

# Оптически активные супрамолекулярные системы на основе порфиринов

В.В.Боровков, Н.Ж.Мамардашвили, Ё.Иноуэ

Университет Осаки, Международный исследовательский проект «Контроль энтропии»  
Японского агентства науки и технологии

5600085 Осака, Тойонака, 4-6-3 Камиишинден, Япония, факс +81(6)6836–1636

Институт химии растворов Российской академии наук

153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (493)233–6237

Систематизированы литературные данные по супрамолекулярным комплексам порфиринов с оптически активными органическими молекулами. Рассмотрены основные принципы, механизмы, движущие силы комплексообразования и факторы, позволяющие эффективно контролировать формирование супрамолекулярных систем. Библиография — 105 ссылок.

## Оглавление

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                               | 820 |
| II. Системы «хозяин – гость» на основе мономерных порфиринов              | 820 |
| III. Системы «хозяин – гость» на основе димерных и олигомерных порфиринов | 825 |

## I. Введение

В последнее время среди огромного разнообразия взаимодействий типа «хозяин – гость» особое внимание привлекают процессы комплексообразования тетрапиррольных хромофоров с хиральными органическими молекулами.<sup>1–27</sup> Интерес к ним обусловлен прежде всего необходимостью идентификации и разделения хиральных биологически активных субстратов. Для решения данной задачи идеально подходят порфирины, жесткий макроцикл которых может содержать определенным образом расположенные заместители, способные к различным видам взаимодействия с «гостем».

Взаимную ориентацию порфириновых фрагментов в супрамолекулярной системе можно контролировать путем химической модификации макроцикла или изменения поляр-

ности растворителя. При образовании комплекса «хозяин – гость» расположение тетрапиррольных хромофоров друг относительно друга изменяется, и между их  $\pi$ -электронными системами возникают экситонные взаимодействия, что сопровождается соответствующими спектральными изменениями. Это позволяет успешно применять для изучения межмолекулярных взаимодействий широкий круг спектральных методов анализа.

Описанные в литературе примеры систем «хозяин – гость» на основе порфиринов демонстрируют широкие возможности их практического применения. Вместе с тем следует отметить, что детального объяснения электронных и структурных факторов, управляющих процессом комплексообразования, до настоящего времени не было представлено.

В данном обзоре впервые обобщены и проанализированы результаты исследований в области оптически активных супрамолекулярных систем на основе порфиринов, появившиеся в литературе за последние 10 лет. Рассмотрены основные принципы, механизмы, движущие силы образования супрамолекулярных систем и факторы, позволяющие осуществлять эффективный контроль этого процесса.

## II. Системы «хозяин – гость» на основе мономерных порфиринов

Оптически активные системы «хозяин – гость» на основе мономерных порфиринов можно разделить на два основных типа: системы, включающие в качестве молекулы «хозяина» ахиральные порфирины или рацематы, которые взаимодействуют с оптически активными молекулами «гостя», и системы на основе порфиринов, обладающих хиральностью. Образование супрамолекулярных систем может быть зафиксировано различными спектральными методами анализа.

Системы «хозяин – гость» на основе мономерных порфиринов могут обладать рядом интересных свойств. Например, полностью замещенные порфирины 1–3, имеющие седло-

**В.В.Боровков.** Кандидат химических наук, научный сотрудник Международного исследовательского проекта «Контроль энтропии» Японского агентства науки и технологии.

Телефон: +81(6)6836–0063, e-mail: victrb@inoue.jst.go.jp

Область научных интересов: супрамолекулярная химия, хиральность, химия порфиринов.

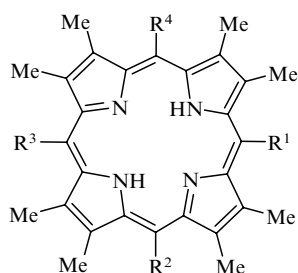
**Н.Ж.Мамардашвили.** Доктор химических наук, заведующий лабораторией координационной химии растворов ароматических макроциклических соединений ИХР РАН. Телефон: (493)233–6990, e-mail: ngm@isc-ras.ru

Область научных интересов: синтез, спектроскопия и комплексообразование порфиринов, каликсаренов и каликспиролов.

**Ё.Иноуэ.** Профессор университета Осаки, руководитель Международного исследовательского проекта «Контроль энтропии» Японского агентства науки и технологии. E-mail: inoue@chem.eng.osaka-u.ac.jp  
Область научных интересов: изучение молекулярного и супрамолекулярного контроля распознавания и взаимодействия в основном и возбужденном состояниях.

Дата поступления 21 февраля 2006 г.

образную форму макроцикла вследствие стерического отталкивания между соседними заместителями, существуют в виде двух энантиомеров, которые, взаимно превращаясь, образуют рацемическую смесь. Это равновесие может быть смещено в сторону образования одной определенной конформации ( $de > 98\%$ ) при взаимодействии с энантиомерами миндальной кислоты.<sup>28, 29</sup> Взаимодействие осуществляется через образование водородных связей между карбоксильными группами в молекулах кислоты и атомами азота пиррольных фрагментов порфиринового макроцикла. При этом формируются супрамолекулярные комплексы «хозяин–гость» состава 1:2, которые характеризуются наличием сильного сигнала индуцированного кругового дихроизма (КД) в области полосы Core. Знак сигнала в спектре КД коррелирует с абсолютной конфигурацией асимметрического центра в молекуле «гостя». Интересно, что порфирины 1–3 проявляют свойство запоминания индуцированной оптической активности при замене хиральной миндальной кислоты на ахиральную уксусную.



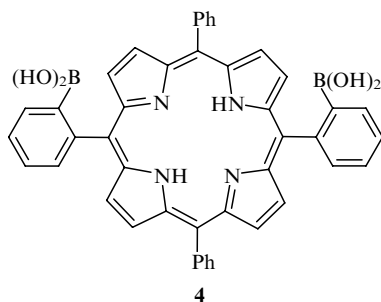
1–3

1:  $R^1 = 2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $R^2 = R^3 = R^4 = \text{Ph}$ ;

2:  $R^1 = R^3 = 2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $R^2 = R^4 = \text{Ph}$ ;

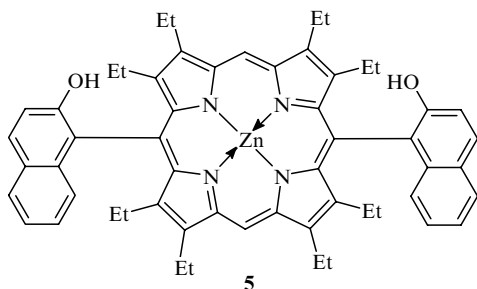
3:  $R^1 = R^2 = R^3 = 2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $R^4 = \text{Ph}$ .

Из десяти исследованных дисахаридов порфириновый рецептор **4** селективно связывает только D-лактозу. Селективность достигается за счет соответствия в расположении гидроксильных групп в молекуле углевода и двух фрагментов борной кислоты в фенильных кольцах замещенного порфирина. Это приводит к образованию комплекса состава 1:1 с положительным сигналом КД в области полосы Core.<sup>30</sup>

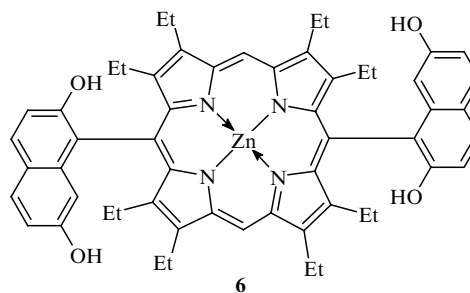


4

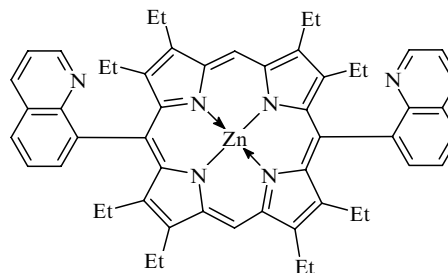
Описаны взаимодействие металлопорфиринов **5–8** с углеводами<sup>31, 32</sup> и распознавание алкалоидов порфириновым сенсором **9**.<sup>33</sup>



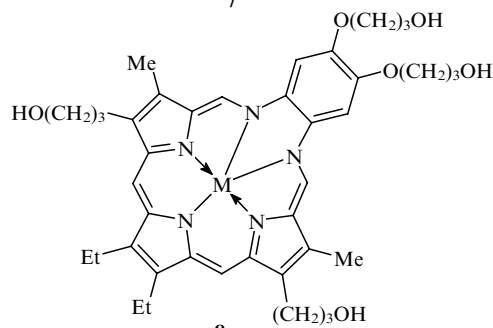
5



6

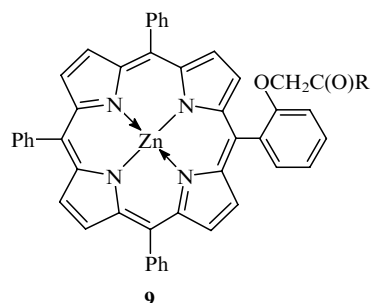


7



8

$M = \text{LuNO}_3, \text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{Cl}$ .



9

$R = \text{OH}, \text{NH}_2$ .

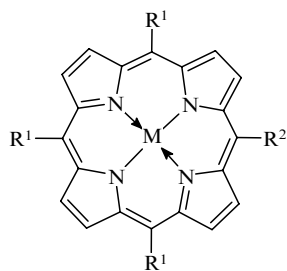
Используя *транс*-изомер порфирина **6**, авторы работы<sup>34</sup> создали рецептор для аминокислот, обладающий высокой селективностью по отношению к диметиловому эфиру L-аспарагиновой кислоты (константа связывания  $K_a = 6.98 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) по сравнению с эфирами L-лейцина и L-глутаминовой кислоты. Комплексы «хозяин–гость» в данном случае стабилизируются за счет трехточечного связывания: координационного взаимодействия между атомом Zn и  $\text{NH}_2$ -группой и двух водородных связей, образованных с участием OH-групп в противоположных нафталиновых кольцах порфирина и карбонильных групп в молекуле аминокислоты. Для всех изученных систем в области полосы Core обнаружен расщепленный сигнал индуцированного КД, обусловленный электронным взаимодействием через пространство между порфирином и карбонильной группой аминокислоты, хотя не исключено и влияние других факторов.

