

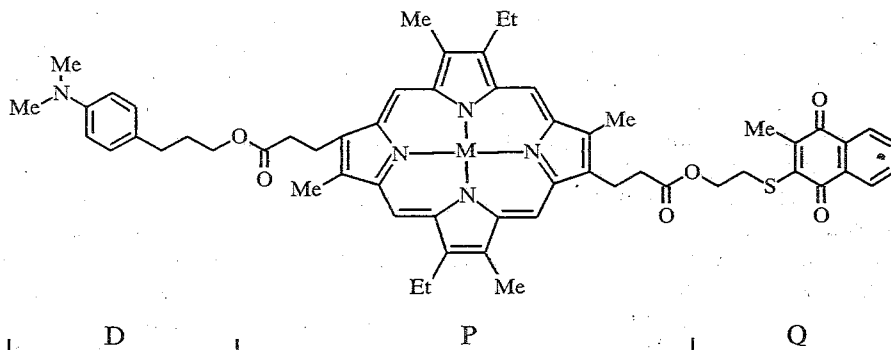
В. В. Боровков, Р. П. Евстигнеева, А. А. Грибков

СИНТЕЗ ТРИАДНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОР, МЕЗОПОРФИРИН II, ВТОРИЧНЫЙ ДОНОР И АКЦЕПТОР ЭЛЕКТРОНОВ, ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФОТОСИНТЕЗА

Описано два способа синтеза триадной молекулярной системы на основе мезо-порфирина II с электронодонорным и электроноакцепторным фрагментами для моделирования первичной стадии разделения зарядов при фотосинтезе, отличающихся последовательностью присоединения донора и акцептора. Методом флуоресцентной спектроскопии показано тушение флуоресценции порфирина в хинонсо-держащих соединениях. Исследование триады и ее цинкового комплекса методом кинетической флуоресцентной спектроскопии позволило определить константы скорости переноса электрона для триады и для ее цинкового комплекса.

Большое внимание, уделяемое вопросам изучения процесса фотосинтеза, связано как с фундаментальным аспектом проводимых исследований, так и с возможностью создания молекулярных фотокаталитических систем, способных воспроизводить на более простом уровне схемы природного фотосинтеза. Одним из перспективных направлений в этой области явилось моделирование стадии переноса электрона от фотовозбужденных молекул пигмента на первичный акцептор с помощью порфирин-хиноновых соединений [1, 2], в которых акцепторы электронов — хиноны — ковалентно связаны с донорами электронов — порфиринами, молекулами, имеющими сходное с хлорофиллом строение. Однако время жизни разделенных светом зарядов в подобных структурах очень мало ($3...4 \times 10^{-10}$ с) [3, 4], что обусловлено быстрой обратной рекомбинацией. Введение дополнительного донора в порфирин-хиноновое соединение позволяет значительно замедлить рекомбинацию зарядов путем переноса электрона на окисленный порфирин [5, 6].

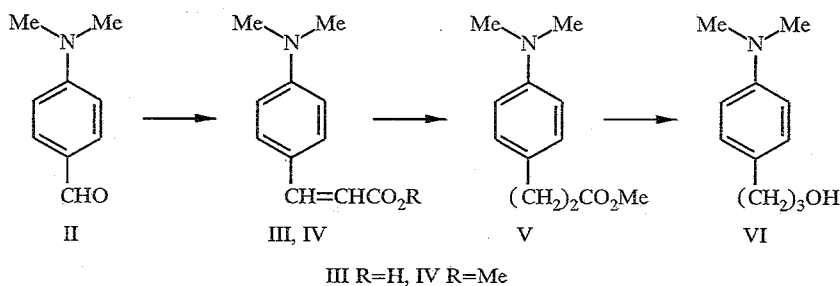
Нами осуществлен синтез триадной молекулярной системы I (D—P—Q) на основе мезопорфирина II (VII) и ее Zn комплекса, включающей акцептор электронов — серосодержащий хинон и вторичный донор электронов — производное диметиланилина. Ранее было показано, что наряду с разветвленной полиеновой структурой [5, 6] диметиланилин также эффективно выполняет роль донора электронов и способен восстанавливать катион-радикал порфирина [7, 8].



I M=2H, Ia M=Zn

Использование *n*-диметиламинобензильового спирта — продукта восстановления *n*-диметиламинобензальдегида (II) боргидридом натрия в качестве потенциального донора затруднялось его чрезвычайной лабильностью. Для предотвращения влияния диметиламинофенильного кольца на образование сложноэфирной связи между донором и порфирином была увеличена длина ковалентного мостика. С этой целью соответствующий альдегид II конденсировали с малоновой кислотой в условиях реакции Кневенагеля—Дебнера [9] (схема 1). Полученную таким способом *n*-диметиламинокоричную кислоту (III) метилировали диазометаном с образованием соответствующего метилового эфира IV. Оба производных коричной кислоты III и IV содержат *транс*-двойную связь, что было подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии. В ИК спектре этих соединений присутствует полоса деформационных колебаний *транс*-двойной связи при 986 и 980 см^{-1} соответственно, а в ПМР спектре КССВ дублетов протонов группы — $\text{HC}=\text{CH}$ — составляет 16 Гц, что также характерно для *транс*-изомера.

