

Синтез молекулярных комплексов на основе порфиринов для изучения переноса энергии и первичного разделения зарядов при фотосинтезе

С.Е.Грибкова, Р.П.Евстигнеева, В.Н.Лузгина

Московский институт тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова
117571, Москва, просп. Вернадского, 86, факс (095)430–7983

Рассмотрен и систематизирован материал по синтезу, пространственной структуре и фотохимическим свойствам молекулярных диадных систем на основе порфиринов как синтетических моделей реакционного центра фотосинтеза.

Библиография — 102 ссылки.

Оглавление

I. Введение	1020
II. Методы синтеза и фотохимические свойства модельных соединений	1020
III. Заключение	1035

I. Введение

В настоящее время большой интерес ученых вызывает процесс превращения световой энергии в химическую. Для решения этой задачи создаются молекулярные фотосинтетические системы, воспроизводящие на более простом уровне отдельные стадии природного фотосинтеза. Примером таких моделей могут служить донорно-акцепторные системы на основе порфириновых структур.^{1–3}

Наиболее важной стадией трансформации световой энергии в химическую является фотохимическое разделение зарядов фотосинтетической системы. В природе эта задача решается за счет создания в процессе эволюции фотосинтетических реакционных центров, в которых разделение зарядов происходит с рекордно высокой скоростью. Исследования последних лет показали, что синтетические молекулярные системы типа D–P–Q, т.е. модели, содержащие светочувствительный пигмент (P), донор (D) и акцептор (Q) электронов, также способны давать структуры D⁺–P–Q[–] с разделенными зарядами, имитирующими первичное разделение зарядов в фотосинтезе, при котором синглетно-возбужденный порфирин восстанавливает акцептор, и сам восстанавливается донором. Такие модельные

системы позволяют детально изучить зависимость самого процесса от расстояния между донором и акцептором, от их взаимной ориентации, свободной энергии реакции, электронного взаимодействия и скоростей переноса электронов.^{4–6}

В основе всех описанных соединений, содержащих связанные хромофоры, лежат два типа систем: молекулярные диады и многокомпонентные структуры — триады, тетрады, пентады.

В данном обзоре обсуждаются синтетические методы создания молекулярных ансамблей⁷ и рассматриваются возможности изучения переноса энергии и первичного разделения зарядов при фотосинтезе на моделях диад — простейших системах фотосинтетического электронного переноса, состоящих из хромофоров, ковалентно связанных с донором или акцептором.

II. Методы синтеза и фотохимические свойства модельных соединений

1. Димеры порфиринов

Исследования структуры реакционных центров фотосинтетических бактерий и механизма переноса электронов показали, что реакционный центр состоит из шести взаимодействующих тетрапиррольных пигментов. Также было установлено, что первичным электронным донором служит «специальная пара», состоящая из двух агрегированных молекул хлорофилла. Поэтому актуальной проблемой в изучении первичного процесса фотосинтеза является создание ковалентно связанных конформационно-ограниченных структур, содержащих две и более порфириновые единицы, т.е. молекулярных ансамблей, способных с большой эффективностью участвовать в направленных реакциях энергетического и электронного переноса.^{4, 8–10}

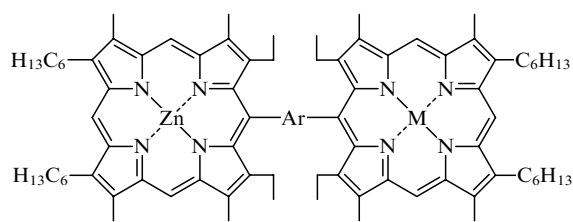
С.Е.Грибкова. Аспирантка кафедры Химии и технологии тонкого органического синтеза МИТХТ. Телефон 437–1925

Область научных интересов: синтез порфиринов, аминокислотных производных порфиринов и порфирин-хинонов.

