

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И ЛИПОФИЛЬНЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ

Е.С. Зябликова, аспирант, Н.А. Брагина, доцент,

А.Ф. Миронов, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: e.s.krutikova@gmail.com

Осуществлен синтез донорно-акцепторных систем на основе фуллерена C_{60} и липофильных мезо-арилпорфиринов с длинноцепными заместителями. Полученные фуллерен-порфириновые конъюгаты охарактеризованы методами ИК-, УФ-, 1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Изучены спектры флуоресценции донорно-акцепторных диад порфирин-фуллерен C_{60} .

In this paper we report the synthesis donor-acceptor systems based on fullerene C_{60} and lipophilic meso-arylporphyrins. The obtained conjugates were characterized by IR, UV-vis, 1H , ^{13}C NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry. The fluorescence spectra of porphyrin-fullerene C_{60} donor-acceptor dyads were studied.

Ключевые слова: порфирины, формилпорфирины, фуллерен C_{60} , порфирин-фуллереновые конъюгаты, перенос электронов, донорно-акцепторная система.

Key words: porphyrins, formylporphyrins, fullerene C_{60} , porphyrin-fullerene conjugates, electrons transfer, donor-acceptor systems.

Введение

Производные фуллерена C_{60} , обладающие уникальными фотофизическими и электрохимическими свойствами, являются перспективными объектами в связи с их возможным использованием в качестве материалов для нанотехнологий, при получении новых хроматографических носителей, различного рода электропроводящих материалов, жидких кристаллов, катализаторов, красителей, сверхтвердых композиций, биологически активных соединений и лекарственных препаратов [1–3].

Известно, что фуллерены являются хорошими π -акцепторами, поэтому в последнее десятилетие большой интерес вызывают разнообразные диады, построенные на основе молекул фуллерена и различных органических доноров: тетрагидрофульваленов, олиготиофенов, порфиринов, фталоцианинов, корролов и др. [1, 4–6]. Исследования подобных соединений охватывают широкий круг вопросов, включая моделирование процессов переноса энергии при фотосинтезе. Поскольку порфирины обладают необходимыми фотофизическими и электрохимическими свойствами, они прекрасно подходят для создания систем, обеспечивающих возможность фотоиндуцированного переноса заряда. Благодаря этому фуллерен-порфириновые системы являются исключительно интересными объектами, поскольку время жизни состояний с разделением заряда для таких конъюгатов на несколько порядков выше, чем в каких-либо других известных типах донорно-акцепторных систем [7]. Для того чтобы перевести состояние с разделенными зарядами в химическую или электрическую энергию, необходима векторная передача электрона. Такой направленный перенос электрона осуществляется в порфирин-

фуллереновых системах, включенных в искусственные мембраны: липидные бислои [8], мономолекулярные пленки Ленгмюра-Блоджетт [9] с однородной ориентацией донорно-акцепторных диад на поверхности твердой подложки.

Некоторые фуллерен-содержащие конъюгаты представляют собой термотропные жидкие кристаллы (ЖК) [10]. При этом незамещенные фуллерены не способны формировать ЖК-фазы. Существуют два подхода к приданию фуллерену мезогенных свойств: создание комплексов с ЖК-соединениями на основе ковалентных связей [11–14] или нековалентных взаимодействий [15, 16]. Показано, что в качестве таких ЖК-соединений могут выступать мезоморфные производные порфиринов [16]. Дискотические ЖК на основе порфиринов самоорганизуются в колончатые структуры, давая Col_h -мезофазу [17]. Это создает прекрасные условия для переноса заряда и транспорта электрона внутри колонн. Длинноцепные заместители в мезо-положении порфиринов способствуют самоорганизации и проявлению мезогенных свойств [18, 19].

Уникальная способность фотопроводящих фуллерен-порфириновых конъюгатов к самосборке открывает возможности их практического использования в фотовольтаике в качестве молекулярных проводников [20]. Варьируя производные порфирина, можно контролировать форму наноструктур, образующихся на основе донорно-акцепторных фуллерен-порфириновых диад, и эффективность переноса заряда вдоль молекулярных проводников.