Для связывания аминов и эфиров аминокислот предложен<sup>35</sup> ряд порфириновых рецепторов **10**, которые в неполярных органических растворителях могут быть использованы в виде эфиров, а в водных средах — в виде кислот. В органи-

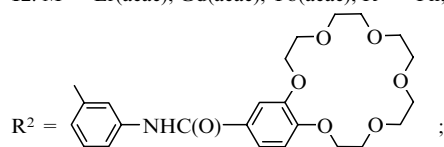
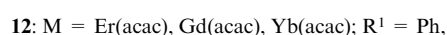
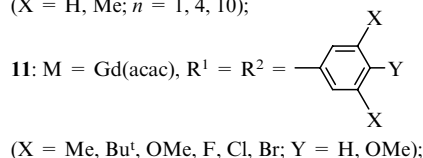
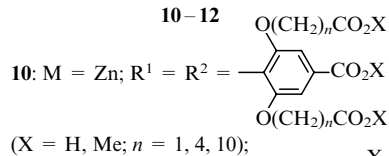
ческих растворителях комплексообразование осуществляется за счет координации аминогруппы аминокислоты ионом Zn порфиринового макроцикла (энтальпийный фактор). В водной среде протекает конкурирующий процесс связывания атомом Zn молекул растворителя, что ослабляет координационные взаимодействия между молекулами «хозяина» и «гостя». В этих условиях комплексообразованию способствуют дисперсионные взаимодействия между длинными метиленовыми цепями в молекуле «хозяина» и гидрофобным боковым заместителем в молекуле «гостя» (энтальпийный фактор). Главным фактором, управляющим процессом комплексообразования в воде, является дегидратация взаимодействующих поверхностей молекул «хозяина» и «гостя» (энтропийный фактор).

В работе<sup>36</sup> распознавание оптически активных цвиттер-ионных аминокислот было изучено в двухфазной системе органический растворитель – вода. Для экстракции аминокислот из водной фазы были использованы порфирины **11**, образующие с аминокислотами комплексы состава 1:1. В спектрах КД полученных комплексов представлены два хорошо разрешенных сигнала, которые соответствуют расщепленной полосе Soret. Величина молярной амплитуды КД (*A*) сильно зависит от природы растворителя и заместителей в молекулах порфирина и аминокислоты, а знак индуцированного сигнала КД определяется хиральностью аминокислоты. Наибольшая чувствительность обнаружена для порфирина с ди-*tert*-бутилфенильными группами в ароматических растворителях. Этот метод предложен авторами для определения абсолютной конфигурации  $\alpha$ -аминокислот.

Чувствительность данного метода впоследствии была увеличена за счет включения в молекулу порфиринового рецептора **12** краун-эфирного фрагмента.<sup>37</sup> Одновременная координация группы  $\text{CO}_2^-$  аминокислоты лантанидным реакционным центром порфирина и взаимодействие  $\text{NH}_3^+$ -группы с краун-эфирным фрагментом в сочетании с выбором координирующего металла существенно повышает экстракционную способность рецептора, что отражается на величине *A*.

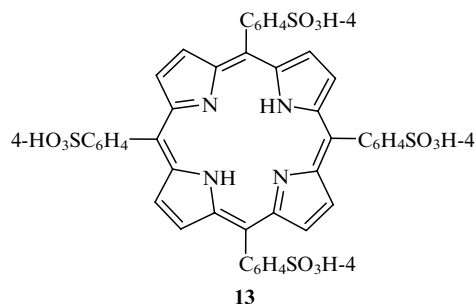


10–12



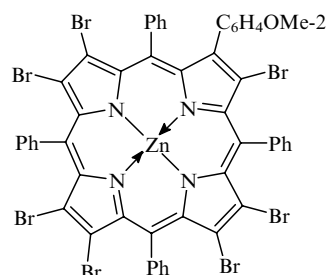
acac — ацетилацетонат.

В работе<sup>38</sup> для распознавания аминокислот был использован метод твердофазного оптического обнаружения, который основан на регистрации гипсохромных сдвигов в видимой области спектра поглощения порфирина **13**, иммобилизованного в виде монослоя на целлюлозную пленку, при взаимодействии с аминокислотами. Величина гипсохромного сдвига зависит от структуры аминокислоты, что делает возможным количественное определение различных аминокислот в растворах.



13

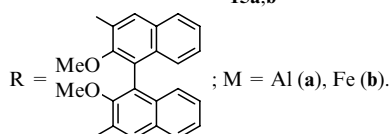
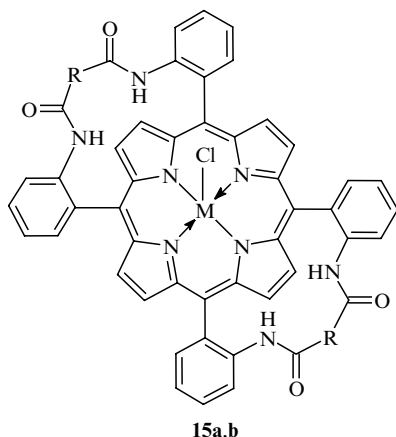
В литературе представлен обширный материал по супра-молекулярным системам, в которых как молекула «гостя», так и молекула «хозяина» обладают оптической активностью. Эффект хирального распознавания основан на трехмерном соответствии структур двух молекул по принципу «ключ–замок» и обычно требует наличия трех центров для осуществления межмолекулярных взаимодействий. В идеальном случае из двух энантиомерных форм молекулы «гостя» только одна будет эффективно связываться с молекулой «хозяина» с образованием устойчивого комплекса, в то время как другая энантиомерная форма будет взаимодействовать значительно слабее. Эта разница в силе связывания может быть установлена различными спектральными методами. Например, два диастереомерных комплекса, образованных хиральным неплоским порфирином **14** и (*S*)-2-пирролидинметанолом за счет координации и водородных связей, были легко идентифицированы методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ .<sup>39</sup>



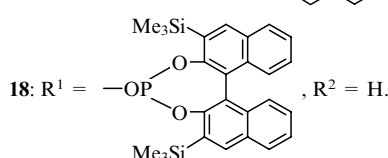
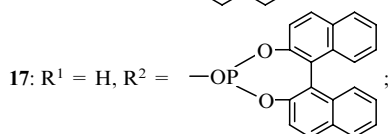
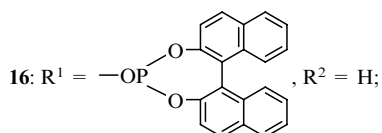
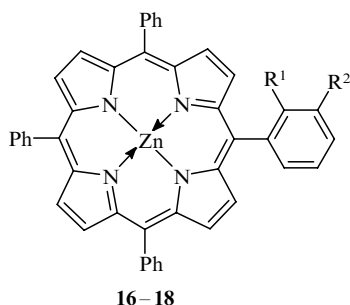
14

Авторы статьи<sup>40</sup> установили прямое соответствие между энантиоселективностью комплексообразования и каталитического окисления. Для этой цели были использованы металлокомплексы «перетянутого» производного порфирина **15a,b**, хиральность которых обусловлена пространственной затрудненностью вращения вокруг связей  $\text{C}(1)–\text{C}(1')$  двух бинафтильных фрагментов. Алюминиевый комплекс **15a** связывает молекулы хиральных эпоксидов и спиртов. При этом обнаружены четкие различия в электронных спектрах поглощения при связывании антиподов, что позволяет измерять константы комплексообразования методом спектрофотометрического титрования. Соответствующий комплекс с железом **15b** эффективно и с высокой энантиоселективностью катализирует эпоксидирование нефункционализированных алкенов. Установлена линейная корреляция между изменениями свободной энергии комплексообразования и каталитического эпоксидирования, что

указывает на одинаковый стереоизбирательный механизм обоих процессов.

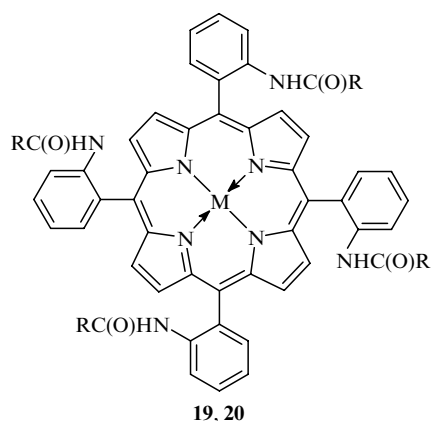


Порфирины **16–18**, обладающие оптической активностью за счет 1,1'-бинафтильного фрагмента, взаимодействуют с различными фосфорсодержащими хиральными и ахиральными лигандами. Полученные комплексы были применены в качестве супрамолекулярных бидентатных матриц в катализируемом палладием асимметрическом аллильном алкилировании рацематов (1,3-дифенилпропен-2-ил)ацетата с использованием диметилмалоната в качестве нуклеофила. Было обнаружено,<sup>41</sup> что энантиоселективность алкилирования определяется не только абсолютной конфигурацией порфириновых рецепторов и лигандов, но и такими структурными особенностями порфиринов, как объемистость (введение групп SiMe<sub>3</sub> в порфирин **18**) и расположение бинафтильного заместителя (*орто*- и *мета*-положения в порфинах **16** и **17**).



Производные 5,10,15,20-тетрафенилпорфина **19**, содержащие в *орто*-положениях фенильных заместителей остатки L-аминокислот, образуют с углеводами комплексы состава 1 : 2.<sup>42</sup> Эти порфирины по способности связывания не превосходят аналогичные тетраакс(децил)замещенные рецепторы (**19**, R = NHC<sub>10</sub>H<sub>21-n</sub>), что свидетельствует о преобладающем вкладе фрагментов мочевины в образование водородных связей с OH-группами углеводов.

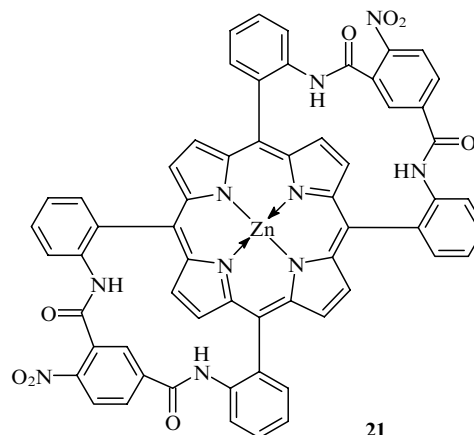
Хиральное производное рутениевого комплекса тетрафенилпорфина **20**, имеющего оптически активные группы по обе стороны порфириновой плоскости ( $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -изомер), проявляет свойство распознавать энантимеры эфиров аминокислот. Наибольшая энантиоселективность обнаружена для связывания рутениевым комплексом **20** метилового эфира валина, причем преимущественно связывается L-энантиомер (*ee* 66%).<sup>43, 44</sup>



**19:** M = 2H, Zn; R = L-ValOMe, L-ThrOMe, L-TrpOMe, NHC<sub>10</sub>H<sub>21-n</sub>;  
**20:** M = RuO<sub>2</sub>, Zn; R = C(OMe)(CF<sub>3</sub>)Ph.