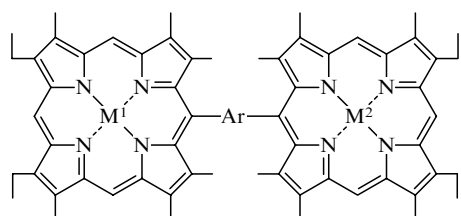
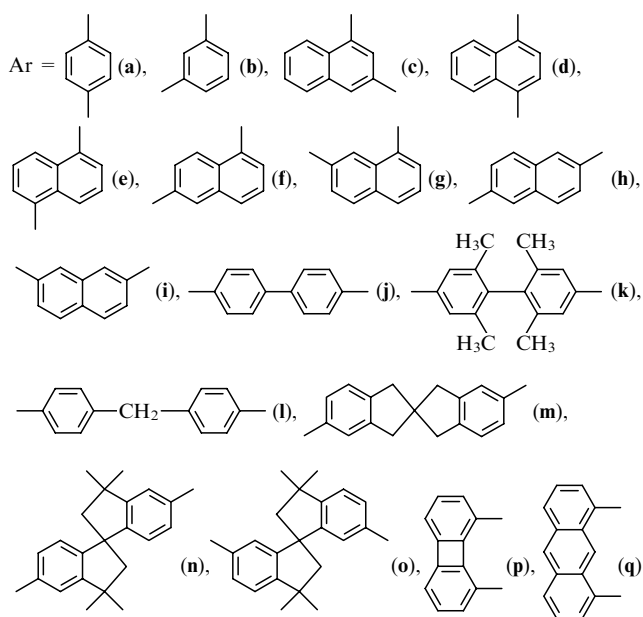
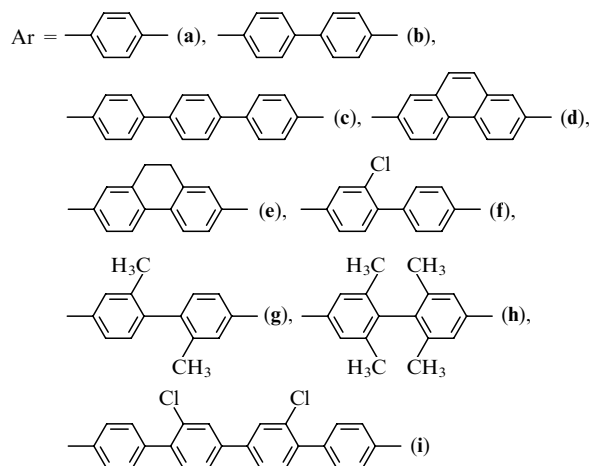
Р.П.Евстигнеева. Член-корреспондент РАН, профессор той же кафедры. Область научных интересов: синтез и изучение молекулярных систем для искусственного фотосинтеза. Синтез биологически активных соединений.

В.Н.Лузгина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Область научных интересов: синтез порфиринов и модельных соединений на их основе для изучения первичного процесса фотосинтеза.

Дата поступления 3 мая 1993 г.