Настоящая работа посвящена синтезу ковалентно-связанных порфирин-фуллереновых диад на основе фуллерена C_{60} и мезо-арилзамещенных липофильных порфиринов.

Результаты и их обсуждение

Среди известных методов функционализации C_{60} , описанных в последние годы, наиболее широкое применение имеет реакция Прато, которая заключается в 2,3-циклоприсоединении к фуллерену азометинилидов, получаемых конденсацией α -аминокислот с альдегидами [1]. Возможность варьирования производных исходных альдегидов позволяет синтезировать фуллеренопирролидины с различными заместителями в пирролидиновом цикле. В качестве альдегидной компоненты мы использовали моно- β -формилтетрафенилпорфирины с длинноцепными алкильными заместителями в *n*-положениях фенильных групп.

Исходные мезо-арилзамещенные порфирины **1a–e** получали усовершенствованным методом монопиррольной конденсации по Линдсею из пиррола и соответствующих замещенных 4-гидроксibenзальдегидов с выходом 40% по ранее описанной методике [21]. На основе порфиринов **1a–e** были получены металло-комплексы с Ni **2a,c–e** и Cu **3a–e** (рис. 1). Cu-комплексы порфиринов получали в CH_2Cl_2 и MeOH с выходом 95%. В случае Ni-комплексов выход при этих же условиях составлял 70%, поэтому реакцию в дальнейшем проводили при кипячении в DMFA, что привело к увеличению выхода до 90%.

