

СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА И ПУРПУРИНА 18

Н.В. Коновалова, доцент, В.С. Лебедева, старший научный сотрудник,

Р.Д. Рузиев, научный сотрудник

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

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

e-mail: nadejda_73@mail.ru

Получены донорно-акцепторные системы на основе 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина, пурпурина 18 и 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона для моделирования природных фотопреобразующих комплексов и изучены их спектральные свойства.

Donor-acceptor systems based on 5-(*p*-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin, purpurin 18 and 2-(2-hydroxyethyl)thio-3-methyl-1,4-naphthoquinone were synthesized to simulate the natural photoconverting systems. Their spectral properties were studied.

Ключевые слова: порфирины, хлорины, хиноны, синтез, фотосинтетические модельные системы.

Key words: porphyrins, chlorins, quinones, synthesis, photosynthetic model systems.

Изучение процессов поглощения и передачи солнечной энергии, а также ее последующего превращения в химическую форму, осуществляемых в ходе фотосинтеза, является актуальной задачей биоорганической химии и биофизики. Один из широко используемых подходов к решению этой проблемы заключается в создании относительно простых синтетических моделей, способных воспроизводить отдельные стадии природных фотосинтетических процессов. Удобными моделями для изучения переноса энергии и электрона служат ковалентно связанные донорно-акцепторные системы, в которых в качестве донора используются тетрапиррольные соединения (порфирины и хлорины), а в качестве акцептора – хиноны [1-3].

Целью данной работы является создание и изучение спектральных свойств молекулярных систем на основе порфиринов и хлоринов для моделирования процессов переноса энергии и электрона, протекающих в природных фотопреобразующих комплексах.

В качестве порфиринового компонента нами был выбран 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, в качестве хлоринового – доступное производное природного пигмента хлорофилла *a* – пурпурин 18. Эти тетрапиррольные пигменты различаются спектральными характеристиками и параметрами возбужденных состояний: хлорины, в отличие от порфиринов, характеризуются сильным поглощением как в голубой, так и в красной областях видимого диапазона солнечного спектра и имеют пониженную по сравнению с порфиринами энергию возбужденного синглетного состояния. Это позволяет изучать направленный перенос энергии в порфирин-хлориновых донорно-акцепторных системах [2, 4-6]. В качестве акцептора электронов был использован 2-(2-

гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинон, поскольку известно, что производные нафтохинона, содержащие атом серы, обладают высокой электроноакцепторной активностью [7].

Пурпурин 18 (**I**) получали окислением хлорофилла *a*, предварительно экстрагированного из синезеленых водорослей *Spirulina platensis*, под действием кислорода воздуха в щелочной среде с последующим подкислением по методике, отработанной на кафедре ХТБАС [8]. Исходным соединением для получения 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (**II**) являлся тетрафенилпорфирин, который был синтезирован конденсацией пиррола с бензальдегидом в кипящей пропионовой кислоте по методу Адлера [9]. Дальнейшее региоспецифичное введение нитрогруппы в *para*-положение одного бензольного кольца мезо-тетрафенилпорфирина под действием дымящей азотной кислоты осуществляли по методике [10]. Восстановление нитрогруппы в молекуле образовавшегося 5-(*n*-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина проводили по стандартной методике действием хлорида олова в соляной кислоте [10].

Синтез 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона (**III**) осуществляли взаимодействием 2-меркаптоэтанола с 3-метил-1,4-нафтохиноном [11].

Диада пурпурин-нафтохинон **IV** была получена последовательной активацией карбоксильной группы остатка пропионовой кислоты в положении 17 хлоринового макроцикла тионилхлоридом с образованием соответствующего хлорангидрида и его дальнейшим взаимодействием с хиноном **III** в безводном хлороформе в присутствии 4-диметил-аминопиридина (DMAP) (схема 1). После хроматографической очистки на силикагеле выход соединения **IV** составил 57%.