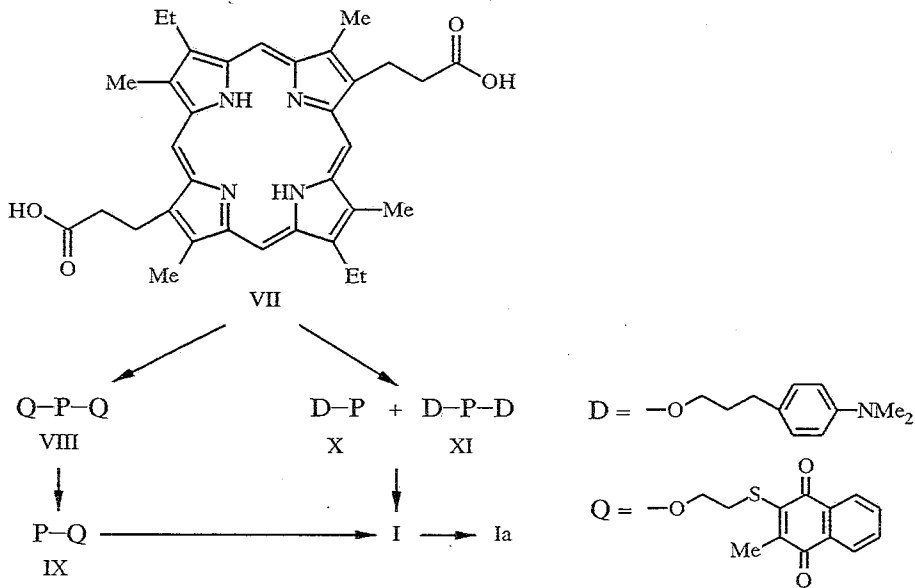
Схема 1



Попытки прямого восстановления замещенной коричной кислоты IV алюмогидридом лития не привели к желаемому результату из-за неселективности процесса. Однако при проведении последовательного восстановления сначала двойной связи соединения IV водородом на Pd/C с образованием эфира дигидрокоричной кислоты V, а затем сложноэфирной группы алюмогидридом лития удалось получить искомое соединение VI.

Контроль за полнотой восстановления осуществляли как методом ТСХ, так и с помощью ИК спектроскопии. В ИК спектре исчезала полоса деформационных колебаний *транс*-двойной связи при 980 см^{-1} (для соединения V) и появлялась полоса валентных колебаний группы OH (для соединения VI). Общий выход спирта VI после хроматографической очистки в расчете на исходный альдегид составил 50...57%. Структура донорного фрагмента VI и соединения V была подтверждена данными ИК, ПМР спектроскопии и элементным анализом. Вследствие неэквивалентности α - и γ -метиленовых групп пропионильной цепочки соединения VI сигнал протонов β -метиленовой группы в ПМР спектре проявляется в виде триплета триплетов с соответствующими значениями КССВ. В случае предшественника V неэквивалентность протонов α - и β -метиленовых групп приводит к появлению в ПМР спектре двух сложных мультиплетов.

Важным этапом получения триадной системы I по первому способу явилась разработка метода синтеза соответствующего монохинонового производного IX (схема 2). Исходный мезопорфирин II (VII) получали кислотным гидролизом его диметилового эфира, который в свою очередь синтезировали по методу Фишера [10, 11] из соответствующих пирролов. Использование пивалоилхлорида в качестве активирующего агента для мезопорфирина II (VII) не приводило, как в случае порфиринов природного типа [12], к преимущественному получению моноэфиров, что, по-видимому, связано с отсутствием стерических затруднений при образовании