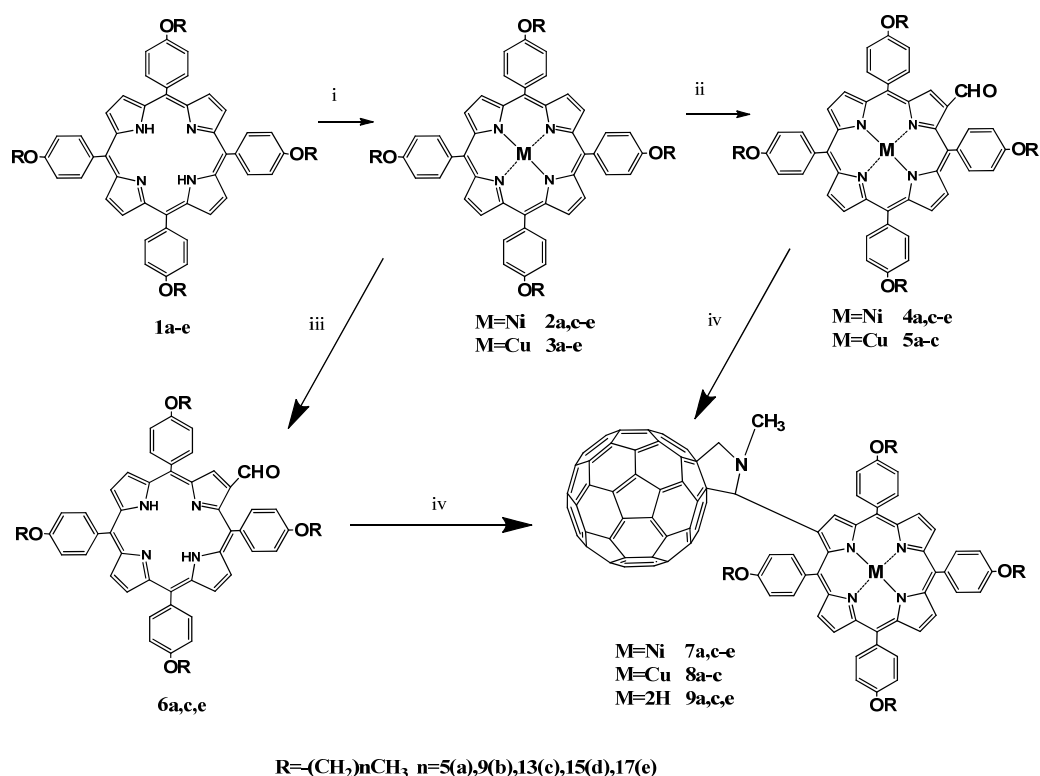


Рис. 1. Схема синтеза порфиринов–фуллереновых диад. Реагенты и условия проведения реакции: i – $NiCl_2$, DMFA, 6 ч или $CuAc_2$, CH_2Cl_2 , MeOH, 4 ч; ii – DMFA, $POCl_3$, CH_2Cl_2 , 6 ч, аргон; iii – а) DMFA, $POCl_3$, CH_2Cl_2 , 6 ч, аргон; б) конц. H_2SO_4 , 5 мин; iv – *N*-метилглицин, C_{60} , толуол, 20 ч, аргон.

Формилирование металлокомплексов **2** и **3** проводили по Вильсмейеру в хлористом метиле при нагревании в течение 6 ч [22, 23]. Выход формилпорфиринов **4** и **5** составил 55–60%. Получение свободных оснований моно- β -формил-мезо-арилтетрафенилпорфиринов вызывает определенные трудности, поскольку деметаллирование металлокомплексов формилпорфиринов обычными способами в жестких условиях (H_2SO_4 или TFA) может приводить к образованию продуктов циклизации [24]. Поэтому для получения соединений **6a,c,e** мы проводили обработку соответствующего «фосфорного комплекса» концентрированной серной кислотой с последующим гидролизом

иммуниевой соли до формилпорфирина [25].

Полученные формилпорфирины и их металлокомплексы были охарактеризованы методами ИК-, УФ-, 1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектрах наблюдали полосы при 1673 см^{-1} для **4** и 1671 см^{-1} для **5**, которые соответствуют валентным колебаниям альдегидной группы, находящейся в сопряжении с ароматическим кольцом. В электронном спектре поглощения для всех формилпорфиринов наблюдали батохромный сдвиг полосы Core: для металлокомплексов **4** и **5** до 432 нм, а для свободных оснований порфиринов **6** до 434 нм. В 1H -ЯМР-спектре порфирина **6a** присутствовал сигнал протона формильной группы с

химсдвигом 9.42 м.д. и сигнал соседнего β -протона при 9.33 м.д. Остальные β -протоны имели химсдвиги в области 8.42–8.96 м.д.

Присоединение фуллерена C_{60} к порфиринам **4–6** проводили при кипячении с *N*-метилглицином (саркозином) в абсолютном толуоле в атмосфере аргона в течение 20 ч. Выходы соединений **7–9** составили 20–25%. Наличие длинноцепных заместителей в порфирине обеспечивает хорошую растворимость порфирин-фуллереновых диад в хлористом метиле, что существенно облегчает дальнейшую работу с полученными соединениями.

Синтезированные диады охарактеризованы методами ИК-, УФ-, 1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В электронных спектрах наблюдали гипсохромный сдвиг полосы Core до 429 нм для соединений **9a, c, e**.

Наличие в 1H -ЯМР-спектре **9a** сигналов с химсдвигами 5.47 (1H, s, NCH), 4.67, 4.71 (2H, d, NCH₂) и 2.54 (3H, s, NCH₃) м.д. свидетельствует об образовании пирролидинового кольца.

В ^{13}C -ЯМР-спектре для **9a** наблюдали ряд сигналов в области 158.45–110.88 м.д., соответствующих фуллереновой части молекулы конъюгата, и сигналы при 66.84, 67.04, 67.95, 68.77 м.д., соответствующие пирролидиновому циклу [26, 27].

В MALDI-MS-спектре соединения **9a** наблюдали пик с m/z 1792.33, соответствующий молекулярному иону диады.