Цинковый комплекс  $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -изомера порфирина **20** может эффективно распознавать *S*-антипод объемистого 1-(1-нафтил)этиламина с соотношением констант связывания  $K_S/K_R = 2.4$ .<sup>45</sup>

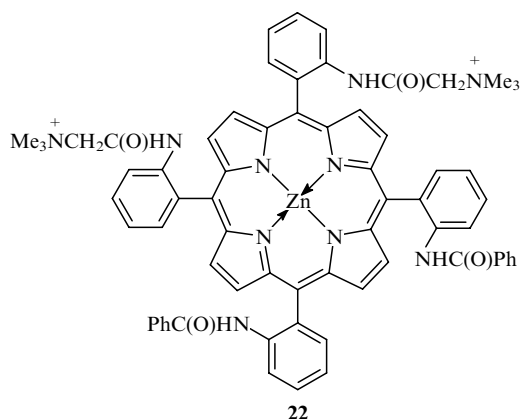
Стереоселективность связывания метилового эфира D-валина достигает  $K_D/K_L = 7.5$  при использовании «перетянутого» хирального металлопорфирина **21**. Предпочтительный супрамолекулярный комплекс стабилизируется за счет координации и образования водородной связи между карбонильной группой «гостя» и амидной группой в изофталальном фрагменте «хозяина».<sup>46</sup>



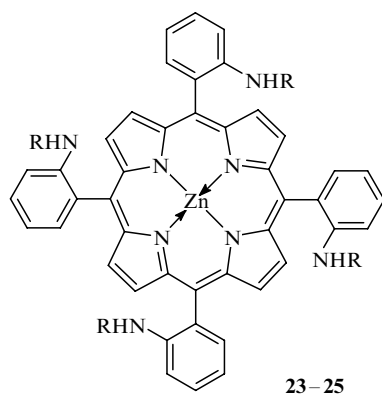
Термодинамический анализ процесса комплексообразования показал, что значительная доля конформационной свободы молекулы «гостя» теряется уже в ходе координации. Энтальпийный фактор, учитывающий образование водород-

ных связей, свидетельствует о стабилизации комплекса в целом.<sup>46</sup>

Два энантиомера хирального водорастворимого порфирина **22**, обладающего  $C_2$ -симметрией, также были использованы для энантиоселективного распознавания ряда аминокислот и дипептидов в щелочном водном растворе. Стереоселективность достигается за счет координации  $NH_2$ -группы атомом Zn, кулоновского притяжения между карбоксилат-анионом и катионной аммонийной группой, а также пространственных взаимодействий между боковым радикалом в молекуле аминокислоты и фенильной группой в составе *орто*-заместителя в молекуле порфирина.<sup>47</sup>

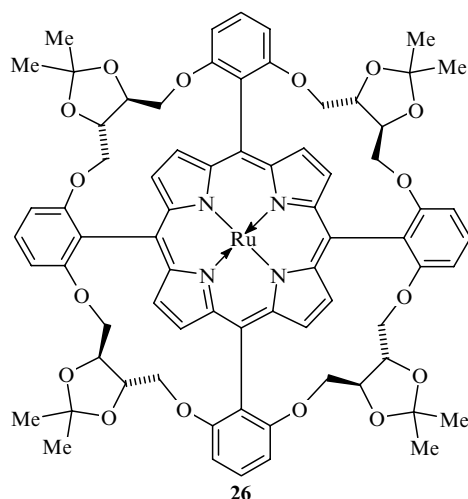


В работе<sup>48</sup> описан один из случаев наиболее эффективного распознавания эфиров аминокислот при использовании модифицированных аминокислотами порфиринов **23–25**. Так, энантиоселективность связывания метилового эфира D-фенилаланина достигает величины  $K_D/K_L = 21.54$  и экспоненциально зависит от температуры. Диастереомерные комплексы проявляют различные свойства КД. В частности, спектр КД порфирина **23**, слабо связанного с метиловым эфиром L-аланина, аналогичен спектру индивидуального порфирина **23** и представляет собой одиночный отрицательный эффект Коттона в области полосы Soret. С другой стороны, прочно связанный комплекс с метиловым эфиром D-аланина дает расщепленный сигнал, обусловленный экситонными взаимодействиями между порфирином и карбоксильной группой аминокислоты.

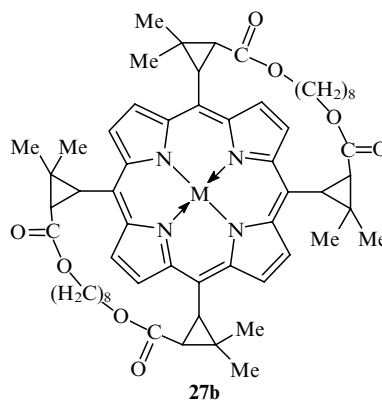
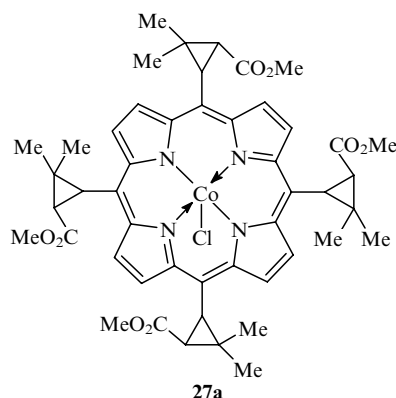


R = BocAla (**23**), BocPro (**24**), BzGln (**25**); Boc = Bu<sup>t</sup>OC(O).

Важность модели трехцентрового взаимодействия для хирального распознавания подтверждена низкой стереоселективностью (*ee* 15%) связывания рацемических изоцианидов Ru-комплексом порфирина **26**. Этот рецептор способен координировать лиганды, но не имеет дополнительных центров для образования водородных связей.<sup>49</sup>



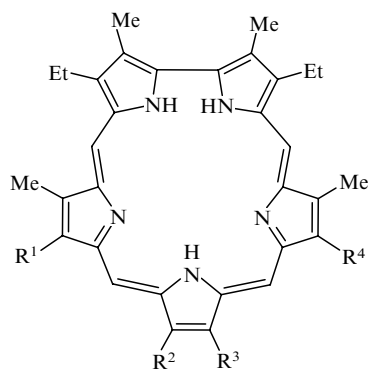
В работах<sup>50–54</sup> на примере комплекса хирального порфирина **27a** с кобальтом методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР  $^1H$  показано, что сочетание одного координационного взаимодействия и двух водородных связей обеспечивает эффективное энантиоселективное распознавание аминоспиртов и эфиров аминокислот. Более того, кобальтовый комплекс порфирина **27a** может быть использован для определения энантиомерного избытка в первичных аминах и азиридинах методом спектроскопии ЯМР  $^1H$ .<sup>53</sup> Для металлопорфиринов **27b** обнаружена зависимость конформации макроцикла от природы центрального иона металла, которая проявляется в превращении  $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -конформации в  $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -конформацию при замене Zn на Ni.<sup>54</sup>



M = Zn, Ni.

Различные хиральные аналоги порфиринов также применяются для связывания оптически активных соединений. Так, ласалоцид-сапфириновые конъюгаты **28–30** были использо-

ваны для переноса ароматических аминокислот из одной водной фазы в другую через органический слой.<sup>55</sup> Предложенный механизм процесса включает образование устойчивого супрамолекулярного ансамбля между молекулой «хозяина» и пвиттер-ионной формой аминокислоты за счет электростатического взаимодействия карбоксилат-аниона с протонированным сапфирином и образования водородных связей между группой  $\text{NH}_3^+$  аминокислоты и ионофорным фрагментом ласалоцида.

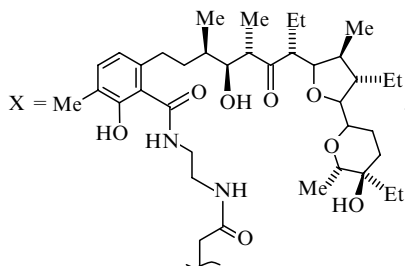


28–30

28:  $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{X}$ ;

29:  $\text{R}^1 = \text{X}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{PheOBu}^t$ ;

30:  $\text{R}^1 = \text{X}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{PheOH}$ ;

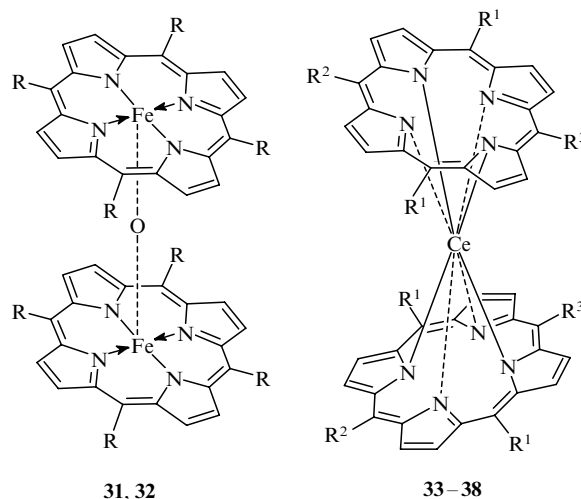


### III. Системы «хозяин–гость» на основе димерных и олигомерных порфиринов

Рассмотренные выше примеры систем «хозяин–гость» на основе мономерных порфиринов показывают широкие возможности их практического применения. Однако во многих случаях мономерный порфириновый рецептор не может эффективно функционировать без синергической поддержки еще одного или нескольких порфиринов. Это стимулирует создание новых хирогенных ансамблей «хозяин–гость» на основе димерных и олигомерных порфиринов. Такие системы классифицируют в зависимости от наличия хирального фрагмента в молекуле «хозяина», числа порфириновых макроциклов и типа связывающего их ковалентного мостика.

Сначала рассмотрим примеры ансамблей, состоящих из ахиральных или рацемических биспорфириновых молекул «хозяев» и оптически активных молекул «гостей». Ахиральная молекула биспорфирина должна обладать по меньшей мере двумя реакционными центрами и достаточно гибким ковалентным мостиком, чтобы иметь возможность принять стереоспецифическую трехмерную конформацию при взаимодействии с хиральной молекулой «гостя». В этом случае образуется супрамолекулярный ансамбль, обладающий хиральностью.

