ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 23.08.90

(40) 16.11.94

(21) 4121-90.A

(13) A3

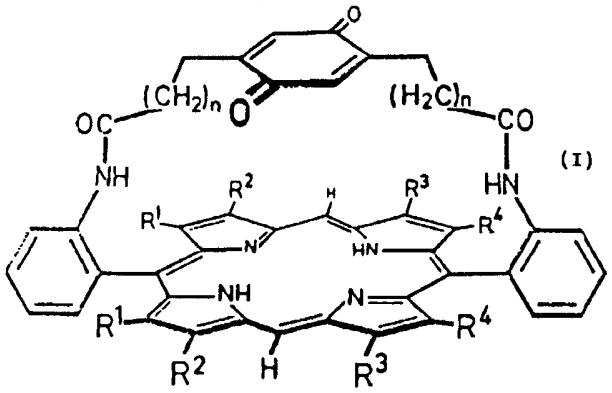
5(51) C 07 D 487/22

(71) Ústav organické chemie a biochemie AVČR, Praha, CZ;

(72) Král Vladimír RNDr. CSc., Praha, CZ;
Staab Heinz A. dr. DrSc., Heidelberg, DE;

(54) Kofaciální porfyrin-chinonové komplexy a způsob jejich přípravy

(57) Kofaciální porfyrin-chinonové komplexy vzorce I, kde R1 až R^4 jsou alkyly s jedním až osmi atomy a n je celé číslo 0 až 5. Látky slouží jako modely fotosynthetického reakčního centra pro studium přenosu náboje. Způsob přípravy těchto látek, který je založen na reakci diamonoporfyrinu s bischloridem dikarboxylové kyseliny s následnou generací chinonu.



(I)

4121-90

Vynález se týká kofaciálních porfyrin-chinonových komplexů a způsobu jejich přípravy.

Složitá struktura reakčního centra fotosyntézy v přírodě činí obtížné pochopení mechanismu přenosu elektronu. To vedlo k syntéze jednodušších modelových systémů fotosyntetického reakčního centra s cílem zkoumání mechanismu přenosu elektronu a napodobit primární nábojovou separaci v přírodní fotosyntéze. Syntetickým záměrem je syntéza stereochemicky definovaných porfyrin-chinonových systémů, kde porfyrin je elektron donor a chinon elektron akceptor. Většina dosud známých modelů je flexibilní, s jednou spojkou mezi porfyrinem a chinonem (J.A.Schmidt, J.Y. Lin, J.R.Bolton, M.D.Archer, V.P.Y. Gadzekpo: J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1 85, 1027-1041 (1989)).

Značný zájem představují porfyrin-chinonové deriváty ve kterých je chinon orientován nad centrem porfyrinového kruhu (kofaciální porfyrin-chinony). Vazba porfyrin-chinon je pak realizována dvěma (J. Weiser, H.A. Staab: Tetrahedrom Lett. 26, 6059-6062 (1985) nebo čtyřmi můstky (J.S. Lindsey, J.R. Delaney, D.C. Mauzerall, H. Linschitz: J. Am. Chem. Soc. 110, 3610-3621 (1988)).

Výhodou modelových systémů obecně je možnost syntetické kontroly vzdálenosti a orientace porfyrin-chinonu, stejně tak jako redox potenciálu fragmentů.

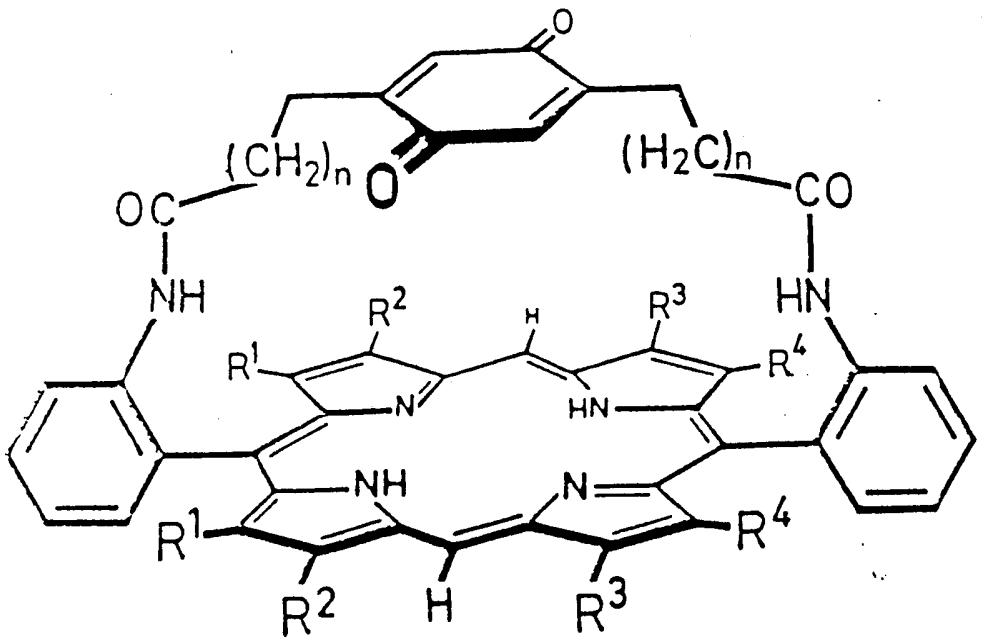
Nevýhodou dosud popsaných modelů fotosyntetického reakčního centra je mnohastupňová syntéza s nízkými výtěžky. Postup podle vynálezu naproti tomu dovoluje připravit modelové sloučeniny ve vysokém výtěžku a čistotě.