Для полученных конъюгатов были изучены спектры флуоресценции. Возбуждение порфирин-фуллереновой диады проводили при 420 нм. Форма спектров флуоресценции диад и исходных порфиринов существенно различается. Так, для диады **7d** (рис. 2) вследствие тушения синглетного возбужденного состояния порфирина наблюдали уменьшение интенсивности флуоресценции порфириновой части диады по сравнению с исходным Ni-комплексом **2d**. При этом появляется пик, соответствующий флуоресценции фуллерена C_{60} в области 700–800 нм [28], с $\lambda_{\max}$ 729 нм.

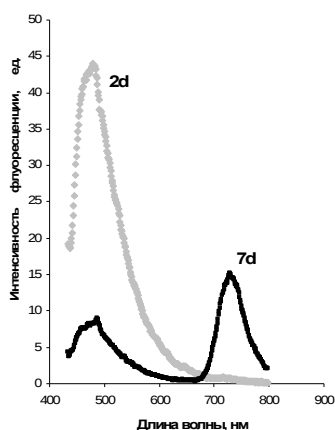


Рис. 2. Спектры флуоресценции соединений **2d** и **7d**.

Таким образом, по реакции Прато были получены новые донорно-акцепторные конъюгаты на основе фуллерена C_{60} и никелевого и медного комплексов *мезо*-арилзамещенных порфиринов с длинноцепными заместителями.

Экспериментальная часть

В работе использовали пиррол производства «Merck» (Германия), DDQ, 4-гидроксibenзальдегид производства «Aldrich» (США), фуллерен (99.5%) производства «ЗАО Фуллерен-Центр» (Россия), саркозин (98%) производства «Acros Organics» (США).

Спектры ЯМР получали на импульсном фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц, измерения проводили по шкале δ , внутренний стандарт тетраметилсилан, растворитель $CDCl_3$. ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре Bruker Equinox 55 (Германия), вещество в пленках на KBr. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Jasco UV-7800 в хлористом метиле. Спектры флуоресценции записывали на флуориметре Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Австралия). Масс-спектры регистрировали на приборе Bruker Ultraflex TOF/TOF-методом MALDI-MS. ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехия) в системах: хлористый метилен (А); хлористый метилен – гексан, 1 : 3 (Б); хлористый метилен – гексан, 1 : 5 (В); толуол – гексан, 1 : 3 (Г). Хроматографическую очистку соединений проводили на открытых колонках с силикагелем G 60 (Sigma).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-гексилоксифенил)порфирина (2a). К 1 экв. порфирина **1** в DMFA добавляли 10 экв. хлорида никеля, кипятили в течение 6 ч. Реакционную массу разбавляли водой и экстрагировали хлористым метилом, растворитель удаляли в вакууме. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 90%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (802.9), 526 (98).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-тетрадецилоксифенил)порфирина (2c). Получали аналогично соединению **2a**. Выход 91%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (796.3), 525 (91).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-гексадецилоксифенил)порфирина (2d). Получали аналогично соединению **2a**. Выход 90%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (578.7), 525 (55).

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-октадецилоксифенил)порфирина (2e). Получали аналогично соединению **2a**. Выход 89%. R_f 0.95 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 418 (780.3), 525 (87).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-*n*-гексилоксифенил)порфирина (3a). К 1 экв.

порфирина **1** в хлористом метиле не добавляли 10 экв. ацетата меди в метаноле. Реакцию вели при перемешивании в течение 4 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в хлористом метиле, отфильтровывали от неорганических солей. Вещество перекристаллизовывали из смеси хлороформ–метанол. Выход 95%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (444), 539 (62.7).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-децилоксибензил)порфирина (3b). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 95%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (436), 539 (71).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксибензил)порфирина (3c). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 94%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (872.5), 539 (98).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-гексадецилоксибензил)порфирина (3d). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 92%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (556.2), 539 (79).