1a–q: M = 2H

2a–o: M = Fe^{III}3a–i: M¹ = M² = 2H4a–h: M¹ = Zn; M² = Fe^{III}

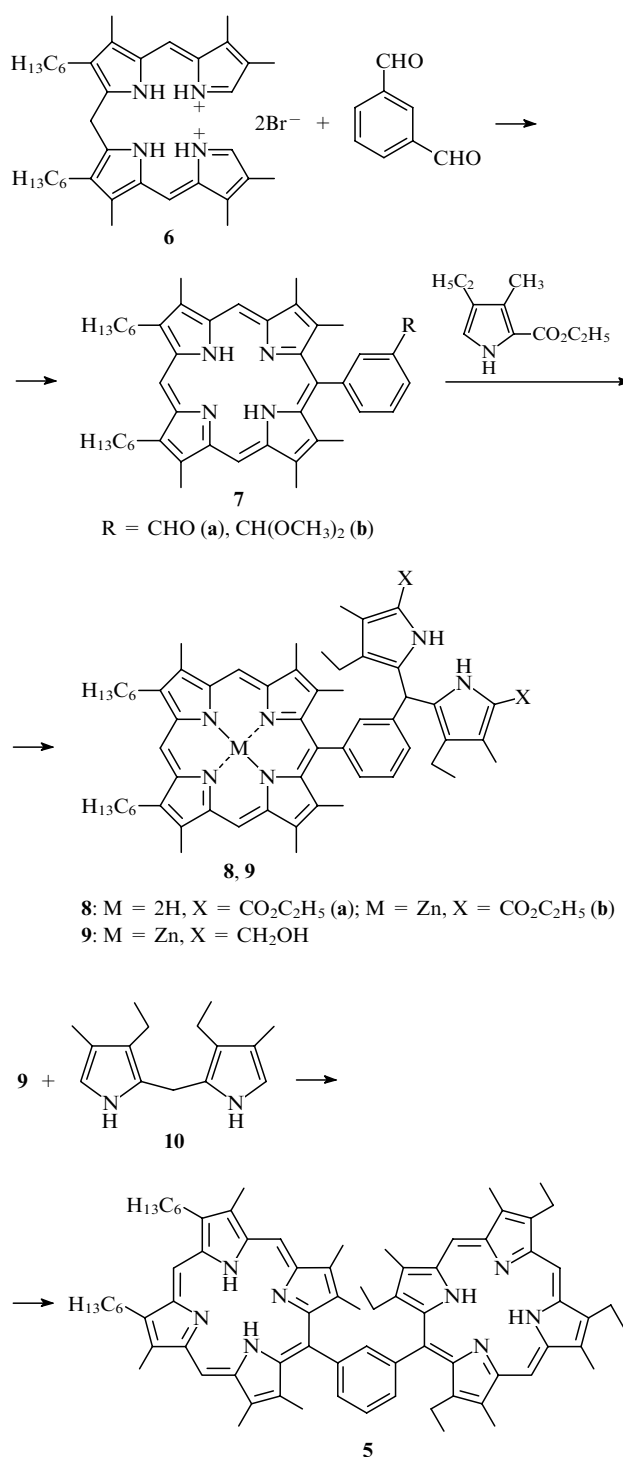
а. Методы синтеза димеров порфиринов

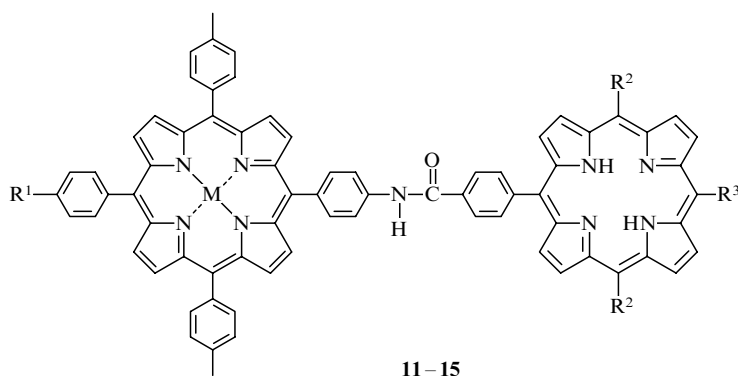
Синтез первых димеров порфиринов был описан еще в семидесятые годы.¹ С того времени получены и изучены разнообразные многокомпонентные тетрапиррольные соединения.^{11–14}

Интересными моделями, как было показано, являются октаалкилпорфириновые димеры **1a–q**,^{8,9,15} **2a–o**¹⁶ и **3a–i**,¹⁷ **4a–h**,¹⁸ связанные ароматическими спейсерами.

В этих димерах два порфириновых кольца жестко удерживаются в определенной конформации за счет пространственных затруднений. Ароматический спейсер остается перпендикулярным к средней плоскости порфирина, сводя к минимуму прямое π – π -взаимодействие между порфирином и связующим мостиком.