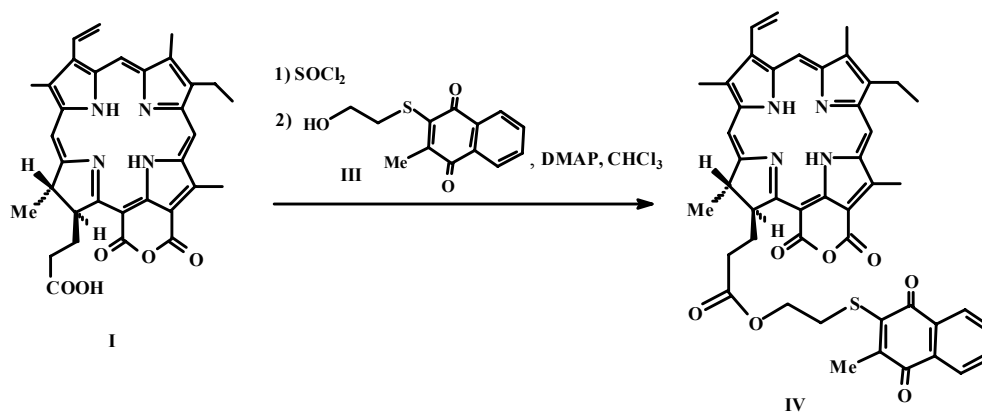


Схема 1. Синтез пурпурин-хиноновой диады IV.

Структура диады IV подтверждена данными электронной, ^1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В видимой области электронного спектра поглощения соединения IV максимум основной полосы поглощения наблюдается при 700 нм, что свидетельствует о присутствии в молекуле ангидридного цикла, сопряженного с хлориновым макрокольцом. В спектре ЯМР ^1H присутствуют как сигналы протонов хлоринового макроцикла, так и сигналы протонов нафтохинонового фрагмента: мультиплеты при 7.52 и 7.87 м.д., соответствующие протонам ароматического кольца, мультиплеты протонов метиленовых групп при 3.33 и 4.16 м.д. и синглет 3'-CH₃ группы при

2.18 м.д. Кроме того, в спектре ЯМР ^1H хлорин-хиноновой диады IV были обнаружены сдвиги сигналов протонов хинонового остатка в область сильного поля на ~0.2 м.д. по сравнению с их положением в спектре исходного хинона III, что обусловлено действием магнитной анизотропии тетрапиррольного кольца [11].

Для получения диады порфирина-хинона VII аминокетон порфирина II предварительно ацилировали янтарным ангидридом в пиридине (схема 2). После обработки сукцинильного производного порфирина V диазометаном был получен метиловый эфир VI, структура которого подтверждена методом ^1H -ЯМР-спектроскопии.

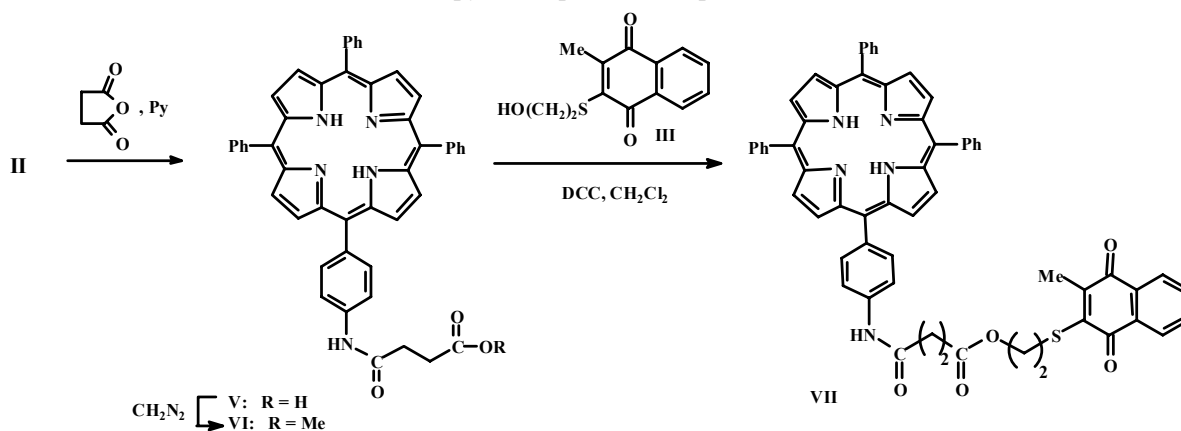


Схема 2. Синтез порфирина-хиноновой диады VII.