Медный комплекс 5,10,15,20-тетра(4-н-октадецилоксибензил)порфирина (3e). Получали аналогично соединению **3a**. Выход 95%. R_f 0.85 (А). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 416.5 (783), 539 (86).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексилорифенил)порфирина (4a). К раствору 0.060 г (0.046 ммоль) никелевого комплекса порфирина **2a** в 5 мл хлористого метилена добавили комплекс Вильсмейера, приготовленный из 0.84 мл (0.01 моль) POCl_3 и 0.60 мл (0.012 моль) DMFA, при 0°C. Реакцию проводили при 40°C в течение 6 ч. Затем реакционную массу обрабатывали раствором NaOH (pH 8-9) и экстрагировали хлористым метилом, который промывали несколько раз водой до нейтрального значения pH и удаляли в вакууме. Соединение **4a** элюировали системой Б. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 0.034 мг (55%). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432 (430.8), 539 (48.8), 584.1 (34). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1673. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.90–0.96 (12H, т, CH_3), 1.30–1.46 (16H, м, $(\text{CH}_2)_8$), 4.22–4.25 (8H, т, OCH_2), 7.52–7.73 (12H, м, *мезо*-(ArH)), 7.84–7.90 (4H, м, *мезо*-(ArH)), 8.68–8.78 (6H, м, пиррол), 9.30 (1H, с, пиррол), 9.32 (1H, с, CHO).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксибензил)порфирина (4c). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 55%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432.5 (450.6), 540.1 (58.7), 584.8 (37.5). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1673. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.89–0.92 (12H, т, CH_3), 1.24–

1.42 (26H, м, $(\text{CH}_2)_{13}$), 4.17–4.22 (8H, т, OCH_2), 6.65–7.15 (16H, м, *мезо*-(ArH)), 8.65–8.80 (6H, м, пиррол), 9.28 (1H, с, пиррол), 9.30 (1H, с, CHO).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексадецилоксибензил)порфирина (4d). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 55%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432.5 (410.6), 538.8 (45.7), 583.8 (32.2). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1673. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.91 (12H, т, CH_3), 1.27–1.61 (26H, м, $(\text{CH}_2)_{13}$), 4.14–4.21 (8H, т, OCH_2), 7.17–7.91 (16H, м, *мезо*-(ArH)), 8.68–8.80 (6H, м, пиррол), 9.30 (1H, с, пиррол), 9.33 (1H, с, CHO).

Никелевый комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-октадецилоксибензил)порфирина (4e). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 55%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 432 (422.6), 538.8 (48.7), 583.8 (35.2). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1671. ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.91 (12H, т, CH_3), 1.24–1.42 (26H, м, $(\text{CH}_2)_{13}$), 4.19–4.23 (8H, т, OCH_2), 6.58–7.16 (16H, м, *мезо*-(ArH)), 8.68–8.82 (6H, м, пиррол), 9.28 (1H, с, пиррол), 9.30 (1H, с, CHO).

Медный комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексилорифенил)порфирина (5a). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 60%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 431 (717.9), 550 (73.4), 596 (56.7). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1672.

Медный комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-децилоксибензил)порфирина (5b). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 60%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 431 (295.6), 551 (33.1), 591 (22.3). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1672.

Медный комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксибензил)порфирина (5c). Получали аналогично соединению **4a**. Выход 60%. Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 431.5 (994.6), 552 (84.1), 594 (29.9). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1671.