Modelové látky předloženého vynálezu jsou nové a nebyly dosud popsány. Jejich přednosti je snadná syntetická přístupnost a dále přítomnost amidových vazeb v můstku spojujícím porfyrin s chinonem, která imituje vlastnosti přírodního fotosyntetického reakčního centra.

38247

První aspekt užitečnosti připravených látek vyplývá z možnosti použití pro zachycování sluneční energie, druhý aspekt z jejich potenciálního použití pro fotodynamickou léčbu rakoviny.

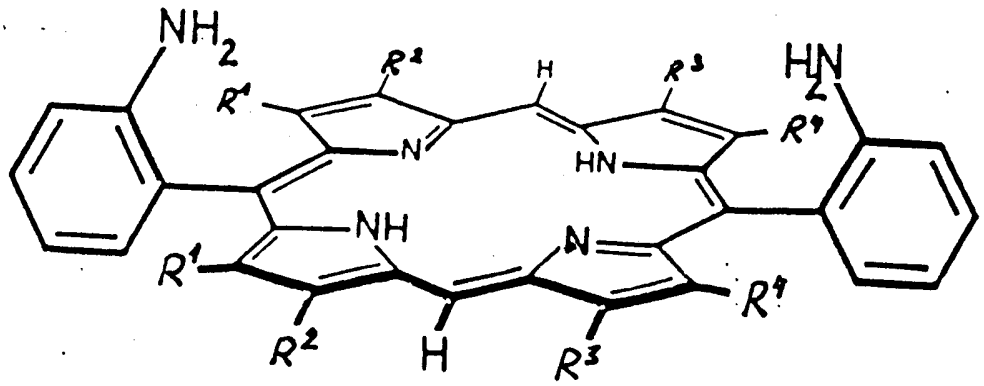
Předmětem vynálezu jsou kofaciální porfyrin-chinonové komplexy obecného vzorce I



(I)

kde R^1 až R^4 jsou alkyly s jedním až osmi atomy uhlíku a n je celé číslo 0 až 5.

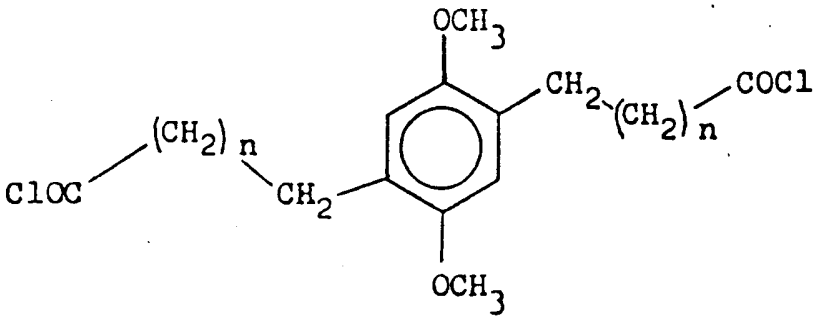
Dále je předmětem vynálezu způsob přípravy těchto komplexů, jehož podstata je, že diaminoporfyrin obecného vzorce II,



(II)

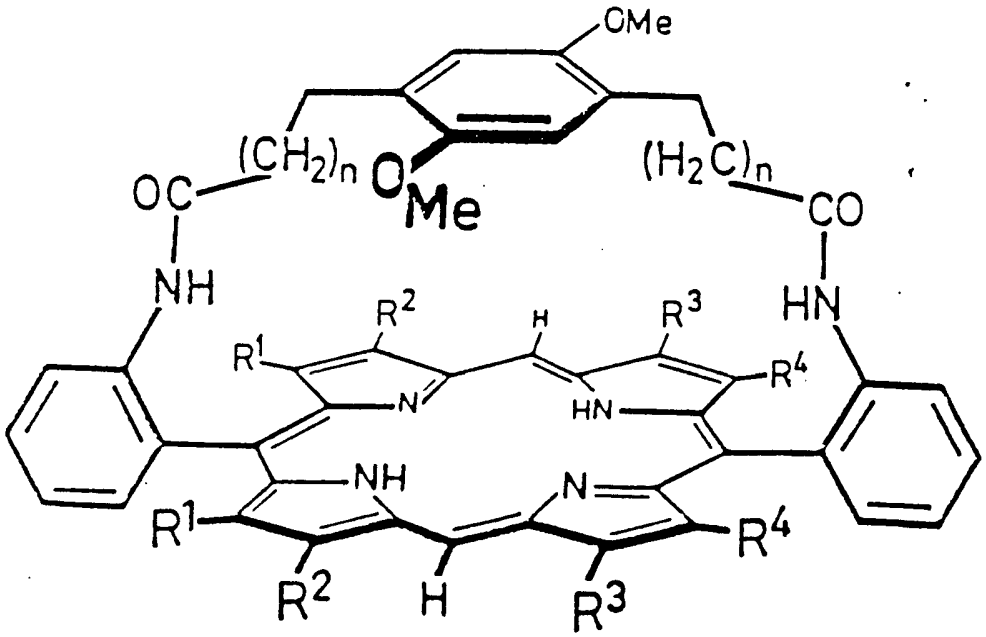
kde R^1 až R^4 má výše uvedený význam se nechá reagovat s bischlo-

ridem dikarboxylové kyseliny obecného vzorce III,



(III)

kde n má výše uvedený význam v přítomnosti bazického katalyzátoru za teploty místnosti v inertním rozpouštědle a poté vzniklý meziprodukt obecného vzorce IV,