промежуточного смешанного ангидрида. После конденсации мезопорфирина II (VII) с гидроксилсодержащим хиноном, полученным присоединением 2-меркаптоэтанола к 2-метилнафтохинону [13, 14], в условиях активации пивалоилхлоридом и после двойной хроматографической очистки с помощью препаративной ТСХ на носителе Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) было выделено два основных продукта: ди- и монохиноновое производные (соединения VIII и IX) с выходами 41 и 25%. При этом молярное соотношение пивалоилхлорида и мезопорфирина II составляло 2,3. В случае уменьшения молярного соотношения до 1,8...1,2 монозамещенный порфирин практически не образовывался. Наиболее оптимальной для первого способа синтеза была найдена следующая схема получения. Мезопорфирин II (VII) конденсировали с соответствующим хиноном в условиях активации системой *tert*-бутилширокарбонат — 4-диметиламинопиридин (Voc₂O—ДМАП) [13—15]. При этом был получен диэфир VIII с выходом 59%. Затем порфирин VIII подвергали частичному гидролизу 4 н. соляной кислотой [16]. Выход моноэфира IX после очистки с помощью препаративной ТСХ составил 40...43% за один гидролизный цикл. На последней стадии методом смешанных ангидридов с использованием системы Voc₂O—ДМАП [13—15] была проведена конденсация донорной компоненты VI с монохиноновым производным IX. После хроматографической очистки на пластинках Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck) была получена триадная система I с выходом 75%. Также получен цинковый комплекс триады Ia обработкой триады I метанольным раствором ацетата цинка.

По второму способу синтеза триады I мезопорфирин II (VII) конденсировали с донорной компонентой VI в условиях активации системой Voc₂O—ДМАП. При исследовании этой реакции удалось установить оптимальное соотношение между реагирующими компонентами для получения монозамещенного соединения X. Так, при молярном соотношении мезопорфирина II (VII) и производного диметиланилина (VI) 1 : 0,8 выход моноэфира X после хроматографической очистки составил 42%. В этих условиях кроме моноэфира X также образовывался дизамещенный порфирин XI с выходом 21%. Полученное монопроизводное X конденсировали в аналогичных условиях с соответствующим хиноном и после очистки с помощью препаративной ТСХ выделяли триадную молекулу I. В процессе хроматографической очистки на кизельгеле или силикагеле порфиринов I, X,

XI, содержащих диметиланилиновый фрагмент, было обнаружено, что порфириновое кольцо легко металлируется ионами цинка, содержащимися в сорбенте, с образованием соответствующих цинковых комплексов. Однако для исходного диметилового эфира мезопорфирина II и порфирин-хинонов VIII и IX такая высокая реакционная способность не наблюдалась. Это, по-видимому, связано с наличием в соединениях I, X, XI электронодонорной компоненты, облегчающей внедрение ионов цинка в порфирин. Содержание цинкового комплекса в полученных соединениях не превышало 5...10%, что было установлено с помощью электронных спектров и спектров флуоресценции. В спектре флуоресценции присутствуют полосы, характерные для свободного основания триады I (620, 680 нм) и ее цинкового комплекса (580, 620 нм), практически одинаковой интенсивности. В случае порфиринов X, XI наблюдались аналогичные изменения в спектрах. Последующая обработка соединений I, X, XI растворами соляной кислоты и аммиака приводила к удалению цинка и возвращению к исходному спектру свободного основания.

Для доказательства строения триадной молекулы I и порфиринов VIII—XI были использованы методы УФ, ИК, ПМР и флуоресцентной спектроскопии, а также масс-спектрометрии (метод бомбардировки быстрыми атомами в случае триады I и элементный анализ в случае соединений VIII, IX).

Для синтезированных порфиринов VIII, IX и триадной молекулы I в спектрах ПМР были обнаружены сдвиги сигналов протонов хиноновых остатков в область сильного поля по сравнению с исходным хиноном и производным диметиланилина. Подобные изменения, характерные для порфирин-хинонов с гибким ковалентным мостиком между хромофорами [2, 3, 8, 13, 14], являются следствием действия магнитной анизотропии порфиринового кольца и предполагают локализацию хинонового фрагмента над плоскостью порфирина. При этом $\Delta\delta$ составляет 0,38...0,50 м. д. для протонов хинонового кольца, 0,66...0,96 м. д. для протонов метильной группы хинона и 0,24...0,47 м. д. для протонов ближайшей к хинону метиленовой группы ковалентной цепочки. Эти данные свидетельствуют о наибольшей приближенности метильной группы к плоскости макроцикла. Для диметиланилиновой части порфиринов X, XI значения $\Delta\delta$ составляют 0,35...0,40 м. д. для протонов фенильного кольца, 0,20 — для протонов метильной группы, 0,27 м. д. для протонов ближайшей к фенильному кольцу метиленовой группы ковалентного мостика. По мере приближения к порфирину величина $\Delta\delta$ уменьшается, что связано с удалением соответствующих протонов от плоскости порфиринового кольца. Так, для β -метиленовой группы пропионильного остатка $\Delta\delta$ составляет 0,14 м. д. Из этого следует, что фенильное кольцо наиболее приближено к плоскости порфирина.