Взаимодействием производного порфирина V с хиноном III в присутствии N,N' -дициклогексилкарбодиимида (DCC) в безводном дихлорметане получена диада VII с выходом 42% (схема 2). Структура синтезированной диады VII подтверждена данными электронной и ^1H -ЯМР-спектроскопии. Наличие в спектре ^1H -ЯМР соединения VII синглета β -протонов при 8.85 м.д. и мультиплетов протонов фенильных заместителей при 8.20, 7.89 и 7.73 м.д. свидетельствует о присутствии в структуре диады порфиринового макроцикла. Кроме того, в спектре ^1H -ЯМР наблюдаются сигналы протонов хинонового фрагмента: мультиплеты интенсивностью в два протона

каждый при 8.07 и 7.68 м.д., отнесенные к ароматическим протонам при атомах углерода C(6'), C(7') и C(5'), C(8'), соответственно, два триплета интенсивностью в два протона каждый при 4.42 и 3.51 м.д., отнесенные к протонам CH₂-групп, и синглет 3'-CH₃-группы при 2.78 м.д.

В ходе работы также был осуществлен синтез донорно-акцепторной системы, состоящей из цинкового комплекса 5-(n -аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и пурпурина 18. При получении диады порфирина-хлорина VIII, как и в случае синтеза пурпурин-хиноновой диады IV, был использован хлорангидридный метод активации карбоксильной группы пур-

пурина 18. Порфириин-хлориновая диада **VIII** была получена взаимодействием хлорангидрида пурпурина 18 с 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином (**II**) в присутствии DMAP с выходом 52% (схема 3). В спектре ^1H -ЯМР полученного гетеродимера **VIII** наряду с сигналами протонов хлоринового макроцикла присутствуют мультиплеты β -протонов в области 8.92-8.55 м.д. и протонов фенильных заместителей в области 8.23-8.05 м.д., свидетельствующие о наличии порфиринового фрагмента.

В видимой области электронного спектра порфириин-хлориновой диады **VIII** имеются Q-полосы при 514, 548 и 647 нм, обусловленные аддитивным вкладом двух тетрапиррольных компонент, полоса при 591 нм, относящаяся к

поглощению порфиринового макроцикла, и полосы поглощения при 482 и 702 нм, характерные для хлоринового макроцикла. В то же время, в области полосы Соре в спектре диады **VIII** имеется одна слегка уширенная полоса поглощения с максимумом при 419 нм, коэффициент экстинкции которой значительно меньше коэффициента экстинкции полосы Соре порфирина **II** (при 420 нм), а также небольшое плечо в ближней УФ-области спектра, обусловленное вкладом хлориновой компоненты. Уменьшение интенсивности полосы Соре порфириновой компоненты в составе диады **VIII** свидетельствует о наличии внутримолекулярных электронных взаимодействий между компонентами диады в основном энергетическом состоянии [12].

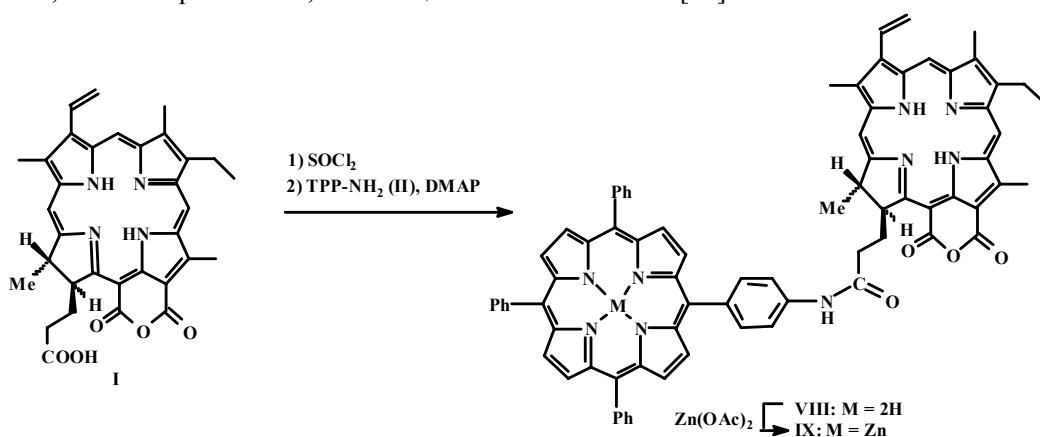


Схема 3. Синтез порфириин-хлориновой диады **VIII** и ее моноцинкового комплекса **IX**.