2-Формил-5,10,15,20-тетра(4-н-гексилорифенил)порфирин (6a). К раствору 0.060 г (0.046 ммоль) порфирина **3** в 5 мл хлористого метилена добавили комплекс Вильсмейера, приготовленный из 0.84 мл (0.01 моль) POCl_3 и 0.60 мл (0.012 моль) DMFA при 0°C. Реакцию проводили при 40°C в течение 6 ч. Охлажденную реакционную массу перемешивали с 1 мл конц. H_2SO_4 в течение 5 мин. Затем реакционную массу обрабатывали раствором NaOH (pH 8-9) и экстрагировали хлористым метилом, который промывали несколько раз водой до нейтрального значения pH и удаляли в вакууме. Соединение **6a** элюировали системой В. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 0.024 мг (46%). Электронный спектр, $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 434 (662.8), 529.2 (54.3), 572.4 (35), 610.00 (18), 673.0 (8). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.89–0.91

(12H, т, CH₃), 1.29–1.72 (16H, м, (CH₂)₈), 4.19–4.29 (8H, т, OCH₂), 7.25–8.11 (16H, м, мезо-(ArH)), 8.42–8.96 (6H, м, пиррол), 9.33 (1β-H, с, пиррол), 9.42 (1H, с, CHO).

2-Формил-5,10,15,20-тетра(4-н-тетрадецилоксифенил)порфирин (6с). Получали аналогично соединению **6а**. Выход 43%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 436 (488.5), 530.6 (56.6), 574.6 (37), 611.5 (19), 675.1 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.94 (12H, т, CH₃), 1.26–2.04 (16H, м, (CH₂)₈), 4.20–4.29 (8H, т, OCH₂), 7.27–8.12 (16H, м, мезо-(ArH)), 8.81–8.97 (6H, м, пиррол), 9.36 (1β-H, с, пиррол), 9.43 (1H, с, CHO).

2-Формил-5,10,15,20-тетра(4-н-октадецилоксифенил)порфирин (6е). Получали аналогично соединению **6а**. Выход 40%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 434.8 (542.8), 529.2 (54.3), 572.4 (35), 610.0 (22), 673.0 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 0.87–0.93 (12H, т, CH₃), 1.25–2.11 (16H, м, (CH₂)₈), 4.16–4.35 (8H, т, OCH₂), 7.28–8.14 (16H, м, мезо-(ArH)), 8.40–8.94 (6H, м, пиррол), 9.37 (1β-H, с, пиррол), 9.42 (1H, с, CHO).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 7а. Формилпорфирин **4а** (40 мг, 0.030 ммоль), саркозин (80 мг, 0.902 ммоль) и фуллерен C₆₀ (64 мг, 0.090 ммоль) кипятили в 50 мл толуола в атмосфере аргона в течение 20 ч. После удаления растворителя продукт элюировали системой Г. Растворитель удаляли в вакууме. Вещество перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом. Выход 14 мг (23%). Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (382.7), 546 (59). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.30 (1H, s, NCH), 4.09, 4.12 (2H, d, NCH₂), 2.75 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.7 (NCH₃), 66.9 (NCH₂), 67.00 (NCH), 67.4, 68.9 (sp³-C), 159.80–113.12 (sp²-C).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 7с. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 20%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (382.7), 546 (59). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.32 (1H, s, NCH), 4.11, 4.14 (2H, d, NCH₂), 2.77 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.55 (NCH₃), 52.14 (NCH₂), 67.00 (NCH), 67.47, 68.15 (sp³-C), 158.66–111.37 (sp²-C).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 7d. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (390.1), 546 (57.5). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.38 (1H, s, NCH), 4.29 (2H, m, NCH₂), 2.67 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР (δ , м.д.): 38.76 (NCH₃), 66.9 (NCH₂),

67.3 (NCH), 68.2, 68.7 (sp³-C), 158.4–111.7 (sp²-C).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 7е. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426 (540.1), 546 (62.5). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.40 (1H, s, NCH), 4.29 (2H, m, NCH₂), 2.69 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР (δ , м.д.): 39.41 (NCH₃), 65.9 (NCH₂), 67.1 (NCH), 68.8, 73.9 (sp³-C), 159.1–111.5 (sp²-C).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 8а. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 19%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426.8 (768.7), 546 (102).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 8b. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 22%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426.5 (387.7), 546 (58). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 2302.151 [M^+], 1580.162 [$M^+ - C_{60} - Cu$], 719.993 (C₆₀⁺).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 8с. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 426.5 (383.7), 546 (63.7). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 1355.007 [$M^+ - C_{60} - Cu$], 719.454 (C₆₀⁺).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 9а. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 23%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 428 (567.4), 519 (49.5), 560 (33), 592 (20), 651 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.47 (1H, s, NCH), 4.67, 4.71 (2H, d, NCH₂), 2.54 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.28 (NCH₃), 66.84 (NCH₂), 67.04 (NCH), 67.95, 68.77 (sp³-C), 158.45–110.88 (sp²-C). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 1792.327 [M^+]