Схема 1





11: M = 2H; R¹ = NHCOCH₃;

R² = , R³ =

12: M = Zn; R¹ = NHCOCH₃;

R² = , R³ =

13: M = 2H; R¹ = NHCOCH₃; R² = R³ =

14: M = 2H; R¹ = CH₃; R² = R³ =

15: M = Zn; R¹ = CH₃; R² = R³ =

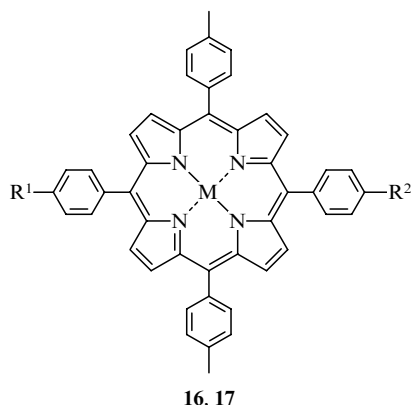
Спейсер, использованный в соединениях **1m** и **1n**, имитирует хромофоры конформации типа «твист», такие как геммы и хлорофиллы в природных системах, а соединение **1o** моделирует хромофор, «твист»-конформация которого частично совпадает с геометрией «специальной пары» в бактериальном фотосинтетическом реакционном центре. Все эти симметричные порфирины **1a–q**, **2a–o**, **3a–i** и **4a–h** были синтезированы из соответствующего арильного диальдегида по методу Чанга.^{19, 20}

Для синтеза несимметричного димера **5** использовали альтернативный подход (схема 1). Конденсацией 1,19-дидеоксибиладисен-*ac*-дигидробромида (**6**) с изопталевым альдегидом был получен порфирин **7a** с формильной группой, который в результате реакции с этиловым эфиром 4-этил-3-метил-2-пирролкарбоновой кислоты образовывал порфирин-дипирролилметан **8a**. Последний сначала был превращен в цинковый комплекс **8b**, а затем обработан LiAlH₄ для получения соответствующего диола **9**, взаимодействие которого с 5,5'-незамещенным дипирролилметаном **10** дало димер **5** с выходом 9% (см.⁹).

Основной задачей, которую решали на примере данных структур, являлось выяснение природы и степени взаимодействия порфириновых составляющих этих ансамблей.

Димеры порфиринов **11–15** использовались для изучения фотоиндуцированного электронного переноса и переноса энергии возбужденного состояния между порфиринами.²¹

Ниже в качестве примера описан синтез димера порфиринов **11**. Диэфир **16** омыляли до соответствующего моноэфира, из которого действием тионилхлорида получали



16: R¹ = R² = COOCH₃; M = 2H

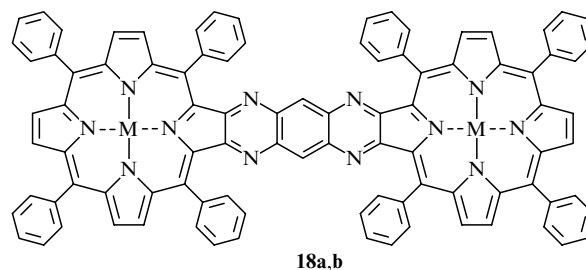
17: R¹ = R² = NHCOCH₃; M = 2H

хлорангидрид. Конденсация последнего с 5-(4-аминофенил)-15-(4-ацетидаминофенил)-10,20-бис(4-метилфенил)-порфирином, который, в свою очередь, был получен частичным гидролизом соединения **17**, приводит к амиду **11** с выходом 93%.

Аналогично был синтезирован димер порфирина **12** с выходом 63%. В этом случае хлорангидрид монокарбокси-порфирина конденсировали с цинковым комплексом 5-(4-аминофенил)-15-(4-ацетидаминофенил)-10,20-бис(4-метилфенил)порфирина.

5-(4-Метоксикарбонилфенил)-10,15,20-трис-(пентафторфенил)порфирин был получен по методу Линдсея конденсацией пиррола, пентафторбензальдегида и метил-4-формилбензоата с трифторуксусной кислотой и последующим окислением образовавшегося продукта 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном, после чего проводился гидролиз эфира, а кислота вводилась в реакцию с тионилхлоридом. Взаимодействие образовавшегося хлорангидрида порфирина с избытком 5,15-бис(4-аминофенил)-10,20-бис(4-метилфенил)порфирина приводит к диаде **13**. Димеры **14** и **15** были синтезированы по такой же схеме с выходами 95 и 54% соответственно.²¹

Пространственное расположение порфиринов в системе **18** и расстояние между ними (7.5 Å) очень похожи на таковые для центральных гемов в цитохромных единицах фотосинтетического реакционного центра бактерии *Rhodospseudomonas viridis*,²² где тетрапиррольные макроциклы почти копланарны и связаны таким образом, что расстояние между порфиринами составляет 7.5–8.5 Å.