Двухъярусные биспорфирины **31–38**, соединенные по типу «центр к центру», были созданы для связывания различных молекул «гостя».<sup>56–61</sup>



31, 32

33–38

31:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2-3$ ; 32:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2-4$ ;

33:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = 4\text{-Py}$ ;

34:  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = 4\text{-Py}$ ;

35:  $\text{R}^1 = 3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = 4\text{-Py}$ ;

36:  $\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{—} \text{pyridine}^+ \text{—CH}_2 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—B(OCH}_2)_2 \text{—}$ ;

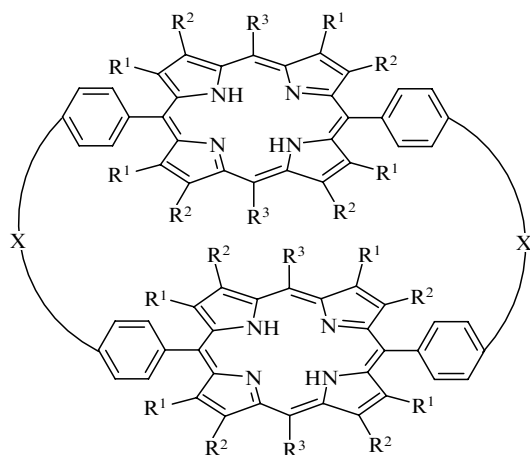
37:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^3 = \text{—} \text{pyridine}^+ \text{—CH}_2 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—B(OH)}_2 \text{—}$ ;

38:  $\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{—} \text{pyridine}^+ \text{—Me}$ .

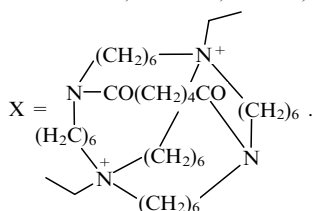
Механизм ассоциации включает взаимодействие бидентатного «гостя» с двумя комплексообразующими группами соседних порфиринов, что вызывает поворот порфириновых макроциклов вокруг центральной оси влево или вправо в зависимости от стереохимии молекулы «гостя». Этот асимметричный поворот макроциклов приводит к изменению межпорфиринового экситонного взаимодействия и появлению значительной оптической активности в области поглощения порфирина. Генерированная оптическая активность превосходно сохранялась в течение трех дней при  $0^\circ\text{C}$  и в течение года при  $-37^\circ\text{C}$ . Комплексообразование по типу «хозяин–гость» происходит с высокой степенью кооперативности, проявляя положительный аллостерический эффект; при этом характеристики сигнала КД сильно зависят от структуры молекулы «гостя»,<sup>56,57</sup> растворителя,<sup>61</sup> pH среды.<sup>60</sup>

Биспорфириновые системы **31, 32, 36** и **37**, содержащие остатки борной кислоты, были успешно применены для распознавания углеводов, димеры с пиридинными заместителями **33–35** — для связывания хиральных дикарбоновых кислот, катионный биспорфирин **38** — для взаимодействия с дианионами. Биспорфириновый рецептор **35** обладает свойством запоминания хиральности. Интересно отметить, что для биспорфирина **36** в случае взаимодействия с олигомерами глюкозы в качестве «гостя» установлен эффект изменения знака оптической активности комплекса в зависимости от числа моносахаридных звеньев.<sup>59</sup>

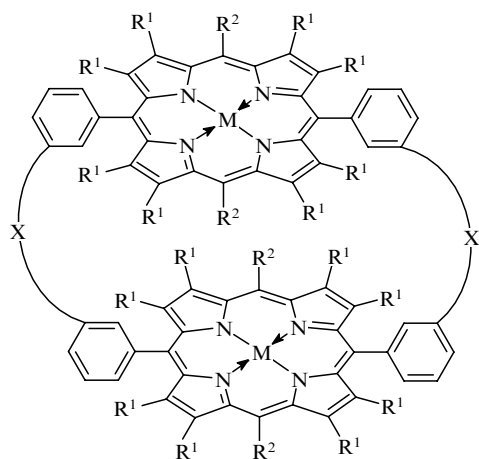
Биспорфирины типа «лицом к лицу» **39** и **40**, соединенные за счет ковалентных криптандсодержащих мостиков в диаметрально противоположных положениях макроциклов, способны эффективно связывать трисахариды в воде преимущественно по типу инкапсулирования.<sup>62</sup> Наблюдаемая при этом очень слабая индукция КД в области полосы Sore является следствием неспособности биспорфиринов изменять конформацию в зависимости от стереохимии молекул «гостя» из-за структурной жесткости связывающих мостиков.



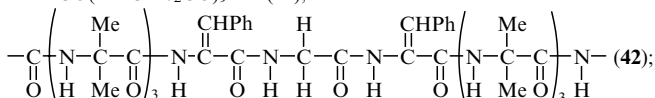
39, 40

39:  $R^1 = R^2 = H$ ,  $R^3 = C_6H_4Me-4$ ;40:  $R^1 = Me$ ,  $R^2 = Pr^n$ ,  $R^3 = H$ ;

Димеры **41** и **42** с гибкими ковалентными мостиками показали хорошее структурное соответствие бидентатным пиридилзамещенным хиральным пептидам подходящей длины. Это приводит к образованию устойчивых комплексов включения состава 1:1 с константами ассоциации порядка  $2.3 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Обнаружено, что спиралевидная структура молекулы «гостя» играет ключевую роль в передаче информации о хиральности, индуцируя сильное экситонное взаимодействие в области полосы Соре.<sup>63</sup>



41–43

 $M = Zn$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = 2,4,6\text{-Me}_3C_6H_2$ ; $X = CO(NHMe_2CO)_9NH$  (**41**), $M = 2H$ ,  $R^1 = Me$ ,  $R^2 = 2,6\text{-(MeO)}_2C_6H_3$ , $X = 4\text{-OCH}_2C_6H_4CH_2O\text{-}4$  (**43**).

Биспорфирин **43** с более короткими *para*-ксилиленовыми мостиками был использован для комплексообразования с  $\alpha$ -гидроксифенилуксусной кислотой. При этом наблюдается существенное (более чем в 7 раз) усиление интенсивности сигнала КД ( $A = 260 \text{ см}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) по сравнению с соответствующим комплексом на основе мономерного порфирина. Данный эффект является следствием появления хиральности, обусловленной вынужденным изменением взаиморасположения двух порфириновых колец при образовании спиралевидного ансамбля. Увеличение концентрации молекулы «гостя» приводит к сложным изменениям сигналов в спектрах КД, которые отражают многостадийность процесса комплексообразования. Эти системы представляют интерес как потенциальные сенсоры хиральности при изучении стереохимии взаимодействующих молекул «гостя».<sup>64</sup>

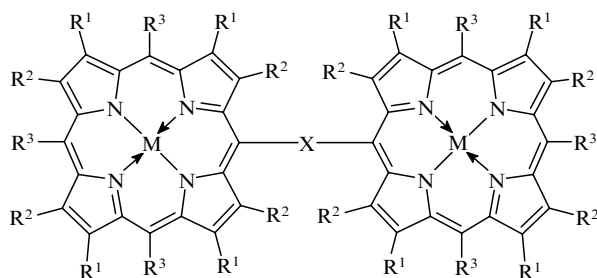
Другой структурный тип биспорфиринов основан на соединении двух хромофоров с помощью одного ковалентного мостика. Взаимное расположение порфириновых макроциклов в этом случае становится менее предсказуемым из-за уменьшения жесткости системы. Комплексообразование с бидентатной молекулой «гостя» может способствовать приближению двух порфириновых фрагментов друг к другу и закреплению их в ориентации «лицом к лицу».

Примером таких систем являются лантанидсодержащие биспорфирины **44** и **45**, соединенные эфирными мостиками различной длины. Эти димеры были получены в качестве потенциальных молекул-«хозяев» для связывания полиионов цистина.<sup>65</sup> Селективность распознавания определяется в значительной мере размерами оптически активных молекул «гостя». Так, иттербиевый комплекс биспорфирина **44** с коротким мостиком эффективно экстрагирует цистин из водного раствора в органическую фазу, в то время как цистатионин, гомоцистин и метионин экстрагируются слабо. Напротив, биспорфирин **45** предпочтительно извлекает более длинный гомоцистин. Образование комплексов типа «пинцет» состава 1:1 приводит к появлению сложного сигнала в спектре КД в области полосы Соре, интенсивность которого значительно увеличена по сравнению с соответствующим сигналом для комплекса с мономером.

В работе<sup>66</sup> сообщается о высокой селективности связывания хиральных диаминов биспорфиринами **46** и **47** с жесткими мостиками. Соответствие расстояния между атомами Zn в порфириновых макроциклах длине цепи, соединяющей две  $NH_2$ -группы в молекуле «гостя», является важным условием для эффективного комплексообразования. Наибольшее значение константы ассоциации  $K_a = 2.4 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  получено для пары димер **47** – этиловый эфир цистина. Индуцированный сигнал КД сильно зависит от объема периферийных заместителей в порфириновых макроциклах и температуры. К примеру, величина молярной амплитуды  $A$  увеличивается в 1.5 раза при понижении температуры до  $-45^\circ\text{C}$ .

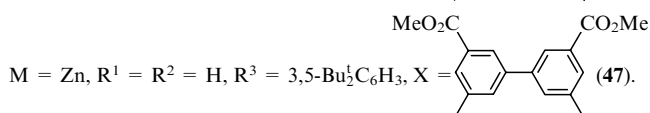
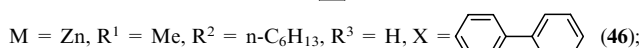
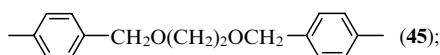
Введение в молекулу «хозяина» связывающего звена типа краун-эфира значительно повышает возможность контроля конформации биспорфирина за счет специфического комплексообразования краун-эфирного фрагмента с ионами щелочных металлов.<sup>67–69</sup> Так, при добавлении ионов  $Na^+$  к системе биспорфирин **48** – *транс*-1,2-диаминоциклогексан происходит почти двукратное увеличение константы связывания вследствие изменения геометрии биспорфирина. Это сопровождается значительным возрастанием величины  $A$  индуцированного сигнала КД.<sup>67</sup>

Аналогичный эффект обнаружен при взаимодействии биспорфирина **49** с *N*-алкилзамещенным 1,2-диаминоциклогексаном.<sup>68</sup> Однако в данном случае для образования комплекса с большей краун-эфирной полостью требуется ион  $K^+$  большего размера. Биспорфирин **49** обладает способностью распознавать хиральность камфоратов и манделатов калия.