(IV)

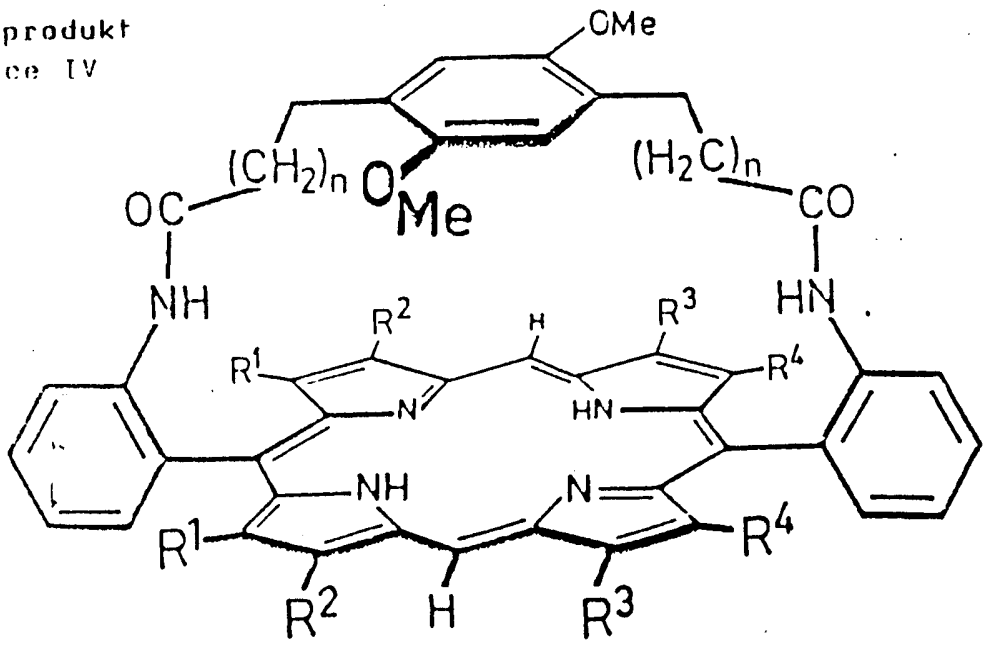
kde R^1 až R^4 a n má výše uvedený význam, se převede po odštěpení methylových chránících skupin na hydrochinonový derivát a jeho oxidací se získá konečný produkt vzorce I.

Jako basické katalyzátory se s výhodou použijí terciální organické aminy, jako činidlo k odštěpení chránících skupin bromid boritý a jako oxidovadlo ~~kyslíník~~ oxid olovičitý nebo 2,3-

dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinon či cerium amonium nitrát na silikagelu.

Reakce mezi diaminoporfyrinem vzorce II a biochloridem dikarboxylové kyseliny vzorce III se provádí za použití metody vysokého zředění s výhodou v methylenchloridu, či jiném rozpouštědle (chloroform, dioxan, tetrahydrofuran), za použití basického katalyzátoru, s výhodou triethylaminu, či pyridinu a za teploty místnosti.

Meziprodukt vzorce IV



(IV)

kde R^1 - R^4 a n má výše uvedený význam, se může převést na žádaný produkt dvěma metodami; za prvé jednostupňovým procesem za použití cerium amonium nitrátu na silikagelu, s tím, že se reakce provádí heterogenním způsobem za teploty místnosti, nebo dvoustupňovým procesem, kdy jsou nejprve působením bromidu boritého odštěpeny methylové chránicí skupiny a posledním krokem je oxidace na chinon za vzniku žádaného derivátu vzorce I.

Reakční sekvence se obvykle provádí tak, že výchozí diaminoporfyrin se rozpustí v absolutním methylenchloridu, přidá se bazický katalyzátor, s výhodou pyridin, a v inertní atmosféře se pomalu za podmínek velkého zředění přidává roztok bischloridu vzorce III v absolutním methylenchloridu. Reakční směs se dále míchá za laboratorní teploty, obvykle 24 hodin. Během cyklizační reakce dochází k tvorbě meziproduktu vzorce

IV, který je po zpracování reakční směsi izolován sloupcovou nebo preparativní tenkovrstvou chromatografií na silikagelu, eluční směsí je methylenchlorid s 2% methanolu.

Dalším krokem syntetické sekvence je odštěpení chránicích methylových skupin působením bromidu boritého v methylenchloridu za teploty místnosti, reakční doba 1 až 5 hodin, a následná oxidace hydrochinonového derivátu na konečný porfyrin-chinonový derivát vzorce I za použití ~~kysličníku~~ oxidu olovičitého, neb 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinonu v methylenchloridu za teploty místnosti.