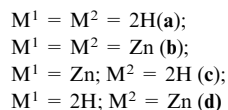
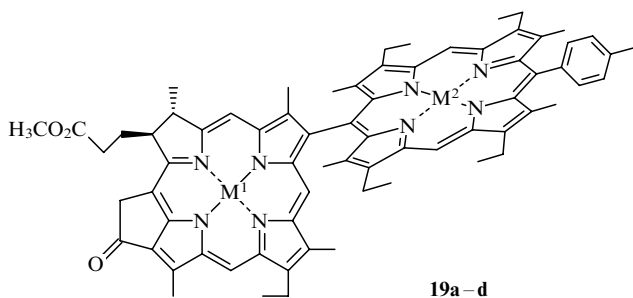
M = 2H (a), Zn (b)

Стратегия синтеза такой жесткосвязанной бис-порфириновой системы включает конденсацию α-диона (17,18-диоксо-5,10,15,20-тетрафенилхлорина) с тетрагидрохлоридом 1,2,4,5-бензотетраамина, взятых в соотношении 2:1, в пиридине. Выход димера **18** составлял 71%.

Как уже обсуждалось выше, электронные доноры и акцепторы в фотосинтетических реакционных центрах расположены на фиксированном расстоянии с определенной ориентацией друг относительно друга, что обеспечивает эффективное фотоиндуцированное разделение зарядов и задерживает их рекомбинацию. Однако, как считается, большое влияние на скорость электронного переноса оказывает интермедиатор, который находится между донором и акцептором.

Например, в бактериальном фотосинтетическом реакционном центре молекула бактериохлорофилла (BChl) расположена между димерным бактериохлорофилльным донором (BChl₂) и бактериофеофитиновым акцептором (BP). Полагают, что процесс «суперобмена», который представляет собой смешение энергетически низколежащих ионных и виртуальных состояний промежуточного бактериохлорофилла и избирательно возбужденного донора, может привести к значительному увеличению скорости разделения зарядов.²⁴

Для лучшего понимания влияния энергетически низколежащих состояний, образующихся в процессе переноса заряда, на фотофизические характеристики донорно-акцепторных систем была синтезирована серия хлорофилл-порфириновых молекул с фиксированным расстоянием между двумя макроциклами.²⁴



Димер **19a** был получен из метилпирофеофорбида *d* и *n*-толилальдегида конденсацией их с соответствующим дипирролилметаном и последующим окислением образующегося порфириногена хлоранилом.

Найдено,²⁴ что реакция димера **19a** с ацетатом цинка при комнатной температуре приводит к продукту **19d**, а при кипячении — к **19b**. После обработки **19b** небольшим количеством дихлоруксусной кислоты он теряет атом цинка более легко, чем хлориновый макроцикл, поэтому **19c** лучше получить из **19b**.

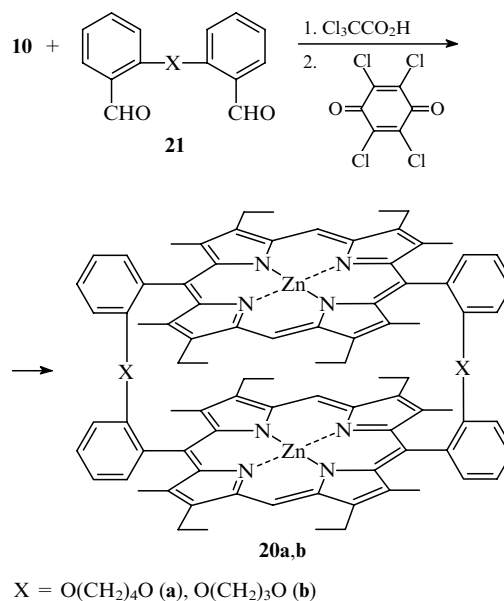
Структуры **19a–d** содержат молекулу хлорофилла, жестко связанную с порфирином, при этом π -системы обоих макроциклов, ограниченные стерическими взаимодействиями, перпендикулярны друг другу. Такая ориентация предпочтительна для имитации геометрической зависимости между бактериохлорофилльным донором и спейсером (BChl₂ и BChl) в фотосинтетических реакционных центрах.^{23, 24}