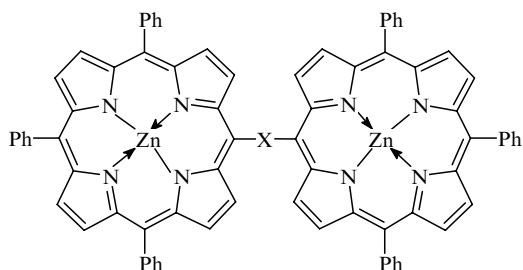
44–47

$M = \text{Yb}(\text{acac}), \text{Gd}(\text{acac}); R^1 = R^2 = \text{H}; R^3 = \text{Ph};$

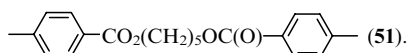
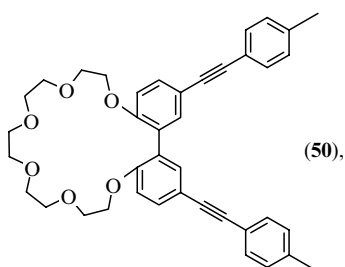
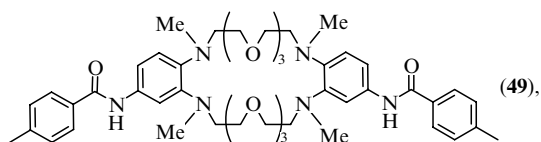
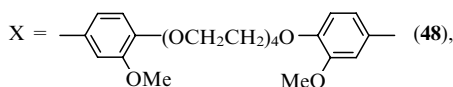


Хиральность порфирина **50** в конформации «пинцет», индуцированная взаимодействием с оптически активным диамином, эффективно сохраняется при замене лиганда на ахиральный в присутствии ионов  $\text{Ba}^{2+}$ . Авторы работы<sup>69</sup> отмечают, что через сутки наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности сигнала КД в данной системе.

Рассмотренные системы типа «пинцет» проявляют довольно высокую оптическую активность вследствие асим-



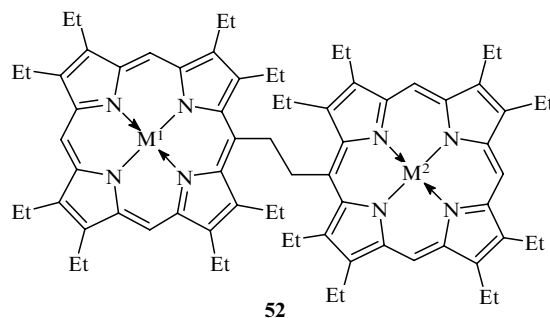
48–51



метричного пространственного расположения двух порфириновых хромофоров. Однако детального объяснения электронных и структурных факторов, контролирующих данное явление, до настоящего времени не было представлено. Одна из первых попыток решения этого вопроса была предпринята в работах<sup>70–80</sup> с использованием гибкого биспорфирина **51**, который способен принимать конформацию «пинцет» при комплексообразовании с бидентатными лигандами.

Установлено,<sup>70–80</sup> что возникновение оптической активности при образовании супрамолекулярной системы основано на распознавании размеров заместителей при асимметрическом атоме углерода молекулы «гостя» за счет принятия биспорфирином пространственно наименее затрудненной конформации. Следует учитывать и такие факторы, как образование водородных связей, присутствие гетероатомов, природу растворителя и др., которые могут влиять на геометрию ансамбля. Экситонные взаимодействия между двумя асимметрично расположенными тетрапиррольными фрагментами в биспорфирине **51** индуцируют сигнал в спектре КД, знак которого может быть использован для определения абсолютной конфигурации различных бидентатных молекул «гостей». В тех случаях, когда наблюдалось противоречие между предсказанной и полученной экспериментально хиральностью, для конформационного анализа были проведены расчеты методом молекулярной механики. В работах<sup>70–80</sup> также приведены некоторые зависимости индуцированного сигнала КД от природы молекулы «гостя», растворителя и температуры.

С целью детального исследования механизма индуцирования оптической активности супрамолекулярных систем на основе биспорфиринов в работах<sup>8,81–95</sup> изучено комплексообразование с участием биспорфиринов **52**, в которых тетрапиррольные фрагменты соединены  $\text{C}_2$ -мостиком.



52

$M^1 = M^2 = \text{Zn}, \text{Mg}; M^1 = \text{Zn}, M^2 = 2\text{H}.$

В отличие от рассмотренных выше биспорфириновых систем эта молекула «хозяина» обладает способностью распознавать хиральность не только бидентатных, но и монодентатных молекул «гостей». Это является следствием ограничения числа конформаций, которые может принимать биспорфирин, за счет наличия короткого ковалентного мостика. Как показывает анализ спектров поглощения, КД и ЯМР  $^1\text{H}$ , биспорфирин **52** взаимодействует с первичными аминами по кооперативному механизму с образованием устойчивых комплексов «хозяин–гость» состава 1 : 2, в которых биспорфирин находится в *анти*-конформации. Свободная энергия Гиббса процесса комплексообразования принимает значения от  $-6.7$  до  $-8.4$  ккал  $\cdot$  моль $^{-1}$ . Специфический механизм индуцирования оптической активности биспорфирина **52** при комплексообразовании с хиральными монодентатными молекулами «гостя» основан на различии в силе отталкивания между двумя наиболее объемистыми заместителями при асимметрическом центре лиганда и этильными группами соседнего порфиринового фрагмента. Взаимное отталкивание этих групп заставляет тетрапир-

рольные макроциклы отодвигаться друг от друга и поворачиваться в определенном направлении, что приводит к появлению довольно интенсивного сигнала экситонного взаимодействия в спектре КД в области полосы Соре. Корреляция между знаком сигнала и индуцированной спиральностью системы позволяет определять абсолютную конфигурацию монодентатных молекул «гостей».

Авторами работ<sup>81–95</sup> проведено детальное исследование влияния различных факторов на процесс индуцирования хиральности. Например, было показано,<sup>81,82,84</sup> что величина молярной амплитуды  $A$  в спектрах КД линейно зависит от размера наибольшего заместителя при асимметрическом центре для гомологичных лигандов. Решающая роль растворителя как активной части супрамолекулярной системы была определена<sup>89,90</sup> из анализа взаимодействий раствор–хиральный растворитель в приграничных областях, где различие между процессами комплексообразования с участием конкурирующих хиральных лигандов мало, и место «гостя» может быть занято молекулой растворителя. Другим важным фактором контроля хирогенных процессов является температура. Согласно данным работ<sup>85–87</sup>, понижение температуры, приводящее к уменьшению подвижности системы, сопровождается значительным ростом величины  $A$ . В этом случае становится возможным индуцирование хиральности за счет связывания оптически активных спиртов, хотя, как известно, они обладают низким сродством к цинковым комплексам порфиринов. Способность хиральных спиртов генерировать оптическую активность существенно повышается при замене центрального иона  $Zn^{2+}$  в порфириновом макроцикле на ион  $Mg^{2+}$  (см.<sup>88</sup>). В работе<sup>95</sup> отмечается важность фазового перехода как еще одного фактора контроля оптической активности в комплексах биспорфирина **52** с монодентатными аминами. Наличие в системе фазового перехода вызывает значительное увеличение фактора анизотропии (в 1.6–9 раз) и твердофазное «переключение» хиральности вследствие образования межмолекулярных агрегатов противоположной спиральности.

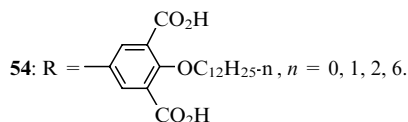
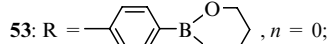
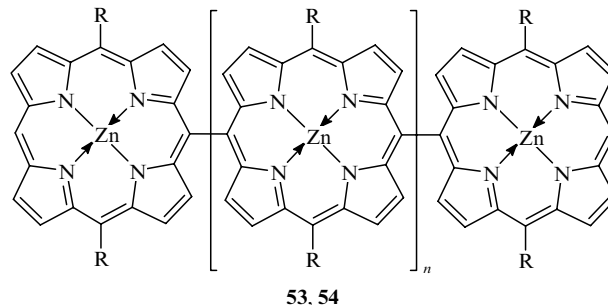
Взаимодействие биспорфирина **52** с бидентатными молекулами «гостей» приводит к образованию чрезвычайно устойчивых комплексов типа «пинцет» состава 1:1 с константами связывания, достигающими  $10^7$  л·моль<sup>-1</sup>. Дальнейшее увеличение концентрации бидентатного «гостя» в большинстве случаев смещает равновесие в сторону формирования супрамолекулярных комплексов «хозяин–гость» состава 1:2, в которых биспорфирин принимает *анти*-конформацию.<sup>91–94</sup> В случае использования в качестве «гостя» энантиомерного 1,2-дифенилэтилендиамина был обнаружен интересный эффект «переключения» хиральности, который контролируется исключительно стехиометрией супрамолекулярной системы и является результатом противоположного взаимного пространственного расположения ее компонентов в комплексах состава 1:1 и 1:2.

Более детальное объяснение индуцированной оптической активности в супрамолекулярных системах на основе биспорфиринов было получено при использовании в качестве «гостя» хирального 1,2-диаминоциклогексана. На основе кристаллографических данных о структуре комплекса биспорфирина **52**–(R,R)-1,2-диаминоциклогексан и механизма осцилляторного взаимодействия Кахн–Кирквуда наблюдаемый в спектре КД интенсивный отрицательно-положительный сигнал ( $A = -590$  см<sup>-1</sup>·л·моль<sup>-1</sup>) был объяснен как комбинация двух  $V_{||}-V_{||}$  и  $V_{\perp}-V_{\perp}$  электронных гомовзаимодействий, которые ориентированы против часовой стрелки, в то время как вклад соответствующих  $V_{||}-V_{\perp}$  гетеровзаимодействий является незначительным.<sup>94</sup> Таким образом, высокая чувствительность и способность распознавать оптическую активность различных типов молекул «гостей» наряду с детальным пониманием механизма про-

цесса комплексообразования позволяют рекомендовать биспорфирин **52** для использования в качестве универсального сенсора хиральности.