Моноцинковый комплекс гетеродимера **IX** синтезировали обработкой соединения **VIII** ацетатом цинка в смеси хлороформ–метанол при комнатной температуре (схема 3). В этих условиях в течение первых 5 мин происходит введение металла только в порфириновый макроцикл гетеродимера [13]. Структура соединения **IX** подтверждена данными электронной, ^1H -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Спектры эмиссии флуоресценции синтезированных соединений **IV**, **VII** и **IX** были измерены при облучении их растворов в хлороформе при длине волны $\lambda_{\text{возб}}$ 550 нм. В спектрах

флуоресценции хиноновых производных **IV** и **VII** наблюдалось снижение интенсивности свечения по сравнению с интенсивностью полос эмиссии в спектрах исходных пурпурина 18 и порфирина **II** (рис. 1, 2). Подобное тушение флуоресценции, характерное для ковалентно связанных порфириин/хлорин-хиноновых соединений [1, 7, 11], свидетельствует о дезактивации синглетного возбужденного состояния тетрапиррольного макроцикла в диадах **IV** и **VII** путем переноса электрона к присоединенному хинону. Следует также отметить, что тушение флуоресценции в пурпурин-хиноновом производном **IV** было выражено гораздо слабее, чем

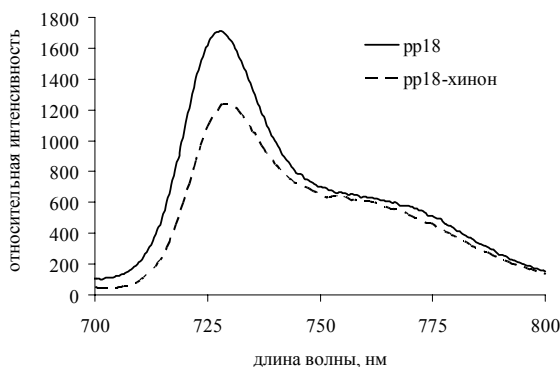


Рис. 1. Спектры флуоресценции пурпурина 18 (pp18, **I**) и хлорин-хиноновой диады **IV** ($\lambda_{\text{возб}}$ 550 нм) в CHCl_3 , $c = 1.3 \times 10^{-5}$ моль/л.

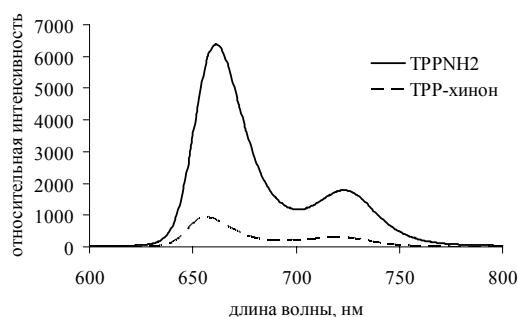


Рис. 2. Спектры флуоресценции порфирина **II** (TPPNH₂) и порфириин-хиноновой диады **VII** ($\lambda_{\text{возб}}$ 550 нм) в CHCl_3 , $c = 5 \times 10^{-5}$ моль/л.

в порфирин-хиноновой диаде **VII**, что указывает на более эффективный перенос электрона в последнем соединении.

В спектре флуоресценции порфирин-хлориновой диады **IX** (рис. 3) присутствует полоса при 726 нм, относящаяся к свечению пурпурина 18, и практически отсутствуют полосы при 612 и 659 нм, относящиеся к флуоресценции ZnTPP-NH_2 . Кроме того, наблюдается небольшое снижение интенсивности свечения пурпурина в составе диады по сравнению с интенсивностью эмиссии индивидуального хлорина. Наблюдаемые изменения в спектре флуоресценции порфирин-хлориновой диады могут свидетельствовать о дезактивации синглетного возбужденного состояния цинкового комплекса порфирина путем переноса электрона к свободному основанию хлорина [4, 14-16].