Druhým syntetickým přístupem je přímá konverze meziproduktu vzorce IV na žádaný porfyrin-chinonový modelový systém vzorce I za použití cerium_amonium_nitrátu na silikagelu (10 %, komerčně přístupný katalyzátor fy Aldrich), reakce probíhá v heterogenním prostředí (rozpouštědlo methylenchlorid za teploty místnosti za míchání od 3 až 8 hodin. Produkty vzorce I byly čištěny chromatografií na silikagelu a krystalizací (methylenchlorid - methanol).

Velkou výhodou postupu podle předloženého vynálezu je to, že při jednoduchém experimentálním uspořádání se získávají dosud nepopsané porfyrin-chinonové modelové systémy vzorce I ve velmi dobrých výtěžcích.

Tyto látky jsou významné pro studium mechanismu přenosu elektronu a dále pro svou potenciální biologickou aktivitu.

Předložený vynález je blíže objasněn v příkladech, které jej však žádným způsobem neomezují.

Obecný postup pro přípravu látek typu vzorce IV

Dikyselina byla převedena na bischlorid dikarboxylové kyseliny vzorce III následujícím způsobem: 1 mmol dikyseliny byl suspendován ve 100 ml absolutního methylenchloridu a za teploty místnosti v inertní atmosféře bylo přidáno 0,5 ml oxalylchloridu a 0,03 ml dimethylformamidu (dále jen DMF).

Reakční směs byla míchána 2 hod, rozpouštědlo a přebytek činidla byl odpařen na rotační odparce. Takto připravený bischlorid byl bezprostředně použit pro makrocyklizační reakci. Bischlorid rozpuštěný v 250 ml suchého dichlormethanu byl pomalu přidáván za teploty místnosti k roztoku 2 ml pyridinu v absolutním dichlormethanu. Stejnou rychlostí bylo přidáváno 250 ml dichlormethanového roztoku 1 mmol 5,15-bis(o-aminofenyl)-porfyrinu vzorce II, rychlost přidávání obou roztoků byla udržována stejná. Přidávání bylo dokončeno za 8 hodin, poté byl roztok míchán 24 hodin. Reakční směs byla vytřepána 5 % HCl (100 ml), pak vodou, nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného, vodou a organická vrstva byla vysušena síranem hořečnatým. Rozpouštědlo bylo odpařeno a čistý produkt byl izolován preparativní tenkovrstvou chromatografií, nebo sloupcovou chromatografií na silikagelu v soustavě methylenchlorid-methanol (98:2).

Obecný postup pro převedení dimethoxyderivátu vzorce IV na chinonový derivát vzorce I - dvě alternativy A a B.

A)

1 mmol látky IV byl rozpuštěn v 50 ml absolutního methylenchloridu a v atmosféře argonu a přikapáno 5 ml 1 molárního roztoku bromidu boritého (5 mmol). Reakční směs míchána za teploty místnosti 3 hodiny. Hydrochinonový derivát byl získán po zpracování reakční směsi vodou a roztokem hydrogenuhličitanu sodného. Oxidace byla uskutečněna 3 mmol 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinonu po dobu 2 až 8 hodin, nebo 3 mmol kysličníku olovičitého po dobu 2 až 8 hodin, průběh reakce byl sledován tenkovrstvou chromatografií na silikagelu. Čisté látky vzorce I byly získány preparativní tenkovrstvou chromatografií na silikagelu v eluční soustavě methylenchlorid s 2 až 4 % methanolu.

B)

K roztoku 1 mmol látky IV v methylenchloridu bylo přidáno 200 mg 10 % cerium amonium nitrátu/silikagelu a míchán 6 až 9 hodin při teplotě místnosti. V případech, kdy reakce probíhala obtížně bylo přidáno 10 mg pyridin-N-oxid-2,6-dikarboxylové kyseliny. Silikagel byl odfiltrován, promyt třikrát methy-

lenchloridem, spojené extrakty promyty vodou a roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vysušeny. Čisté produkty vzorce I byly izolovány chromatograficky a krystalizací ze směsi methylenchlorid-methanol.

Dále jsou uvedeny některé příklady způsobu přípravy sloučenin dle vynálezu.

Příklad 1

Příprava 5,15-/(2,5-dimethoxy-1,4-fenylen)-3,3´-bis(propionamido-2-fenyl)/2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporfyrinu.