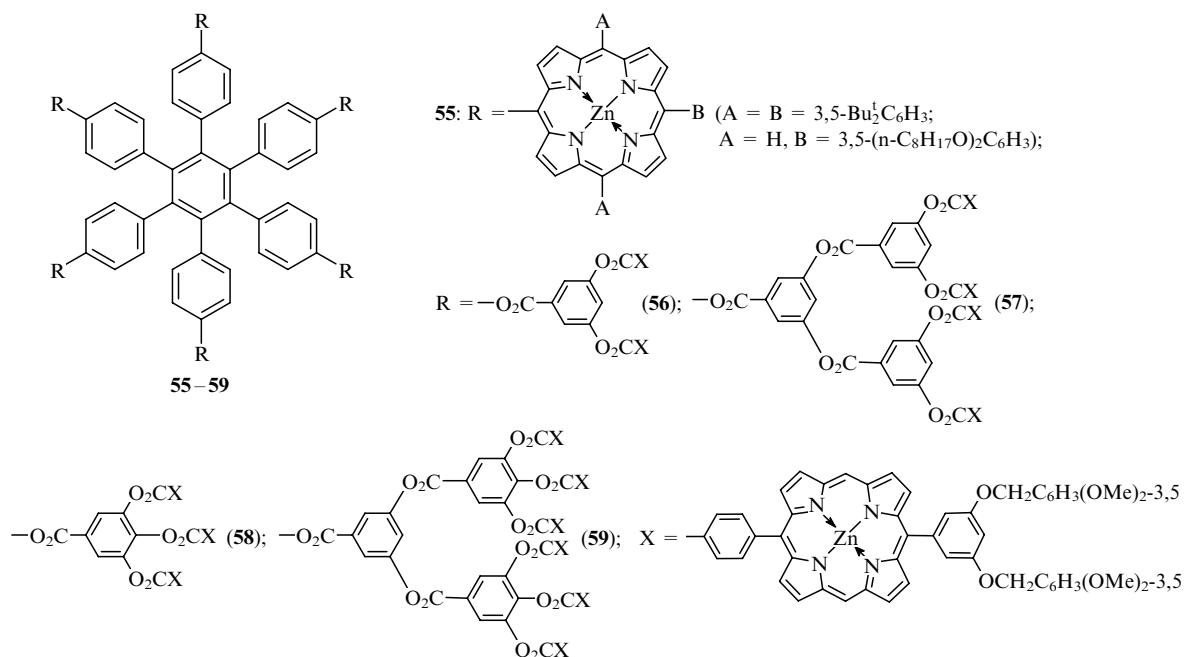
Биспорфирин **53** с жестко связанными макроциклами был предложен для селективного связывания олигосахаридов, которое протекает по кооперативному механизму.<sup>60,96</sup> Фиксированное расстояние между порфириновыми фрагментами хорошо соответствует размеру мальтотетраозы, что приводит к образованию устойчивого комплекса «хозяин–гость» состава 1:2. Это сопровождается появлением в спектре КД в области полосы Соре сложного хироптического отклика, состоящего из трех неэквивалентных и асимметричных эффектов Коттона, который, вероятно, является результатом наложения двух или более сигналов КД.

Увеличение числа порфириновых макроциклов в *мезо*,*мезо*-соединенных олигомерах **54** приводит к значительному возрастанию эффекта индуцированной хиральности.<sup>97</sup> Эти олигомеры формируют спиральевидные структуры в присутствии тетрагидропиримидинона за счет образования водородных связей между карбоксильными группами в *мезо*-арильных заместителях порфирина и атомами азота в молекулах мочевины. Направление закручивания спирали можно контролировать посредством комплексообразования с хиральным диаминопроизводным 1,1'-бинафтила, которое приводит к появлению индуцированного КД. Интенсивность сигнала в спектре КД возрастает с увеличением числа порфириновых звеньев от 2 до 8. Интересный эффект запоминания хиральности зафиксирован для октапорфирина **54** ( $n = 6$ ). При добавлении к спирали, образованной октапорфирином с оптически активным «гостем», противоположного энантиомера знак индуцированной хиральности хотя и уменьшается, но эффект не исчезает полностью.



Другой тип мультипорфириновых систем исследован в работах<sup>98,99</sup>. Обнаружено, что гексамеры **55** показывают интенсивный сигнал КД в области полосы Соре в присутствии энантиомерно чистых 1-(1-нафтил)этиламина, в то время как взаимодействие с другими хиральными аминами приводит к появлению слабых эффектов Коттона.

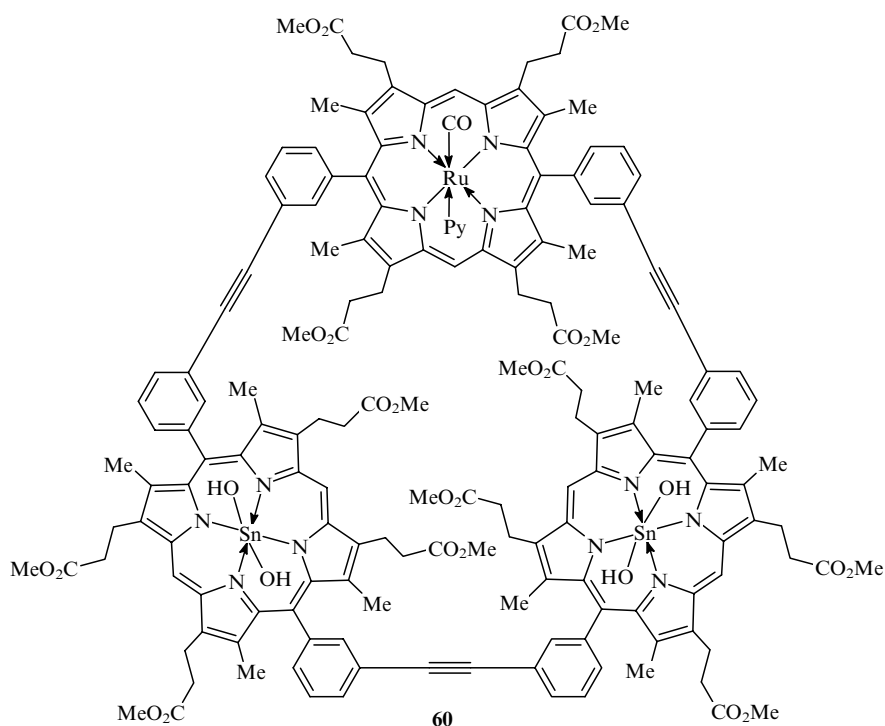
Высокая стереоселективность была обнаружена для серии дендримерных порфиринов **56–59** при комплексообразовании с бидентатными хиральными молекулами «гостей». Индуцированный сигнал КД сильно зависит от числа порфириновых фрагментов, при этом максимальная величина  $A = 2693$  см<sup>-1</sup>·л·моль<sup>-1</sup> наблюдается для комплексов дендримера **57**. Однако следует отметить, что этот эффект в настоящее время детально не исследован.



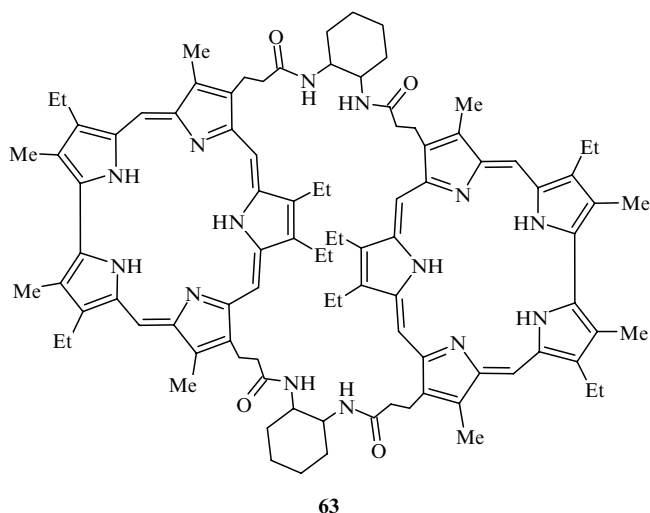
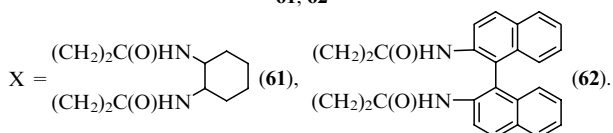
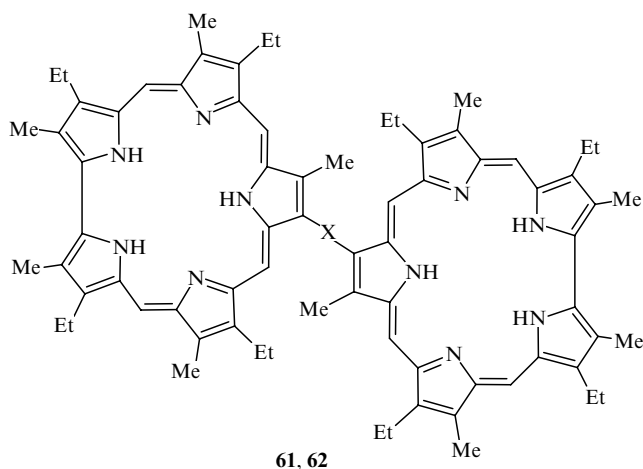
В работе<sup>100</sup> предпринята попытка создания супрамолекулярной системы для хирального распознавания и энантио-селективного катализа на основе гетерометаллического тримера **60**. На первом этапе различные оптически активные карбоновые кислоты связываются с оловосодержащими порфириновыми фрагментами в тримере **60** по типу гексакоординации с образованием ансамбля «хозяин–гость» состава 1 : 4, обладающего хиральной полостью. Однако дальнейшие попытки использовать полученный ансамбль для разделения рацемической смеси хиральных замещенных пиридинов и каталитического асимметрического эпоксицирования были безуспешными, по-видимому, из-за потери жесткости хиральной полости.

Широкое применение могут получить системы «хозяин – гость», в которых обе составные части обладают оптической активностью. Так, серия хиральных сапфириновых димеров **61–63** была использована для распознавания дикарбоксилат-анионов за счет комбинации кулоновского притяжения и образования водородных связей.<sup>101</sup> Димеры **61** и **62** образуют стабильные комплексы с *N*-бензилоксикарбониласпарагиновой и *N*-бензилоксикарбонилглутаминовой кислотами с константами ассоциации  $K_a \sim 10^4\text{--}10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ , причем глутаминовая кислота связывается предпочтительней.