Триадная молекула I и ее цинковый комплекс Ia имеют плохо разрешенные спектры в дейтерохлороформе, что объясняется внутримолекулярным взаимодействием фрагментов. В случае триады I этого удается избежать путем прибавления к образцу 1% трифторуксусной кислоты, в результате чего происходит протонирование аминов в системе и разрушение внутримолекулярных ассоциатов, что в конечном итоге улучшает разрешение спектра ПМР. Однако оказалось, что в аналогичных условиях происходит разрушение металлокомплекса триады Ia. Поэтому в данном случае удалось четко отнести только сигналы, соответствующие мезо-протонам, протонам ароматического кольца хиноновой части молекулы и протонам фенильной группы донорной компоненты. Остальные сигналы представляют сложные мультиплеты, трудно поддающиеся расшифровке.

В масс-спектре триадной молекулы I присутствуют пики ионов с m/z 955...959, характеризующие молекулярный ион. Максимальной интенсивно-

стью в этой группе сигналов обладают пики ионов с m/z 957 (M^+) и 958 ($M + H^+$). Наличие ряда сигналов в области молекулярного иона также объясняется возможным протонированием и депротонированием соединения I.

Для порфирин-хинонов VIII, IX и триады I электронный спектр представляет собой суперпозицию спектров порфирина и хинона без изменения формы и положения полос поглощения, что указывает на отсутствие взаимодействия между ковалентно связанными хромофорами в основном состоянии. Это согласуется с литературными данными [13,14] для модельных систем такого типа.

Спектр флуоресценции порфирин-хинонов VIII, IX и триады I аналогичен спектру диметилового эфира мезопорфирина II, однако для хиноносодержащих порфиринов наблюдалось сильное тушение флуоресценции порфирина хиноном [17, 18], являющееся следствием фотоиндуцированного переноса электрона от порфирина на хинон [2—4]. Так, для соединения IX выход флуоресценции составил 13% по отношению к флуоресценции диметилового эфира мезопорфирина II.

Методом кинетической флуоресцентной спектроскопии с пикосекундным временным разрешением были установлены константы скорости переноса электрона в триадной молекуле I и ее цинковом комплексе Ia [17, 18]. Так, значение K составляет $1,5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ для триады I и $5 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$ для ее цинкового комплекса Ia (в ацетоне). Значение константы скорости переноса электрона в триадной молекуле I, измеренное при помощи пикосекундной лазерной абсорбционной спектроскопии, составляет $1,25 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ (в ТГФ). Для соединения IX величина константы скорости переноса электрона, измеренная при помощи кинетической флуоресцентной спектроскопии с пикосекундным временным разрешением, равна $2,53 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ (в метаноле).

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить высокую степень фотохимической активности триадной молекулярной системы, что представляет интерес для дальнейшего более детального изучения этого объекта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на спектрометре Shimadzu IR-435 для суспензий в вазелиновом масле или таблетках с КВг. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-240 и Beckman DU-8. Спектры ^1H ЯМР записаны на спектрометре Bruker WM-250 на рабочей частоте 250 МГц в дейтерохлороформе; внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Спектры флуоресценции получены на спектрофлуориметрах Shimadzu RF-540, Hitachi-650 и Hitachi-850. Масс-спектры регистрировали на спектрометре Kratos MS-50 бомбардировкой ускоренными атомами ксенона с энергией 6...8 Кэв. В качестве матрицы использован глицерин.

Конденсации осуществляли в безводных растворителях. Индивидуальность полученных соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ в следующих системах: Silufol UV-254, хлороформ—метанол, 10 : 1 (А); хлороформ—метанол, 5 : 1 (Б); Kieselgel F₂₅₄ (Merck), хлороформ—метанол, 15 : 1 (В); хлороформ—метанол, 5 : 1 (Г); хлороформ—гексан, 2 : 1 (Д); Alufol, хлороформ—метанол, 10 : 1 (Е).

Данные элементного анализа на С, Н, N и S соответствуют вычисленным.

4-Диметиламинокоричная кислота (III). Получают по методике [9] из 30 г (0,2 моль) 4-диметиламинобензальдегида (II). Выход 30 г (78%). $T_{\text{пл}}$ 223...224 °С (разл.). Лиг. 225 °С (разл.) [9]. ИК спектр: 1660 (СО в СООН сопряж. с С=C), 1585 (С=CPh), 1330 (*trans*-N(CH₃)₂), 986 (*trans*-CH=CH—), 812 см⁻¹ (1,4-замещ. в аром. ядре). Спектр ПМР: 7,72 (1H, д, $J = 16$ Гц, CH=CHCO), 7,46 (2H), 6,68 (2H, все д, $J = 9$ Гц, CH аром.), 6,23 (1H, д, $J = 16$ Гц, CH=CHCO), 3,04 м. д. (6H, с, CH₃).

