга и др., ДАН, 204, № 2 (1972).
- ¹¹ В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, В. Е. Холмогоров, В сборн. Молекулярная фотоника, «Наука», 1970.
- ¹² Г. Н. Синяков, Кандидатская диссертация, Минск, 1971.
- ¹³ J. W. Buchler, L. Purre, Lieb. Ann. Chem., 740, 142 (1970).
- ¹⁴ W. Hüchel, J. Wolfering, Lieb. Ann. Chem., 684, 34 (1965).
- ¹⁵ P. Bamfield, R. L. N. Harris et al., J. Chem. Soc. C, 1966, 1436.
- ¹⁶ D. Dolphin, R. L. N. Harris et al., J. Chem. Soc. C, 1966, 30.
- ¹⁷ А. М. Шульга, И. Ф. Гуринович и др., Журн. прикл. спектроскоп., 15, 1061 (1971).
- ¹⁸ Г. Н. Синяков, А. М. Шульга, Г. П. Гуринович, Биофизика, 16, 1110 (1971).