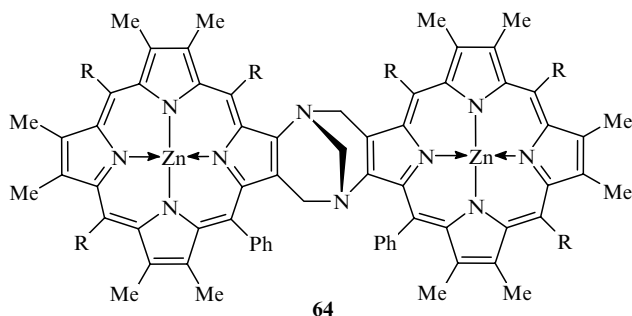
Несмотря на низкое сродство циклического димера **63** к рассматриваемым молекулам «гостя», он также демонстрирует способность хирального распознавания. По-видимому,



это происходит вследствие хорошего структурного соответствия между молекулами «хозяина» и «гостя», которое достигается в результате жесткой фиксации сапфириновых фрагментов двумя ковалентными мостиками. Детальный механизм распознавания требует дополнительного изучения.

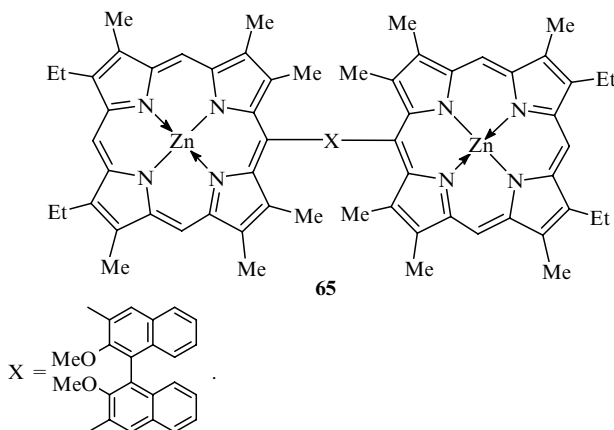


Биспорфирин **64** с пространственно зафиксированными макроциклами был использован для энантиоселективного связывания эфиров гистидина и лизина (*ee* 80–86 и 48% соответственно). Комплексообразование осуществляется посредством двухцентрового взаимодействия между двумя атомами азота в молекуле «гостя» и двумя ионами цинка в молекуле «хозяина» с образованием структуры типа «пинцет».<sup>102</sup>

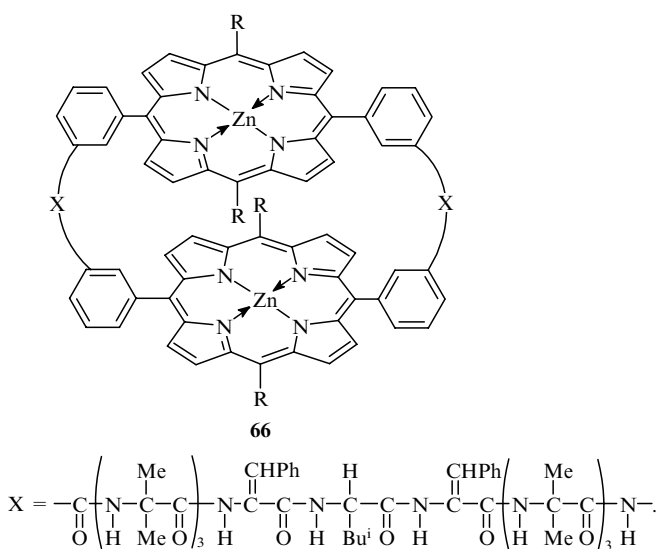


$R = 3,5\text{-Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$ .

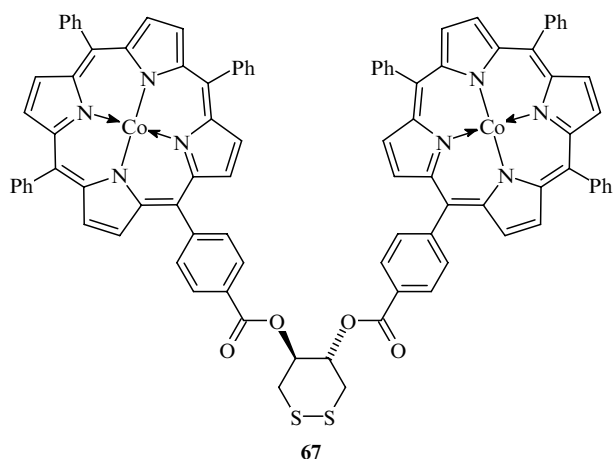
В работе<sup>66</sup> для хирального распознавания производных аминокислот был применен биспорфирин **65**, жестко связанный 1,1'-бинафтильным фрагментом. Эта молекула «хозяина» проявляет чрезвычайно высокое сродство к производным лизина, образуя комплексы типа «пинцет». Стереоселективность связывания обусловлена пространственным отталкиванием между двумя метоксигруппами в составе соединяющего биспорфирин **65** мостика и амидной группой производного аминокислоты в менее предпочтительном диастереомерном комплексе.



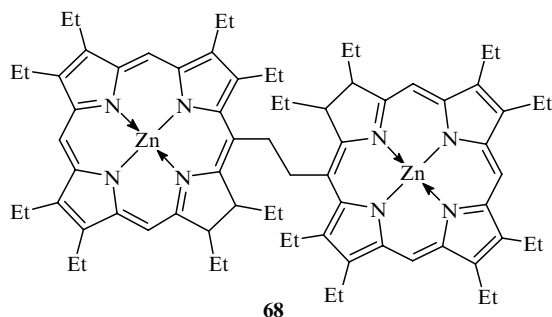
Хиральный димерный порфирин **66** был использован для стереоселективного разделения (*ee* 80%) бидентатных лигандов различной длины. Молекулы «гостей» содержат оптически активный остаток лейцина и два концевых пиридиновых фрагмента, обеспечивающих двухцентровое связывание.<sup>103</sup> При образовании предпочтительного комплекса типа «пинцет» происходит существенное усиление интенсивности сигнала КД в области полосы Soret. Наблюдаемый эффект обусловлен стабилизацией скрученной конформации молекулы «хозяина» вследствие связывания со спиралевидной молекулой «гостя».



Противоположная тенденция описана в работе<sup>104</sup>: в присутствии лимонена интенсивность отрицательного одиночного сигнала в спектре КД биспорфирина **67** существенно уменьшается, и наблюдается гипсохромный сдвиг, величина которого зависит от конфигурации связанного энантиомера.



Аналогичное уменьшение интенсивности сигнала в спектре КД обнаружено при взаимодействии хирального бисхлорина **68** с оптически активными лигандами.



Этот эффект также обусловлен индуцированными конформационными изменениями молекулы «хозяина». Хироптические отклики комплексов с антиподами существенно отличаются, что делает возможным применять бисхлорин **68** для хирального распознавания.<sup>105</sup>

\* \* \*

Представленный в данном обзоре литературный материал свидетельствует о том, что оптически активные супрамолекулярные системы на основе порфиринов и их производных представляют несомненный интерес как для установления абсолютной конфигурации органических молекул различной природы, так и для фундаментального изучения явления передачи оптической активности. Последние достижения в данной области создают предпосылки для развития новых молекулярных технологий, таких как хиральная нанотехнология, создание «интеллектуальных» молекулярных устройств для запоминания хиральности и сенсоров оптической активности.

## Литература

1. D.Voet, J.D.Voet. *Biochemistry*. Wiley, New York, 1995
2. J.W.Steed, J.L.Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Wiley, New York, 2000
3. J.Kyte. *Structure in Protein Chemistry*. Garland Publ. Inc., New York; London, 1995
4. M.-C.Hsu, R.W.Woody. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3515 (1971)
5. G.Blauer, N.Sreerama, R.W.Woody. *Biochemistry*, **32**, 6674 (1993)
6. S.C.Björling, R.A.Goldbeck, S.J.Paquette, S.J.Milder, D.S.Kliger. *Biochemistry*, **35**, 8619 (1996)
7. A.Boffi, J.B.Wittenberg, E.Chiancone. *FEBS Lett.*, **411**, 335 (1997)