Метиловый эфир 4-диметиламинокоричной кислоты (IV). К раствору 1,4 г (7,3 ммоль) кислоты III в 110 мл смеси метанол—вода, 10 : 1, прибавляют 120 мл раствора диазометана в

эфире, полученного из 12 г нитрозометилмочевины, при 0 °С при перемешивании. Реакционную смесь перемешивают 1 ч, растворитель удаляют, остаток кристаллизуют из гексана, сушат в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 1,5 г (колич.). $T_{пл}$ 132...133 °С (Лит. 134...136 °С [18]). ИК спектр: 2989, 2793 (C—H), 1685 (CO в COOH сопряж. с C=C), 1625, 1595 (C=C Ph), 1331 (*трет*-N(CH₃)₂), 980 (*транс*-CH=CH—), 814 см⁻¹ (1,4-замещ. в аром. ядре). Спектр ПМР: 7,63 (1H, д, $J = 16$ Гц, CH=CHCO), 7,42 (2H), 6,66 (2H, все д, $J = 9$ Гц, CH аром.), 6,22 (1H, д, $J = 16$ Гц, CH=CHCO), 3,78 (3H, с, OCH₃), 3,01 м.д. (6H, с, NCH₃).

Метилловый эфир 3-(4-диметиламинофенил)пропионовой кислоты (V). Раствор 987 мг (4,82 ммоль) соединения IV в 75 мл ТГФ гидрируют над 522 мг 10% Pd/C, пропуская водород в течение 36 ч при перемешивании. Реакционную массу фильтруют, катализатор промывают 150 мл ТГФ, растворитель удаляют, остаток экстрагируют пентаном. Пентан удаляют, остаток хроматографируют на колонке (1 × 15 см) с силикагелем L 40/100, элюируя системой хлороформ—гексан, 1 : 1. Собирают фракцию с R_f 0,81 (A). Масло сушат в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 192 мг (56%). ИК спектр (в пленке, KBr): 2900 (C—H), 1730 (CO в сл. эф.), 1610 (Ph), 1340 (*трет*-N(CH₃)₂), 807 см⁻¹ (1,4-замещ. в аром. ядре). Спектр ПМР: 7,07 (2H), 6,70 (2H, все д, $J = 8,5$ Гц, CH аром.), 3,69 (3H, с, OCH₃), 2,95 (6H, с, NCH₃), 2,94...2,84 (2H, м, CH₂CH₂CO), 2,66...2,56 м. д. (2H, м, CH₂CH₂CO).

3-(4-Диметиламинофенил)пропан-1-ол (VI). К суспензии 154 мг (4,04 ммоль) алюмогидрида лития в 100 мл эфира постепенно прибавляют раствор 856 мг (4,11 ммоль) соединения IV в 50 мл эфира при перемешивании. Реакционную массу перемешивают 1 ч, выливают в 400 мл воды, экстрагируют эфиром (3 × 300 мл), сушат над безводным сульфатом натрия и растворитель удаляют. Остаток хроматографируют на колонке (1 × 20 см) с силикагелем L 100/160, элюируя системой хлороформ—гексан, 1 : 1. Собирают фракцию с R_f 0,45 (A), растворитель удаляют. Масло сушат в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 41 мг (38%). ИК спектр (в пленке, KBr): 3300 (OH), 2898 (C—H), 1610, 1514 (Ph), 1340 (*трет*-N(CH₃)₂), 810 см⁻¹ (1,4-замещ. в аром. ядре). Спектр ПМР: 7,10 (2H), 6,73 (2H, все д, $J = 8,5$ Гц, CH аром.), 3,70 (2H, т, $J = 6,5$ Гц, CH₂CH₂CH₂O), 2,93 (6H, с, NCH₃), 2,64 (2H, т, $J = 7,5$ Гц, CH₂CH₂CH₂O), 1,88 м. д. (2H, т. т, $J_1 = 6,5$ Гц, $J_2 = 7,5$ Гц, CH₂CH₂CH₂O).