Makrocyklizační reakcí mezi bischloridem generovaným z 0,282 g (1 mmol) 3,3´-(2,5-dimethoxy-p-fenylen)bispropionové kyseliny a 0,661 g (1 mmol)α,α -5,15-bis(o-aminofenyl-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethyl-porfyrinu bylo získáno 0,64 g (70,56%) produktu, po dvojnásobné preparativní TLC získáno 0,58 g (63,95 %) produktu. Pro $C_{38}H_{62}N_6O_4$ (907,18) vypočteno: 76,79 % C, 6,89 % H, 9,26 % N; nalezeno: 76,59 % C, 6,95 % H, 9,17 % N. Hmotové spektrum (FAB pozitivní, glycerol/trifluoroctová kyselina) m/z (%): 908 (/MH/$^+$, 100), 907 (/M/$^+$, 16), 909 (12), 461 (12), 369 (35). ^{1}H NMR spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, δ): -2,42 (bs, 2 H, H pyrol), 0,85 (t, 4 H, β-CH_2), 1,26 (t, 4 H, α-CH_2), 1,54 (s, 6 H, -OCH_3), 1,73 (t, 12 H, $\underline{CH_3}$-CH_2), 2,52 (s, 12 H (CH_3-), 3,90 (s, 2 H, arom. dimethoxybenzen), 3,97 (m, 8 H, $\underline{CH_2}$-CH_3), 6,07 (s, 2 H, CONH), 7,65 (t, 2 H, fenyl, H-4), 8,39 (m, 4 H, fenyl, H-3 a H-6), 10,10 (s, 2 H, -CH= methin). UV/VIS spektrum (methylenchlorid): λ_{max} (ε_{mM}) 291, 3 (14,5), 410,3 (190,9), 507,1 (14,3), 540,5 (7,1), 575,3 (6,9), 626,4 (2,1).

Příklad 2

Příprava 5,15-/(2,5-Dioxo-1,4-fenylen)-3,3´- bis(propionamido-2-fenyl)/-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporfyrinu.

Produkt byl připraven dle obecného předpisu jedno- a dvoustupňovou reakcí a to z dimethoxyderivátu odštěpením methylových skupin (výtěžek 83,5 %) a následnou oxidací. Výtěžek

90,8 %, celkový výtěžek dvojstupňové reakce 76,2 %. Jednostupňová reakce z 0,1 mmol 87,7 mg získáno 60,5 mg produktu (ceriumamonium nitrát/silikagel) - výtěžek 69,0 %. Pro $C_{56}H_{56}N_6O_4$ (877,11) vypočteno: 76,69 % C, 6,44 % H, 9,58 % N; nalezeno: 76,51 % C, 6,49 % H, 9,41 % N. Hmotové spektrum (m/z, %): 879 $(/MH + 1/)^+$, 100), 878 $(/MH/^+$, 69), 877 $(/M/)^+$, 16), 880 $(/MH + 2/^+$, 12), 627 (10). ^1H NMR spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, δ): - 2,15 (bs, 2 H, NH, pyrol), 1,04 (t, 4 H, α-CH_2), 1,11 (t, 4 H, α-CH_2), 1,75 (t, 12 H, $\underline{CH_3}$-CH_2, 2,56 (s, 12 H, CH_3-), 3,23 (s, 2 H, chinon), 4,01 (q, 8 H, $\underline{CH_2}$-CH_3), 6,33 (s, 2 H, CONH), 7,68 (t, 2 H, fenyl, H-5), 7,85 (t, 2 H, fenyl, H-4), 8,42 (m, 4 H, fenyl, H-3 a H-6), 10,22 (s, 2 H, methin). UV/VIS spektrum (methylenchlorid): $\lambda_{max}(\varepsilon_{mM})$ 247,4 (36,6), 407,8 (147,3), 506,9 (14,6), 541,2 (8,4), 573,2 (8,7), 624,5 (5,2).

Příklad 3

Příprava 5,15 /(2,5-dimethoxy-1,4-fenylen)-2,2´-bis(acetamino-2-fenyl)/-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporfyrinu.

1 mmol biskyseliny (0,2542 g) 2,2´-(2,5-dimethoxy-p-fenylen)bisoctové kyseliny byl převeden na odpovídající bischlorid a makrocyklizační reakce byla provedena za podmínek velkého zředění s 0,661 g (1 mmol) s α,α -5,15-bis(o-aminofenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-porfyrinem. Bylo získáno 0,240 g (27,3 %) produktu. Pro $C_{56}H_{58}N_6O_4$ (879,12) vypočteno: 76,51 % C, 6,65 % H, 9,56 % N; nalezeno:76,40 %, 6,72 H, 9,46 % N. Hmotové spektrum: 880 $(/MH/^+$, 100), 882 $(/MH + 2/^+$, 12), 878 $(/M/^+$, 22). ^1H MNR spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, δ): -1,97 (s, 2 H, NH, pyrol)), 1,46 (s, 4 H, CH_2), 1,61 (s, 6 H, -OCH_3); 1,62 - 1,70 (m, 12 H, $\underline{CH_3}$-CH_2); 2,48 (s, 12 H, CH_3-); 3,57 (s, 2 H, dimethoxybenzen); 3,88 (m, 8 H, $\underline{CH_2}$-CH_3), 5,65 (s, 2 H, CONH); 7,72 (m, 4 H, fenyl
H-4 a H-5); 8,02 (d, 2 H, J = 7,12 Hz, fenyl, H-6): 8,71 (dd, 2 H, fenyl, H-3); 9,87 (s, 2 H, methin). UV/VIS spektrum (methylenchlorid): $\lambda_{max}(\varepsilon_{mM})$ 620,5 (1,1), 581.7 (5.7), 550.1 (5.9), 512,8 (10,3), 415.4 (141,5), 295,4 (15.9), 228.8 (36.0)

Příklad 4

Příprava 5,15-(/2,5-dimethoxy-1,4-fenylen)-4,4´-bis(trimethylenkarboxamido-2-fenyl)/2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporfyrinu/.