Порфирин-фуллереновый конъюгат 9d. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 25%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 428 (457.4), 519 (46.5), 559 (31), 591 (19), 650 (10). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.46 (1H, s, NCH), 4.70, 4.73 (2H, d, NCH₂), 2.57 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.27 (NCH₃), 66.9 (NCH₂), 67.3 (NCH), 67.52, 67.92 (sp³-C), 158.21–110.67 (sp²-C).

Порфирин-фуллереновый конъюгат 9е. Получали аналогично соединению **7а**. Выход 27%. Электронный спектр, λ_{max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 428 (450.1), 520 (45.1), 560 (29), 592 (20), 651 (9). ¹H-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 5.44 (1H, s, NCH), 4.66, 4.70 (2H, d, NCH₂), 2.54 (3H, s, NCH₃). ¹³C-ЯМР-спектр (δ , м.д.): 38.28 (NCH₃), 67.5 (NCH₂), 67.67 (NCH), 68.1, 68.57 (sp³-C), 159.65–111.13 (sp²-C). Масс-спектр (MALDI-MS), m/z : 2432.469 [$M^+ - NH_2^+ = CH_2^+$].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Langa F. Fullerenes Principles and Applications. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2007. 398 p.
2. Durdagi S., Supuran C.T., Strom T.A. In silico drug screening approach for the design of magic bullets: A successful example with anti-HIV fullerene derivatized amino acids // J. Chem. Inf. Model. 2009. V. 49. P. 1139–1143.
3. Rezayat S.M., Boushehri S.V.S., Salmanian B. The porphyrin–fullerene nanoparticles to promote the ATP overproduction in myocardium: ²⁵Mg²⁺-magnetic isotope effect // Eur. J. Med. Chem. 2009. V. 44. № 4. P. 1554–1569.