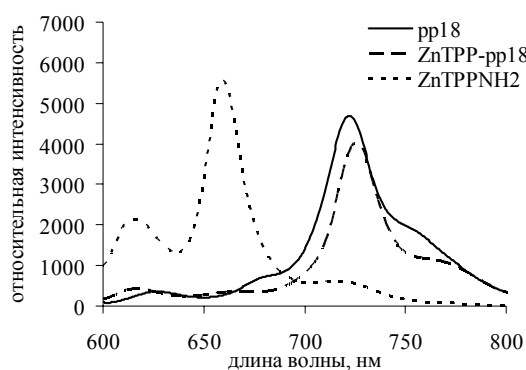


Рис. 3. Спектры флуоресценции пурпурина 18 (pp18, **I**), порфирин-хлориновой диады **IX** ($c = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) и цинкового комплекса порфирина **II** (ZnTPPNH_2 , $c = 5 \times 10^{-4}$ моль/л) в CHCl_3 , $\lambda_{\text{возб}}$ 550 нм.

Таким образом, в ходе работы были получены фотоактивные диады пурпурин 18–нафтохинон (**IV**), тетрафенилпорфирин–нафтохинон (**VII**), а также порфирин-хлориновые донорно-акцепторные системы **VIII** и **IX**, которые могут служить моделями, воспроизводящими процессы переноса электрона при фотосинтезе.

Экспериментальная часть

В синтезах использовали пиррол, пропионовую кислоту, дымящую азотную кислоту (99.5%, d 1.52 г/мл), 3-метил-1,4-нафтохинон, 4-диметиламинопиридин и 2-меркаптоэтанол фирмы «Fluka», N,N' -дициклогексилкарбодиимид фирмы «Sigma», остальные реактивы и органические растворители отечественного производства (фирмы «Химмед», «Реахим»). Пиррол и бензальдегид перегоняли в вакууме при пропускании тока аргона, 2-меркаптоэтанол сушили над щелочью и молекулярными ситами $5\text{\AA}$, перегоняли в вакууме над ситами $5\text{\AA}$.

Реакции осуществляли в безводных растворителях. Пиридин перегоняли над гидроксидом натрия, метанол — над магниевой стружкой, толуол — над металлическим натрием. Хлороформ и дихлорметан встряхивали с концентрированной серной кислотой, промывали раствором бикарбоната натрия и водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли над гидридом кальция.

Пурпурин 18 (**I**) получали по методике [8]. Синтез 5-(n -аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (**II**) осуществлен в соответствии с [9, 10]. Цинковый комплекс 5-(n -аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина получали обработкой соответствующего свободного основания порфирина ацетатом цинка в смеси хлороформ–метанол по описанной методике [11]. 2-(2-Гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинон (**III**) получали по методике [11]. Для приготовления раствора диазометана использовали методику, приведенную в [17].

Аналитическая тонкослойная хроматография проведена на пластинках HPTLC-Kieselgel 60 с концентрирующей зоной (Merck, Германия), Sorbfil (Россия), Silufol (Чехия). Для колоночной хроматографии применяли силикагель Kieselgel 60 Н (Merck, Германия). Препаративную тонкослойную хроматографию проводили на пластинках с силикагелем Chemapol L 5/40 (Чехия) с толщиной слоя 1 мм. Электронные спектры записывали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония) в области 350–750 нм в хлороформе. Спектры ^1H -ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DPX-300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц в дейтерохлороформе, отнесение сигналов проводили по остаточному сигналу хлороформа при 7.26 м.д. Масс-спектры регистрировали на спектрометре Vision 2000 методом MALDI в сочетании с время-пролетным анализатором. Спектры флуоресценции записывали на стационарном спектрофлуориметре Jasco FP-777 (Япония) при облучении растворов соединений **I**, **II**, **IV**, **VII**, **VIII** и **IX** в хлороформе при длине волны 550 нм.