Makrocyklizační reakcí mezi bischloridem generovaným z 0,3103 g (1 mmol) 4,4´-(dimethoxy-1,4-fenylen)bismáselné kyselny a 0,661 g (1 mmol) α,α-5,15-bis(o-aminofenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporfyrinu bylo získáno 0,616 g (65,9 %) produktu. Pro $C_{66}H_{66}N_6O_4$ (935,23) vypočteno: 77,06 % C, 7,11 % H, 8,99 % N; nalezeno: 77,01 % C, 7,21 % H, 8,89 % N. Hmotové spektrum m/z (%): 936 $(/MH/)^+$, 100), 935 $(/M/)^+$, 42), 937 $(/MH + 1/^+$, 15), 661 (58), 223 (48). ^{1}H NMR spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, δ): -2,53 (s, 2 H, NH, pyrol), 0,53 (m, 4 H, γ-CH_2), 1,40 (m, 4 H, β-NH_2), 1,53 (m, 4 H, α-CH_2), 1,56 (s, 6 H, OCH_3), 1,75 (t, 12 H, $\underline{CH_3}$-CH_2), 2,55 (s, 12 H, CH_3), 3,99 (m, 8 H, $\underline{CH_2}$-CH_3), 4,34 (s, 2 H, dimthoxybenzen), 6,97 (s, 2 H, CONH), 7,56 (t, 2 H, fenyl, H-5), 7,85 (t, 2 H, fenyl, H-4), 7,99 (d, 2 H, fenyl, H-6), 8,74 (d, 2 H, fenyl, H-3), 10,11 (s, 2 H, methin)). UV/VIS spektrum (methylenchlorid(: λ_{max} (ε_{mM}) 626,3 (2,3), 574,4 (6,3) 539,7 (5,8), 506,7 (15,1), 407,9 (173,5), 289,4 (13,4), 240,6 (34,5).

Příklad 5

Příprava 5,15-/(2,5-dioxo-1,4-fenylen)-4,4-bis(trimethylenkarboxamido-2-fenyl)/-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporfyrinu.

Produkt byl připraven dle obecného předpisu dvoustupňovou reakcí odštěpením methylových skupin pomocí bromidu boritého (výtěžek 85,2 %) a následnou oxidací 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinonu (výtěžek 91,0 %); celkový výtěžek 77,5 % (z 0,1 mmol) z 93,5 mg výchozí látky bylo získáno 70,1 mg produktu. Pro $C_{58}H_{60}N_6O_4$ (905,16) vypočteno: 76,96% C, 6,68% H, 9,28 % H; nalezeno: 76,79 % C, 6,75 % H, 9,12 % N. Hmotové

42573

spektrum, m/z (%): 907 (/MH + 1/$^+$, 100), 906 (/MH/$^+$, 88), 908 (/MH + 2/^{1}, 58), 644 (7). ^{1}H NMR spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, δ), -2,56 (bs, 2 H, NH, pyrol), 0,31 (t, 4 H, γ-CH_2); 0,69 (t, 4 H, β-CH_2), 1,62 (t, 4 H) α-CH_2), 1,79 (t, 12 H, $\underline{CH_3}$-CH_2); 2,57 (s, 12 H, CH_3.), 3,18 (s, 2 H, chinon); 3,99 (q, 8 H, $\underline{CH_2}$-CH_3), 7,58 (t, 2 H, fenyl, H-5); 7,78 (s, 2 H (CONH), 7,88 (t, 2 H, fenyl, H-4); 7,99 (t, 2 H, fenyl, H-6), 8,65 (d, 2 H, fenyl, H-3); 10,17 (s, 2 H, methin). UV/VIS spektrum (methylenchlorid): λ_{max} ε($_{mM}$) 625,1 (2,61), 574,3 (3,03), 538 (29,9). 506,4 (37,9), 407,6 (203,6) 247,7 (67,2).

Příklad 6

Příprava 5,15-/(2,5-dimethoxy-1,4-fenylen)-6,6´-bis(pentamethylenkarboxamido-2-fenyl/)-2,8,12,18-tetraethyl.3,7,13,17-tetramethylporfyrinu.

Makrocyklizační reakce mezi bischloridem generovaným z 0,3664 g (1 mmol) 6,6´-(2,5-dimethoxy-p-fenylen)-bispentamethylenkarboxylové kyseliny a 0,661 g (1 mmol) , α, α -5,15-bis(o-aminofenyl)-2,8,12,18-tetraethyl-3.,7,13,17-tetramethylporfyrinu poskytla 0,578 g (58,3 %) produktu. Pro $C_{64}H_{72}N_6O_4$ (991,34) vypočteno: 77,54 % C, 7,52% H, 8,48% N; nalezeno: 77,47 % C, 7,57 % H, 8,39 % N. Hmotové spektrum m/z (%): 993 (/MH/$^+$, 100), 993 (/MH + 1/$^+$, 72), 991 (/M/$^+$, 60). ^{1}H NMR spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, δ): -2,63 (bs, 2 H, NH, pyrol). 0,64 (t, 4 H, ε -CH_2), 0,81 (t, 4 H, δ-CH_2), 1,35 (m, 8 H, γ, β-CH_2), 1,52 (m, 4 H, α -CH_2), 1,80 (m, 12 H, $\underline{CH_3}$-CH_2), 2,54 (s, 12 H, CH_3-), 2,70 (s, 6 H, OCH_3, 4,03 (m, 8 H, $\underline{CH_2}$-CH_3), 4,98 (s, 2 H, dimethoxybenzen), 7,38 (s, 2 H, CONH), 7,45 (t, 2 H, fenyl, H-5), 7,62 (d, 2 H, fenyl, H-4), 7,83 (t, 2 H, fenyl, H-6), 8,89 (d 2 H, fenyl, H-3), 10,23 (s, 2 H, methin). UV/VISspektrum (methylenchlorid): λ_{max}(ε_{mM}) 626,9 (1,8), 575,8 (7,1), 540,5 (7,8), 507,5 (12,6), 420,9 (188,1), 287,0 (12,7), 238,7 (36,3).