1,3,5,7-Тетраметил-4,8-диэтил-2,6-ди-(2-(2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиозил)окси-карбонилэтил)порфирин (VIII). К раствору 100 мг (0,17 ммоль) мезопорфирина II (VII) в смеси 20 мл хлороформа и 3 мл пиридина прибавляют 99,3 мг (0,40 ммоль) 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона, затем прибавляют 88 мг (0,40 ммоль) *трет*-бутилпирокарбоната при 0 °С, а затем через 10 мин 5 мг (0,04 ммоль) 4-диметиламинопиридина и перемешивают 2 ч при 20 °С. Реакционную массу выливают в 300 мл 2% соляной кислоты, экстрагируют хлороформом (3 × 30 мл) и сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляют, остаток хроматографируют на пластинках (20 × 20 см) с Kieselgel 60 F254 (Merck), элюируя системой хлороформ—гексан, 2 : 1. Собирают основную фракцию, растворитель удаляют, остаток кристаллизуют в пентане. Кристаллы сушат в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 104 мг (59%). R_f 0,42 (B). Электронный спектр (хлороформ), λ_{max} (lg ϵ): 621,3 (3,60), 567,9 (3,83), 535,3 (3,95), 499,1 (4,17), 399,7 нм (5,19). ИК спектр: 3301 (NH), 1730 (CO в сл. эф.), 1655 (CO хинона), 1589, 1555 см⁻¹ (C=C хинона). Спектр ПМР: 9,98 (2H), 9,94 (2H, все с, *мезо*-H), 7,75...7,71 (4H), 7,27...7,23 (4H, все м, CH аром.), 4,31 (4H, т, $J = 7,75$ Гц, CH₂CH₂CO), 4,24 (4H, т, $J = 6,25$ Гц, CH₂CH₂O), 4,06 (4H, к, $J = 7,5$ Гц, CH₂CH₂CH₃), 3,63 (6H), 3,56 (6H, все с, CH₃ порф.), 3,14 (4H, т, $J = 7,75$ Гц, CH₂CH₂CO), 3,13 (4H, т, $J = 6,25$ Гц, CH₂CH₂O), 1,87 (6H, т, $J = 7,5$ Гц, CH₂CH₃), 1,78 (6H, с, CH₃ хин.).

1,3,5,7-Тетраметил-4,8-диэтил-6-(2-карбоксиэтил)-2-(2-(2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиозил)оксикарбонилэтил)порфирин (IX). К раствору 40 мг (0,04 ммоль) порфирина VIII в 2 мл диоксана прибавляют 25 мл 4 н. соляной кислоты и перемешивают 1 ч при 20 °С. Реакционную смесь выливают в 300 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 30 мл), экстракт промывают водой (3 × 300 мл), сушат сульфатом натрия, растворитель удаляют. Остаток подвергают препаративной ТСХ на пластинках (15 × 15 см) с силикагелем L 5/40, элюируя системой хлороформ—метанол, 10 : 1. Собирают фракцию с R_f 0,39 (B), кристаллизуют в пентане и сушат в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 19 мг (43%). Электронный спектр (хлороформ), λ_{max} (lg ϵ): 620,5 (3,61), 566,9 (3,75), 533,5 (3,92), 499,1 (4,07), 399,7 нм (5,16). ИК спектр (вазелиновое масло, KBr): 3306 (NH), 1735 (CO в сл. эф.), 1700 (CO в COOH), 1660 (CO хинона), 1585, 1550 см⁻¹ (C=C хинона). Спектр ПМР: 9,98 (3H), 9,93 (1H, все с, *мезо*-H), 7,71...7,66 (2H), 7,24...7,19 (2H, все м, CH аром.), 4,34 (2H, т, $J = 8$ Гц, CH₂CH₂COOH), 4,28 (2H, т, $J = 7,75$ Гц,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 4,20 (2H, т, $J = 6,25$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 (2H), 4,01 (2H, все к, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3), 3,63 (3H), 3,59 (3H), 3,58 (3H), 3,54 (3H, все с, CH_3 порф.), 3,31 (2H, т, $J = 8$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 3,12 (2H, т, $J = 7,75$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3,04 (2H, т, $J = 6,25$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,87 (3H), 1,83 (3H, все т, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3), 1,48 (3H, с, CH_3 хин.).

1,3,5,7-Тетраметил-4,8-диэтил-2-(2-карбоксиэтил)-6-(2-(3-(4-диметиламинофенил)пропил)оксикарбонилэтил)порфирин (X) и 1,3,5,7-тетраметил-4,8-диэтил-2,6-ди-(2-(3-(4-диметиламинофенил)пропил)оксикарбонилэтил)порфирин (XI). К раствору 35 мг (0,2 ммоль) соединения VI и 143 мг (0,24 ммоль) мезопорфирина II (VII) в смеси 20 мл хлороформа и 3 мл пиридина при 0 °С прибавляют 37 мг (0,17 ммоль) ди-*трет*-бутилпироккарбоната и через 10 мин 2,2 мг (0,02 ммоль) 4-диметиламинопиридина и перемешивают 2 ч при 20 °С. Реакционную массу выливают в 300 мл 2% соляной кислоты, экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл) и сушат сульфатом натрия. Растворитель удаляют, остаток хроматографируют на колонке (3 × 15 см) с силикагелем L 100/160. Элюируют системой хлороформ—гексан, 2 : 1, выделяя 1,3,5,7-тетраметил-4,8-диэтил-2,6-ди-(2-(3-(4-диметиламинофенил)пропил)оксикарбонилэтил)порфирин (XI), затем, элюируя системой хлороформ—метанол, 25 : 2, выделяют соединение X. Порфирин X хроматографируют на пластинах (20 × 20 см) с кизельгелем, элюируя системой хлороформ—метанол, 25 : 1. Соединения X, XI обрабатывают соляной кислотой и раствором аммиака аналогично триаде I.