17³-[2-(3-Метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тио-этил]пурпурин 18 (IV). К 25 мг (0.044 ммоль) пурпурина 18 (**I**) прибавляли 0.3 мл (4.18 ммоль) тионилхлорида и перемешивали 15 мин при 25°C. Реакционную массу упаривали в вакууме, прибавляли 3 мл абсолютного толуола и повторно упаривали досуха. К остатку прибавляли раствор 17 мг (0.068 ммоль) хинона **III** в 5 мл хлороформа и 11 мг (0.090 ммоль) DMAP и перемешивали 20 мин при 25°C. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×100 мл), органический слой отделяли, сушили Na_2SO_4 , растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе

хлороформ–метанол, 50:1. Выход: 20 мг (57%). Электронный спектр ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon/10^3$)): 360 (64.5), 410 (173.2), 480 (7.0), 508 (10.6), 546 (38.0), 644 (14.7), 700 (76.7). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.60 (1H, с, 10-H), 9.39 (1H, с, 5-H), 8.57 (1H, с, 20-H), 7.87 (2H, м, 5'-H, 8'-H), 7.85 (1H, дд, $J = 18$ и 10 Гц, 3¹-CH), 7.52 (2H, м, 6'-H, 7'-H), 6.28 (1H, д, $J = 18$ Гц, 3²-CH₂), 6.18 (1H, д, $J = 10$ Гц, 3²-CH₂), 5.26 (1H, д, $J = 7$ Гц, 17-H), 4.24 (1H, кв, $J = 7$ Гц, 18-H), 4.16 (2H, м, OCH₂CH₂S), 3.63 (2H, кв, $J = 7$ Гц, 8¹-CH₂), 3.55 (3H, с, 12-CH₃), 3.38 (3H, с, 2-CH₃), 3.33 (2H, м, OCH₂CH₂S), 3.18 (3H, с, 7-CH₃), 2.78 (1H, м, 17¹-CH₂), 2.43 (2H, м, 17²-CH₂), 2.18 (3H, с, 3'-CH₃), 1.93 (1H, м, 17¹-CH₂), 1.71 (3H, д, $J = 7$ Гц, 18-CH₃), 1.62 (3H, т, $J = 7$ Гц, 8²-CH₃), 0.1 и -0.17 (оба 1H, ушир. с, NH). Масс-спектр, m/z : 793.5 $[M - H]^+$, 623.2 $[M - C_{11}H_7O_2]^+$. Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$, нм): 726.

5-(*n*-Сукциниламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (V). К раствору 10 мг (0.016 ммоль) порфирина II в 1 мл пиридина прибавляли 8 мг (0.080 ммоль) янтарного ангидрида и перемешивали 15 мин. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×100 мл), органический слой отделяли, сушили Na₂SO₄, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе хлороформ–метанол, 50:1. Выход: 11 мг (94%). Электронный спектр ($\lambda_{\text{макс}}$, нм): 419, 515, 551, 592, 647.

5-(*n*-Метоксисукциниламидофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (VI). К раствору 11 мг (0.015 ммоль) порфирина V в 3 мл дихлорметана прибавляли избыток раствора диазومتана в эфире, перемешивали 10 мин, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе хлороформ – метанол, 100:1. Выход: 10 мг (89.6%). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.84 (8H, м, β -H), 8.23 (6H, м, аром. H), 8.14 (2H, м, аром. H), 7.89 (2H, м, аром. H), 7.73 (9H, м, аром. H), 3.79 (3H, с, OCH₃), 2.85 (4H, м, (CH₂)₂), -2.78 (2H, ушир. с, NH).

5-{*n*-[2-(3-Метил-1,4-нафтохинон-2-ил)-тиоэтил]оксисукциниламидофенил}-10,15,20-трифенилпорфирин (VII). К раствору 10 мг (0.014 ммоль) порфирина VI и 5 мг (0.020 ммоль) хинона III в 5 мл абсолютного дихлорметана прибавляли 8 мг (0.039 ммоль) DCC и перемешивали 2 ч при 25°C. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа и промывали водой (3×100 мл). Органический слой отделяли, сушили над Na₂SO₄, растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе дихлорметан–метанол, 50:1. Выход: 6 мг (42%). Электронный спектр ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon/10^3$)): 418 (332.3), 515 (15.7), 550 (7.6), 590 (4.7), 646 (3.7).