Příklad 7

Příprava 5,15-/(2,5-dioxo-1,4-fenylen)-6,6´-bis(pentamethy-

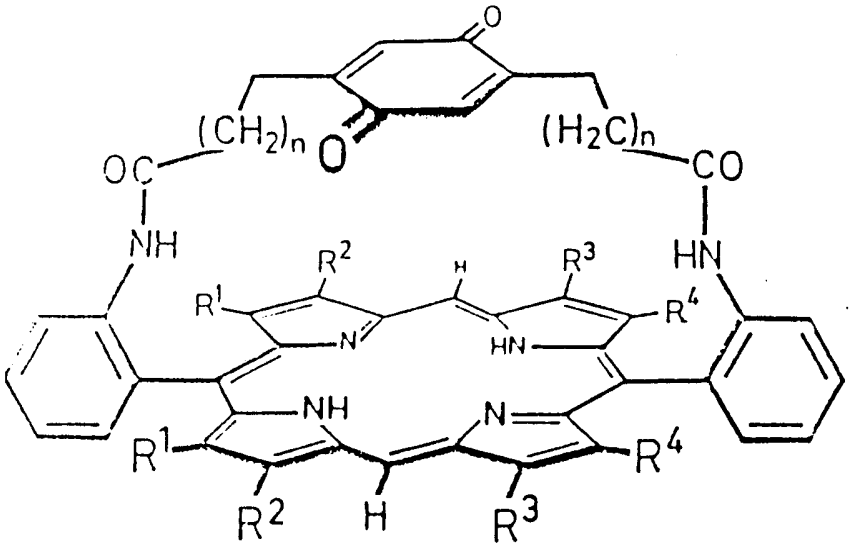
lenkarboxamido-2-fenyl)/-2,8,12,18-tetraethyl.3,7,13,17.tetramethylporfyrinu.

Produkt byl připraven dle obecného předpisu dvoustupňovou reakcí, odštěpením methylových skupin (výtěžek 88,9 %) a následnou oxidací hydrochinonového derivátu pomocí 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinonu (výtěžek 92,5 %), celkový výtěžek 82,2 %. Z 0,1 mmol látky /99,1 mg) bylo získáno 79,0 mg produktu. Pro $C_{62}H_{68}N_6O_4$ (961,25) vypočteno: 77,47 % C, 7,13 % H, 8,74 % N; nalezeno: 77,32 % C, 7,18 % H, 8,63 % N. Hmotové spektrum, m/z (%): 962 (/MH/$^+$, 100), 961 (/M/$^+$, 23), 963 (/MH + 1/$^+$, 72), 964 (/MH + 2/$^+$, 15). ^{1}H NMR spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, δ): -2,73 (s, 2 H, NH, pyrol), -0,33 (m, 4 H, ε-CH_2), 0,06 (m, 4 H, δ-CH_2), 1,00 (m, 4 H, γ-CH_2), 1,05 (m, 4 H, β-CH_2), 1,74 (m, 4 H, α-CH_2), 1,84 (m, 12 H, $\underline{CH_3}$-CH_2), 2,59 (s, 66 (s, 2 H, chinon), 4,00 (m, $\underline{CH_2}$-CH_3), 7,42 (d, 2 H, fenyl, H-5), 7,45 (t, 2 H H-4), 7,83 (m, 2 H, fenyl, H-6), 8,71 (s, 2 H, CONH), 8,93 (d, 2 H, fenyl, H-3), 10,16 (s, 2 H, methin). UV/VIS spektrum (methylenchlorid): λ_{max}(ε_{mM}) 626,6 (2,2), 576,4 (5,5), 536,3 (6,7), 506,0 (13,8), 410,6 (186,4), 248,4 (49,3).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1.