4. Kharisov B.I. Recent advances in the synthesis, characterization, and applications of fulleropyrrolidines // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 545–571.
5. D'Souza F., Chitta R., Ohkubo K. Corrole–fullerene dyads: Formation of long-lived charge-separated states in nonpolar solvents // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 14263–14272.
6. Lee J.-C., Kim T.-Y., Kang S.H., Shim Y.K. Synthesis of covalently linked chlorin–fullerene dyads // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001. V. 22. № 3. P. 257–258.
7. Meijer M.D. Metal-chelating capacities attached to fullerenes // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 230. P. 141–163.
8. Schuster D.I., Li K., Guldi D.M. Porphyrin–fullerene photosynthetic model systems with rotaxane and catenane architectures // *C. R. Chimie.* 2006. V. 9. P. 892–908.
9. Алексеев А.С., Ткаченко Н.В., Ефимов А.В., Лемметюйнен Х. Фотоиндуцированный направленный перенос электрона в многослойных пленках Ленгмюра–Блоджетт производных порфирина и фталоцианина // *Журн. физ. хим.* 2010. Т. 84. № 7. С. 1356–1367.
10. Rosen B.M., Wilson C.J., Wilson D.A. Dendron-mediated self-assembly, disassembly, and self-organization of complex systems. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 6275–6540.
11. Lenoble J., Maringa N., Campidelli S. Liquid-crystalline fullerodendrimers which display columnar phases // *Org. Lett.* 2006. V. 8. P. 1851–1854.
12. Campidelli S., Milic D., Lenoble J. Liquid-crystalline bisadducts of [60]fullerene // *Tetrahedron.* 2006. V. 62. P. 2115–2122.
13. Li W.-S., Yohei Y., Takanori F., Akinori S., Shu S. Amphiphilic molecular design as a rational strategy for tailoring bicontinuous electron donor and acceptor arrays: Photoconductive liquid crystalline oligothiophene-C60 dyads // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 8886–8887.
14. Nakanishi T., Shen Y., Wang J., Yagai S., Funahashi M., Kato T., Fernandes P., Mohwald H., Kurth D. G. Electron transport and electrochemistry of mesomorphic fullerenes with long-range ordered lamellae // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 9236–9237.
15. Escosura A., Martinez-Diaz M.V., Barbera J., Torres T. Self-organization of phthalocyanine–[60]fullerene dyads in liquid crystals // *J. Org. Chem.* 2008. V. 73. P. 1475–1480.
16. Li Q. Self-organized organic semiconductors: From materials to device applications. – US: John Wiley and Sons, 2011. 320 p.
17. Ohta K., Yamaguchi N., Yamamoto I. Discotic liquid crystals of transition metal complex. Synthesis and mesomorphism of porphyrin derivatives substituted with two or four bulky groups // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 2637–2650.
18. Wei L., Tong-Shun S. Properties of *meso*-tetrakis(4-*n*-alkanoyloxyphenyl)porphyrin liquid crystal Co and Ni complexes // *Science in China.* 2007. V. 50. P. 488–493.
19. Брагина Н.А., Федулова И.Н., Новиков Н.В., Крутикова Е.С., Миронов А.Ф., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В. Синтез и мезогенные свойства липофильных и амфифильных тетрафенил-порфиринов // *Macroheterocycles.* 2009. Т. 2. № 3-4. С. 228–236.
20. Sandanayaka A.S.D., Murakami T., Hasob T. Chiroselective assembly of a chiral porphyrin–fullerene dyad: Photoconductive nanofiber with a top-class ambipolar charge-carrier mobility // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 18369–18378.
21. Fedulova I.N., Bragina N.A., Novikov N.V., Ugol'nikova O.A., Mironov A.F. Synthesis of lipophilic tetraphenylporphyrins to design lipid–porphyrin ensembles // *Rus. J. Bioorg. Chem.* 2007. V. 33. № 6. P. 635–639.
22. Brockmann H.J., Bliesener K.M., Inhoffen H.H. Zur weiteren kenntis des chlorophylls und des hemins // *Liebigs Ann. Chem.* 1968. V. 718. P. 148–161.
23. Москальчук Т.В. Изучение реакции формилирования в ряду мезо-тетраарилзамещенных порфиринов и хлоринов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2004. 125 с.
24. Buchler J.V.W., Dreher C., Herget G. Vilsmeier-formylierung von metalloporphyrinen mit Co^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Co^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}, Al^{III}, Si^{IV} und Pt^{IV} in abhangigkeit vom zentralmetall // *Liebigs Ann. Chem.* 1988. V. 1988. № 1. P. 43–54.
25. Маравин Г.Б., Пономарев Г.В., Яшунский Д.В., Морлян Н.М. Способ получения 1-формил- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -тетрафенилпорфирина: А.с. 891673 (СССР). Оpubл. 1981, Б.И. № 47. С. 109.
26. Maggini M., Scorrano G., Prato M. Addition of azomethine ylides to C60: Synthesis, characterization, and functionalization of fullerene pyrrolidines // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 9798–9799.
27. Drovetskaya T., Reed C.A., Boyd P. A fullerene porphyrin conjugate // *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. P. 7971–7974.
28. Ma B., Sun Y.-P. Fluorescence spectra and quantum yields of [60]fullerene and [70] fullerene under different solvent conditions. A quantitative examination using a near-infrared-sensitive emission spectrometer // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1996. V. 2. P. 2157–2162.