^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.85 (8H, с, β -H), 8.20 (8H, м, аром. H), 8.07 (2H, м, 5'-H, 8'-H), 7.89 (2H, м, аром. H), 7.73 (9H, м, аром. H), 7.68 (2H, м, 6'-H, 7'-H), 4.42 (2H, т, $J = 6$ Гц, OCH₂CH₂S), 3.51 (2H, т, $J = 6$ Гц, OCH₂CH₂S), 2.78 (3H, с, 3'-CH₃), 1.93 (2H, м, NHCOCH₂), 1.31 (2H, м, CH₂COO), -2.78 (2H, ушир. с, NH). Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$, нм): 656, 720.

Диада 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин–пурпурин 18 (VIII). К 25 мг (0.044 ммоль) пурпурина 18 (I) прибавляли 0.3 мл (4.18 ммоль) тионилхлорида и перемешивали смесь 2 мин при 25°C. Реакционную массу упаривали в вакууме, прибавляли 3 мл абсолютного толуола и повторно упаривали досуха. К остатку прибавляли раствор 31 мг (0.049 ммоль) порфирина II в 5 мл хлороформа, 11 мг (0.090 ммоль) DMAP и перемешивали 5 мин. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×100 мл), органический слой отделяли, сушили Na₂SO₄ и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине в системе хлороформ–метанол, 35:1. Выход: 27 мг (52%). Электронный спектр ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon/10^3$)): 419 (217.9), 514 (11.2), 548 (15.5), 591 (4.2), 647 (7.6), 702 (19.2). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.51 (1H, с, 10-H), 9.32 (1H, с, 5-H), 8.92-8.55 (9H, м, β -H и 20-H), 8.23 (6H, м, аром. H), 8.05 (3H, м, аром. H), 7.87 (1H, дд, $J = 18$ и 11 Гц, 3¹-CH), 7.75 (10H, м, аром. H), 6.35 (1H, д, $J = 18$ Гц, 3²-CH₂), 6.20 (1H, д, $J = 11$ Гц, 3²-CH₂), 5.28 (1H, д, $J = 7$ Гц, 17-H), 4.50 (1H, кв, $J = 7$ Гц, 18-H), 3.72 (3H, с, 12-CH₃), 3.59 (2H, кв, $J = 7$ Гц, 8¹-CH₂), 3.37 (3H, с, 2-CH₃), 3.12 (3H, с, 7-CH₃), 3.05 (1H, м, 17¹-CH₂), 2.89 (1H, м, 17²-CH₂), 2.73 (1H, м, 17¹-CH₂), 2.05 (1H, м, 17²-CH₂), 1.80 (3H, д, $J = 7$ Гц, 18-CH₃), 1.65 (3H, т, $J = 7$ Гц, 8²-CH₃), 0.36, 0.09 и -1.44 (все 1H, ушир. с, NH). Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$, нм): 726.

Диада цинковый комплекс 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина–пурпурин 18 (IX). К раствору 12 мг (0.010 ммоль) димера VIII в 10 мл хлороформа прибавляли 1 мл насыщенного раствора ацетата цинка в метаноле и перемешивали 5 мин при 25°C. Реакционную массу разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×50 мл), органический слой отделяли, сушили Na₂SO₄ и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине в системе хлороформ–метанол, 10:1. Выход: 11 мг (89%). Электронный спектр ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon/10^3$)): 424 (208.8), 510 (5.8), 549 (15.9), 596 (4.0), 702 (19.2). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.51 (1H, с, 10-H), 9.35 (1H, с, 5-H), 8.96 (8H, м, β -H), 8.63 (1H, с, 20-H), 8.26 (6H, м, аром. H), 8.03 (3H, м, аром. H), 7.90 (1H, дд, $J = 18$ и 11 Гц, 3¹-CH), 7.74 (8H, м, аром. H), 7.14 (2H, м, аром. H), 6.36 (1H, дд, $J = 1.3$ и 18 Гц, 3²-CH₂), 6.24 (1H, дд, $J = 1.3$ и 11 Гц, 3²-CH₂), 4.76 (1H, д, $J = 7$ Гц, 17-H), 4.15 (1H, кв, $J = 7$ Гц, 18-H), 3.69 (3H, с, 12-CH₃),

3.60 (2H, кв, $J = 7$ Гц, 8^1 -CH₂), 3.37 (3H, с, 2-CH₃), 3.15 (3H, с, 7-CH₃), 2.21 (2H, м, 17^1 -CH₂), 2.11 (2H, м, 17^2 -CH₂), 1.64 (3H, т, $J = 7$ Гц, 8^2 -CH₃), 1.57 (3H, д, $J = 7$ Гц, 18-CH₃), 0.36 и 0.1 (оба 1H, ушир. с, NH). Масс-спектр, m/z : 1238.6 [$M - H$]⁺.