Kofaciální porfyrin-chinonové komplexy obecného vzorce I

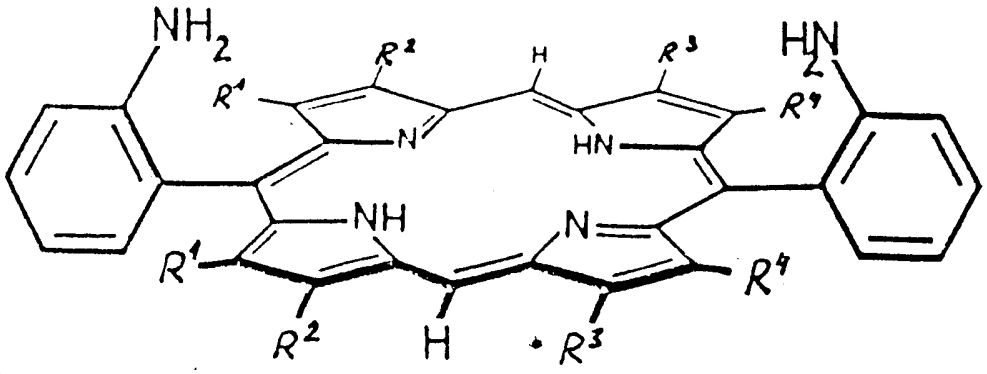


(I)

kde R^1 ažR^4 jsou alkyly s jedním až osmi atomy uhlíku a n je celé číslo 0 až 5.

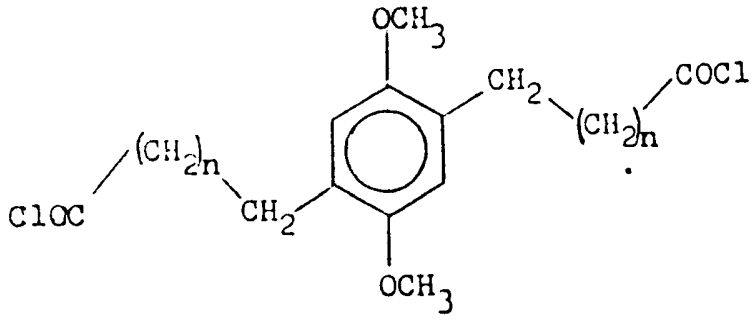
2.

Způsob přípravy porfyrin-chinonových systémů obecného (podle nároku 1) vzorce I) vyznačený tím, že diaminoporfyrin obecného vzorce II



(II)

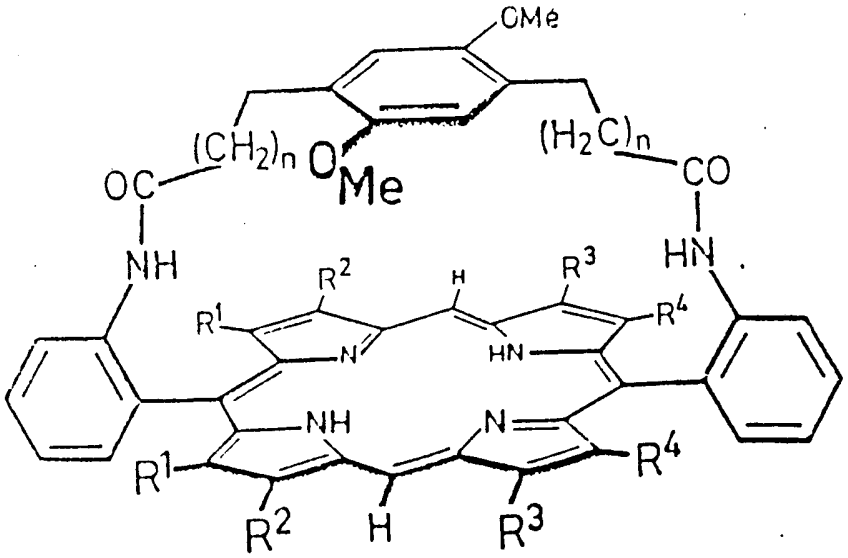
kde R^1 až R^4 má výše uvedený význam se nechá reagovat s bischloridem dikarboxylové kyseliny obecného vzorce III



(III)

kde n má výše uvedený význam

v přítomnosti bazického katalyzátoru za teploty místnosti v inertním rozpouštědle a poté vzniklý meziprodukt obecného vzorce IV



(IV)

kde R^1 až R^4 a n má výše uvedený význam se převede po odštěpení methylových chránících skupin na hydrochinonový derivát a jeho oxidací se získá konečný produkt vzorce I.

3.

Způsob přípravy podle ~~bodu~~ 2, vyznačený tím, že bazické katalyzátory jsou terciární organické aminy, ~~jako~~ činidlem k odštěpení chránících skupin bromid boritý a ~~jako~~ oxidovadlem ~~oxidačním~~ olovičitý nebo 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinon či cerium amonium nitrát na silikagelu.

Československá akademie věd
ÚSTŘEDNÍ KNIHOVNA
Národní třída 25/77

7098

Anotace PV 9121-98 ~~Referát PV~~

Kofaciální porfyrin-chinonové komplexy a způsob jejich přípravy

~~Řešení se týká nových látek, kterými jsou~~ kofaciální porfyrin-chinonové komplexy vzorce I, kde R^1 až R^4 jsou alkyly s jedním až osmi atomy uhlíku a n je celé číslo 0 až 5. Látky slouží jako modely fotosynthetického reakčního centra pro studium přenosu náboje.

~~Řešení se dále týká~~ Způsob přípravy těchto látek, který je založen na reakci diamonoporfyrinu s bischloridem dikarboxylové kyseliny s následnou generací chinonu.

1 sam. a 2 záv.b.def., 1 obr.

98747