8. V.V.Borovkov, G.A.Hembury, Y.Inoue. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 449 (2004)
9. H.Ogoshi, T.Mizutani. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **54**, 906 (1996)
10. H.Ogoshi, T.Mizutani. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 81 (1998)
11. H.Ogoshi, T.Mizutani. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **3**, 736 (1999)
12. H.Ogoshi, T.Mizutani, Y.Kuroda. In *The Porphyrin Handbook*. Vol. 6. (Eds K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard). Academic Press, New York; London, 2000. P. 279
13. J.-C.Marchon, R.Ramasseul. In *The Porphyrin Handbook*. Vol. 11. (Eds K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard). Academic Press, New York; London, 2000. P. 75
14. X.Huang, K.Nakanishi, N.Berova. *Chirality*, **12**, 237 (2000)
15. T.D.James, K.R.A.S.Sandanayake, S.Shinkai. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1911 (1996)
16. A.Robertson, S.Shinkai. *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 157 (2000)
17. S.Shinkai, M.Ikeda, A.Sugasaki, M.Takeuchi. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 494 (2001)
18. S.Shinkai, M.Takeuchi. *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 1250 (2004)
19. J.H.Hartley, T.D.James, C.J.Ward. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3155 (2000)
20. H.Tsukube, S.Shinoda. *Enantiomer*, **5**, 13 (2000)
21. H.Tsukube, S.Shinoda, H.Tamiaki. *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 227 (2002)
22. H.Tsukube, S.Shinoda. *Chem. Rev.*, **102**, 2389 (2002)
23. G.Simonneaux, P.L.Maux. *Coord. Chem. Rev.*, **228**, 43 (2002)
24. M.G.Finn. *Chirality*, **14**, 534 (2002)
25. S.Allenmark. *Chirality*, **15**, 409 (2003)
26. H.C.Aspinall. *Chem. Rev.*, **102**, 1807 (2002)
27. M.C.Feeters, A.E.Rowan, R.J.M.Nolte. *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 375 (2000)
28. Y.Furusho, T.Kimura, Y.Mizuno, T.Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5267 (1997)
29. Y.Mizuno, T.Aida, K.Yamaguchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5278 (2000)
30. H.Kijima, M.Takeuchi, S.Shinkai. *Chem. Lett.*, 781 (1998)
31. T.Mizutani, T.Murakami, N.Matsumi, T.Kurahashi, H.Ogoshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1995)
32. A.Synysya, V.Kral, K.Volka, J.Copikova, J.L.Sessler. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1876 (2000)
33. G.R.Deviprasad, F.D'Souza. *Chem. Commun.*, 1915 (2000)
34. T.Mizutani, T.Murakami, T.Kurahashi, H.Ogoshi. *J. Org. Chem.*, **61**, 539 (1996)
35. T.Mizutani, K.Wada, S.Kitagawa. *J. Org. Chem.*, **65**, 6097 (2000)
36. H.Tamiaki, N.Matsumoto, S.Unno, S.Shinoda, H.Tsukube. *Inorg. Chim. Acta*, **300–302**, 243 (2000)
37. H.Tsukube, M.Wada, S.Shinoda, H.Tamiaki. *Chem. Commun.*, 1007 (1999)
38. M.A.Awawdeh, J.A.Legako, H.J.Harmon. *Sens. Actuators B*, **91**, 227 (2003)
39. C.M.Muzzi, C.J.Medforth, K.M.Smith, S.-L.Jia, J.A.Shelnutt. *Chem. Commun.*, 131 (2000)
40. J.P.Collman, Z.Wang, C.Linde, L.Fu, L.Dang, J.I.Brauman. *Chem. Commun.*, 1783 (1999)
41. V.F.Slagt, M.Röder, P.C.J.Kamer, P.W.N.M.van Leeuwen, J.N.H.Reek. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4056 (2004)
42. K.Ladomenou, R.P.Bonar-Law. *Chem. Commun.*, 2108 (2002)
43. C.Morice, P.Le Maux, G.Simonneaux. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6701 (1996)
44. C.Morice, P.L.Maux, G.Simonneaux, L.Toupet. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4165 (1998)
45. M.Inamo, I.Yoneda. *Inorg. Chem. Commun.*, **2**, 331 (1999)
46. Y.Kuroda, Y.Kato, T.Higashioji, J.-Y.Hasegawa, S.Kawanami, M.Takahashi, N.Shiraishi, K.Tanabe, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10950 (1995)
47. H.Imai, H.Munakata, Y.Uemori, N.Sakura. *Inorg. Chem.*, **43**, 1211 (2004)
48. C.Z.Wang, Z.A.Zhu, Y.Li, Y.T.Chen, X.Wen, F.M.Miao, W.L.Chan, A.S.C.Chan. *New J. Chem.*, **25**, 801 (2001)
49. E.Galardon, M.Lukas, P.Le Maux, G.Simonneaux. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 2753 (1999)

50. S.Wolowiec, L.Latos-Grazynski, M.Mazzanti, J.-C.Marchon. *Inorg. Chem.*, **36**, 5761 (1997)
51. J.-P.Simonato, J.Pécaut, J.-C.Marchon. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7363 (1998)
52. M.Claeys-Bruno, D.Toronto, J.Pécaut, M.Bardet, J.-C.Marchon. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11067 (2001)
53. J.-P.Simonato, S.Chappellet, J.Pécaut, P.Baret, J.-C.Marchon. *New J. Chem.*, **25**, 714 (2001)
54. S.Gazeau, J.Pécaut, J.-C.Marchon. *Chem. Commun.*, 1644 (2001)
55. J.L.Sessler, A.Andrievsky. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 159 (1998)
56. M.Takeuchi, T.Imada, S.Shinkai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1117 (1998)
57. M.Takeuchi, T.Imada, S.Shinkai. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2096 (1998)
58. A.Sugasaki, M.Ikeda, M.Takeuchi, A.Robertson, S.Shinkai. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3259 (1999)
59. A.Sugasaki, M.Ikeda, M.Takeuchi, S.Shinkai. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 3839 (2000)
60. A.Sugasaki, K.Sugiyasu, M.Ikeda, M.Takeuchi, S.Shinkai. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10239 (2001)
61. M.Yamamoto, A.Sugasaki, M.Ikeda, M.Takeuchi, K.Frimat, T.D.James, S.Shinkai. *Chem. Lett.*, 520 (2001)
62. V.Kral, O.Rusin, F.P.Schmidtchen. *Org. Lett.*, **3**, 873 (2001)
63. Y.-M.Guo, H.Oike, T.Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 716 (2004)
64. Y.Mizuno, T.Aida. *Chem. Commun.*, 20 (2003)
65. H.Tsukube, N.Tameshige, S.Shinoda, S.Unno, H.Tamiaki. *Chem. Commun.*, 2574 (2002)
66. T.Hayashi, T.Aya, M.Nonoguchi, T.Mizutani, Y.Hisaeda, S.Kitagawa, H.Ogoshi. *Tetrahedron*, **58**, 2803 (2002)
67. D.Monti, L.L.Monica, A.Scipioni, G.Mancini. *New J. Chem.*, **25**, 780 (2001)
68. Y.Kubo, Y.Ishii, T.Yoshizawa, S.Tokita. *Chem. Commun.*, 1394 (2004)
69. Y.Kubo, T.Ohno, J.-I.Yamanaka, S.Tokita, T.Iida, Y.Ishimaru. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12700 (2001)
70. X.Huang, B.H.Rickman, B.Borhan, N.Berova, K.Nakanishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6185 (1998)
71. X.Huang, B.Borhan, B.H.Rickman, K.Nakanishi, N.Berova. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 216 (2000)
72. T.Kurtan, N.Nesnas, Y.-Q.Li, X.Huang, K.Nakanishi, N.Berova. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5962 (2001)
73. T.Kurtan, N.Nesnas, F.E.Koehn, Y.-Q.Li, K.Nakanishi, N.Berova. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5974 (2001)
74. Q.Yang, C.Olmsted, B.Borhan. *Org. Lett.*, **4**, 3423 (2002)
75. G.Proni, G.Pescitelli, X.Huang, N.Q.Quraishi, K.Nakanishi, N.Berova. *Chem. Commun.*, 1590 (2002)
76. X.Huang, N.Fujioka, G.Pescitelli, F.E.Koehn, R.T.Williamson, K.Nakanishi, N.Berova. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10320 (2002)
77. G.Proni, G.Pescitelli, X.Huang, K.Nakanishi, N.Berova. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12914 (2003)
78. H.Ishii, Y.Chen, R.A.Miller, S.Karady, K.Nakanishi, N.Berova. *Chirality*, **17**, 305 (2005)
79. A.Solladié-Cavallo, C.Marsol, G.Pescitelli, L.D.Bari, P.Salvadori, X.Huang, N.Fujioka, N.Berova, X.Cao, T.B.Freedman, R.Nafié. *Eur. J. Org. Chem.*, 1788 (2002)
80. H.Ishii, S.Krane, Y.Itagaki, N.Berova, K.Nakanishi, P.J.Weldon. *J. Nat. Prod.*, **67**, 1426 (2004)
81. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, Y.Inoue. *Org. Lett.*, **2**, 1565 (2000)
82. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, Y.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2979 (2001)
83. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, Y.Inoue. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9213 (2000)
84. V.V.Borovkov, N.Yamamoto, J.M.Lintuluoto, T.Tanaka, Y.Inoue. *Chirality*, **13**, 329 (2001)
85. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, H.Sugeta, M.Fujiki, R.Arakawa, Y.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2993 (2002)
86. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, M.Fujiki, Y.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4403 (2000)
87. V.V.Borovkov, G.A.Hembury, Y.Inoue. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 337 (2003)
88. J.M.Lintuluoto, V.V.Borovkov, Y.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13676 (2002)
89. V.V.Borovkov, G.A.Hembury, N.Yamamoto, Y.Inoue. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8677 (2003)
90. V.V.Borovkov, G.A.Hembury, Y.Inoue. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5310 (2003)
91. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, Y.Inoue. *Org. Lett.*, **4**, 169 (2002)
92. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, M.Sugiura, Y.Inoue, R.Kuroda. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11282 (2002)
93. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, G.A.Hembury, M.Sugiura, R.Arakawa, Y.Inoue. *J. Org. Chem.*, **68**, 7176 (2003)
94. V.V.Borovkov, I.Fujii, A.Muranaka, G.A.Hembury, T.Tanaka, A.Ceulemans, N.Kobayashi, Y.Inoue. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5481 (2004)
95. V.V.Borovkov, T.Harada, Y.Inoue, R.Kuroda. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1378 (2002)
96. M.Ikeda, S.Shinkai, A.Osuka. *Chem. Commun.*, 1047 (2000)
97. C.Ikeda, Z.S.Yoon, M.Park, H.Inoue, D.Kim, A.Osuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 534 (2005)
98. M.Takase, R.Ismael, R.Murakami, M.Ikeda, D.Kim, H.Shinmori, H.Furuta, A.Osuka. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5157 (2002)
99. W.-S.Li, D.-L.Jiang, Y.Suna, T.Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7700 (2005)
100. S.J.Webb, J.K.M.Sanders. *Inorg. Chem.*, **39**, 5920 (2000)
101. J.L.Sessler, A.Andrievsky, V.Kral, V.Lynch. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9385 (1997)
102. M.J.Crossley, L.G.Mackay, A.C.Try. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1925 (1995)
103. Y.-M.Guo, H.Oike, N.Saeki, T.Aida. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4915 (2004)
104. R.Paolesse, D.Monti, L.I.Monica, M.Venanzi, A.Froio, S.Nardis, C.D.Natale, E.Martinelli, A.D.Amico. *Chem.-Eur. J.*, **8**, 2476 (2002)
105. V.V.Borovkov, G.A.Hembury, Y.Inoue. *J. Org. Chem.*, **70**, 8743 (2005)

## OPTICALLY ACTIVE SUPRAMOLECULAR SYSTEMS ON THE BASIS OF PORPHYRINS

V.V.Borovkov, N.Zh.Mamardashvili, Y.Inoue

Osaka University, Entropy Control Project, Japan Science and Technology Agency

4-6-3, Kamishinden, Toyonaka-shi, 5600085 Osaka, Japan, Fax + 81(6)6836-1636

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

1, Ul. Akademicheskaya, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax + 7(493)233–6237

Published data on supramolecular complexes of porphyrins with optically active organic molecules are described systematically. The key principles, mechanisms and driving forces of complex formation and factors that allow effective control of the formation of supramolecular systems are considered.

Bibliography — 105 references.

Received 21st February 2006