Спектр ПМР соединения X ($\text{CDCl}_3 + 1\% \text{CF}_3\text{COOH}$): 10,90 (3H), 10,68 (1H, все с, *мезо*-H), 7,24 (2H), 7,17 (2H, все д, $J = 8$ Гц, CH аром. Ph), 4,47 (4H, т, $J = 7$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 4,11 (4H, к, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3), 4,04 (2H, т, $J = 6,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,67 (6H), 3,63 (6H, все с, CH_3 порф.), 3,22 (4H, т, $J = 7$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3,14 (6H, с, NCH_3), 2,59 (2H, т, $J = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,83 (2H, т. т, $J_1 = 6,5$ Гц, $J_2 = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,72 (6H, т, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3), -3,97 (1H), -4,05 м. д. (1H, все с, NH).

Спектр ПМР соединения XI ($\text{CDCl}_3 + 1\% \text{CF}_3\text{COOH}$): 10,05 (4H, с, *мезо*-H), 6,69 (4H), 6,37 (4H, все д, $J = 8$ Гц, CH аром. Ph), 4,38 (4H, т, $J = 7$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 4,10 (4H, т, $J = 6,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,09 (4H, к, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3), 3,64 (6H), 3,62 (6H, все с, CH_3 порф.), 3,26 (4H, т, $J = 7$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 2,74 (12H, с, NCH_3), 2,37 (4H, т, $J = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,83 (6H, т, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3), 1,74 м. д. (4H, т. т, $J_1 = 6,5$ Гц, $J_2 = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

1,3,5,7-Тетраметил-4,8-диэтил-2-(2-(2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил)оксикарбонил)этил-6-(2-(3-(4-диметиламинофенил)пропил)оксикарбонилэтил)порфирин (I). А. Получают по методике для соединения VIII из 11 мг (0,014 ммоль) порфирина IX. После хроматографической очистки остаток растворяют в 30 мл хлороформа. Экстракт промывают 2% соляной кислотой (2 × 300 мл), водой (2 × 300 мл) и сушат над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляют, остаток кристаллизуют в пентане. Кристаллы сушат в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 10 мг (76%). R_f 0,33 (B). Электронный спектр (хлороформ). λ_{max} (lg ϵ): 621,1 (3,30), 568,1 (3,80), 534,7 (3,87), 499,1 (4,06), 400,3 нм (5,19). ИК спектр (вазелиновое масло, КВг): 3295 (NH), 1725 (CO в сл. эф.), 1650 (CO хинона), 1610, 1510 (C=C Ph), 1574, 1550 cm^{-1} (C=C хинона). Спектр ПМР ($\text{CDCl}_3 + 1\% \text{CF}_3\text{COOH}$): 10,72 (1H), 10,68 (1H), 10,56 (2H; все с, *мезо*-H), 8,12...8,04 (2H), 7,73...7,65 (2H, все м, CH аром. Ph), 7,30 (2H), 7,14 (2H, все д, $J = 8$ Гц, CH аром. Ph), 4,47 (2H), 4,43 (2H, все т, $J = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 4,33 (2H, т, $J = 6,25$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,15 (4H, к, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3), 4,05 (2H, т, $J = 6,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,70 (3H), 3,68 (6H), 3,66 (3H, все с, CH_3 порф.), 3,42 (2H, т, $J = 6,25$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,13 (4H, т, $J = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 3,07 (6H, с, NCH_3), 2,59 (2H, т, $J = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2,36 (3H, с, CH_3 хин.), 1,83 (2H, т. т, $J_1 = 6,5$ Гц, $J_2 = 7,5$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,76 м. д. (6H, т, $J = 7,5$ Гц, CH_2CH_3). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %): 959 ($(M + 2H)^+$, 40), 958 ($(M + H)^+$, 70), 957 (M^+ , 100), 956 ($(M - H)^+$, 30), 955 ($(M - 2H)^+$, 20).

Б. Получают по методике для соединения VIII из 26 мг (0,037 ммоль) порфирина X и 21 мг (0,084 ммоль) 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона. Остаток хроматографируют на колонке с сефадексом LH-20, элюируя хлороформом. Окончательную очистку проводят повторным хроматографированием на пластинах (20 × 20 см) с кизельгелем в системе хлороформ—гексан, 4 : 1. Выход 9 мг (26,6%). R_f 0,33 (B). Масс-спектр, m/z (относительная интенсивность, %): 959 ($(M + 2H)^+$, 40), 958 ($(M + H)^+$, 70), 957 (M^+ , 100), 956 ($(M - H)^+$, 30), 955 ($(M - 2H)^+$, 20).