Спектр флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$, нм): 726.

Данная работа выполнена при поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект № 2.1.1/2889.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kurreck, H. Model reactions for photosynthesis – photoinduced charge and energy transfer between covalently linked porphyrin and quinone units / H. Kurreck, M. Huber // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1995. – Vol. 34, № 8. – P. 849–866.
2. Photochemical electron transfer in chlorophyll-porphyrin-quinone triads: the role of the porphyrin-bridging molecule / D. G. Johnson [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – Vol. 115, № 13. – P. 5692–5701.
3. Distance dependence of electron transfer in rigid, cofacially compressed, π -stacked porphyrin-bridge-quinone systems / Y. K. Kang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124, № 28. – P. 8275–8279.
4. Energy and electron transfer of methyl pheophorbide-*a* in zinc porphyrin-pheophorbide dyads / S. Shinoda [et al.] // *Tetrahedron.* – 1997. – Vol. 53, № 40. – P. 13657–13666.
5. Sequential electron transfer leading to long-lived charge separated state in a porphyrin-oxochlorin-pyromellitimide triad / A. Osuka [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1995. – Vol. 68, № 1. – P. 262–276.
6. A stepwise electron-transfer relay mimicking the primary charge separation in bacterial photosynthetic reaction center / A. Osuka [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, № 1. – P. 155–168.
7. Боровков, В. В. Синтез и изучение спектральных свойств порфириноксиновых производных на основе дейтеропорфирина IX / В. В. Боровков, Е. И. Филиппович, Р. П. Евстигнеева // *Химия гетероцикл. соединений.* – 1988. – № 5. – С. 608–616.
8. Нечаев, А. В. Химическая модификация природных хлоринов по пиррольному кольцу D : дис. канд. хим. наук : 02.00.10 : защищена 25.03.02 / Нечаев Андрей Валерьевич. – М., 2002. – 103 с.
9. Койфман, О. И. Методы получения и модификации простейших синтетических порфиринов / О. И. Койфман, А. С. Семейкин, Б. Д. Березин // *Порфирины: структура, свойства, синтез.* – М. : Наука, 1985. – С. 211.
10. Regiospecific aryl nitration of *meso*-substituted tetraarylporphyrins: a simple route to bifunctional porphyrins / W. J. Kruper [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1989. – Vol. 54, № 11. – P. 2753–2754.
11. Боровков, В. В. Синтез порфирин-хиноновых соединений и изучение их физико-химических свойств : дис. канд. хим. наук : 05.17.05 / Боровков Виктор Владимирович. – М., 1988. – 140 с.
12. Spectroscopic properties of porphyrin dimers incorporating phenylenevinylene linkers / A. K. Burrell [et al.] // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2000. – Vol. 4. – P. 626–633.
13. Левинсон, Е. Г. Синтез и изучение свойств порфирин-хлориновых димеров с простой эфирной связью : дис. канд. хим. наук : 05.17.05 / Левинсон Екатерина Геннадиевна. – М., 1994. – 155 с.
14. Excited-state energy transfer and ground-state hole/electron hopping in *p*-phenylene-linked porphyrin dimers / S. I. Yang [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102, № 47. – P. 9426–9436.
15. Synthesis, electrochemical, and photophysical study of covalently linked porphyrin dimers with two different macrocycles / K. M. Kadish [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37, № 10. – P. 2358–2365.
16. Interplay of orbital tuning and linker location in controlling electronic communication in porphyrin arrays / S. I. Yang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, № 16. – P. 4008–4018.
17. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 1999. – 704 с. ISBN 5-03-002940-0.