Цинковый комплекс 1,3,5,7-тетраметил-4,8-диэтил-2-(2-(2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил)оксикарбонил)этил-6-(2-(3-(4-диметиламинофенил)пропил)оксикарбонилэтил)порфирина (I а). К раствору 5 мг (0,005 ммоль) соединения I в 20 мл хлороформа прибавляют 3 мл насыщенного раствора ацетата цинка в метаноле. Реакционную смесь перемешивают 30 мин при 20 °С, промывают водой (3 × 100 мл), сушат сульфатом натрия, пропускают через слой

(2,5 × 4,5 см) оксида алюминия (IV степени активности, нейтральный), растворитель удаляют. Остаток кристаллизуют в пентане и сушат в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 5 мг (96%). R_f 0,34 (В). Электронный спектр (хлороформ), λ_{\max} (lg ϵ): 570,9 (7,31), 535,1 (7,26), 405,1 нм (8,35). ИК спектр (в пленке, KBr): 1730 (СО в сл. эф.), 1655 (СО хинона), 1610, 1510 (C=C Ph), 1580, 1550 cm^{-1} (C=C хинона). Спектр ПМР (CDCl_3): 10,05...9,9 (4H, м, мезо-H), 7,75 (2H, м, СН хин.), 7,42...7,21 (2H, м, СН хин.), 7,42...7,21 (2H, м, СН аром. Ph), 3,55 (3H, с, CH_3 порф.), 1,4 м. д. (3H, с, CH_3 хин.).

Авторы выражают благодарность Розынову Б.В. за регистрацию масс-спектров триадной молекулы и Окада Т. за определение констант скоростей переноса электрона в триаде I и ее цинковом комплексе Ia при помощи лазерной абсорбционной спектроскопии.

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (грант 94-03-08070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боровков В. В., Евстигнеева Р. П., Стрекова Л. Н., Филиппович Е. И., Хайрутдинов Р. Ф. // Успехи химии. — 1989. — Т. 58. — С. 1032.
2. Грибкова С. Е., Лузина В. Н., Евстигнеева Р. П. // Успехи химии. — 1993. — Т. 62. — С. 1020.
3. Nishitani S., Kurata N., Sakata Y., Misumi S. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 7771.
4. Mataga N., Karen A., Okada T., Nishitani S., Kurata N., Sakata Y., Misumi S. // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88. — P. 5138.
5. Gust D., Moore T. A., Moore A. L., Barrett D., Harding L. O., Markings L. R., Liddell P. A., Schryver F. C., Auverder M. van der, Bensasson R. V., Rougel M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110. — P. 321.
6. Gust D., Moore T. A., Moore A. L., Seely G., Liddell P. A., Barrett D., Harding L. O., Ma X. C., Lee S.-J., Gao F. // Tetrahedron. — 1989. — Vol. 45. — P. 4867.
7. Wasielewski M. R., Niemczyk M. P., Johnson D. G., Swec W. A., Minsek D. W. // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 45. — P. 4785.
8. Sanders G. M., Dijk M. van, Veldhuizen A. van, Plas H. C. van der // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1986. — N 17. — P. 1311.
9. Shozze C. W. // J. Chem. Soc. — 1930. — Vol. 132. — P. 968.
10. Fischer H., Orth H. Die Chemie des Pyrrois. — Leipzig: Akademische Verlag, 1937. — 766 S.
11. Battersby A. R., Buckley D. Q. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1976. — N 21. — P. 879.
12. Мевх А. Т., Голуб Н. Б., Варфоломеев С. Д., Филиппович Е. И., Макаров В. А., Евстигнеева Р. П. // Биоорган. химия. — 1983. — Т. 8. — С. 1056.
13. Евстигнеева Р. П., Боровков В. В., Филиппович Е. И., Свиридов С. И. // ДАН. — 1987. — Т. 293. — С. 1130.
14. Боровков В. В., Филиппович Е. И., Евстигнеева Р. П. // ХГС. — 1988. — № 5. — С. 609.
15. Боровков В. В., Евстигнеева Р. П., Филиппович Е. И., Розынов Б. В. // ДАН. — 1989. — Т. 308. — С. 874.
16. Traylor T. G., Chang C. K., Glibel J., Berzini A., Mincey T., Cannon J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101. — P. 6716.
17. Borovkov V. V., Evstigneeva R. P., Struganova I. A., Kamalov V. F., Toleutaev B. N. // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95. — P. 6437.
18. Боровков В. В., Евстигнеева Р. П., Камалов В. Ф., Струганова И. А., Толеутаев Б. Н. // Оптика и спектроскопия. — 1990. — Т. 68. — С. 81.

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 117571

Research institute of innovative technology
for the Earth, Kyoto 619-02, Japan

Поступило в редакцию 10.12.94