Интересны димеры порфиринов, макроциклы которых находятся в конфигурации «face-to-face». Соединения такого типа **20a,b** были синтезированы из 3,3'-диэтил-4,4'-диметил-2,2'-дипирролилметана (**10**) и диальдегида **21** (схема 2).^{25, 26}

Хотя выходы **20a,b** невысокие, 5 и 2% соответственно, реакция заслуживает внимания с точки зрения ее простоты и легкости получения исходных материалов.²⁶

Химия димеров порфиринов и их металлокомплексов в настоящее время находится в стадии становления, и широкий

Схема 2



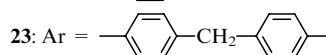
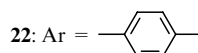
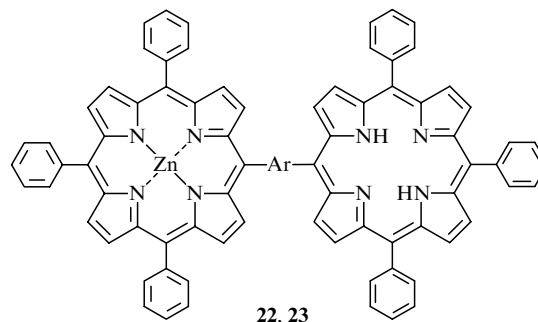
круг проблем в этой области еще ждет своего решения. Однако накопленный экспериментальный материал свидетельствует о важном значении данного направления.¹²

6. Фотохимия димеров порфиринов

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в исследовании фотохимических свойств модельных соединений. Среди вопросов, возникающих при изучении фотохимии таких молекулярных структур, самым важным состоит в выявлении особенностей организации фотосинтетического аппарата, обеспечивающего высокую эффективность разделения зарядов.

При проведении спектральных исследований систем **1a–q** было показано, что скорости прямого электронного переноса при увеличении расстояния «центр–центр» между двумя порфиринами понижаются, в то время как скорости обратного электронного переноса остаются почти постоянными [константа скорости $K = (4 \div 6) \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$] в ряду расстояний «центр–центр» от 8 до 22 Å и не зависят от ориентации и структуры спейсера.¹⁵

Также было замечено, что интенсивность флуоресценции металлосодержащего порфирина значительно ослабевает, тогда как интенсивность флуоресценции второй порфириновой составляющей усиливается, что свидетельствует об эффективном переносе энергии возбуждения из синглетного состояния.²⁷



Результаты, совпадающие с данными, описанными в работе²⁷, были получены для димеров **22** и **23**.²⁸ Хотя авторы²⁸ использовали другие порфириновые субъединицы, представленные модели по геометрическим параметрам аналогичны соединениям **1b** и **11**.

В последние годы внимание ученых привлекает роль промежуточного линкера в определении электронного связывания между донором и акцептором электронов, которое делает возможным реакции электронного переноса. Найдено, что когда донор и акцептор ковалентно связаны жестким спейсером, скорости электронного переноса возрастают. Также было замечено, что при использовании ароматических спейсеров константа скорости зависит от расстояния между хромофорами значительно меньше, чем при использовании алифатических линкеров. Так, увеличение длины ароматического спейсера на 4 Å приводит к понижению скорости в 20 раз, в случае же алифатического мостика скорость падает в 100 раз. Такое огромное различие объясняется тем, что электронный перенос в случае ароматического линкера идет по механизму «суперобмена». Кроме того, была найдена зависимость константы скорости электронного переноса от электронной структуры спейсера.

Все эти данные указывают на то, что реакции электронного переноса между связанными спейсером хромофорами обусловлены донорно-акцепторным взаимодействием.¹⁷

Авторы работы¹⁶ описали дипорфирины, состоящие из гибридных металлокомплексов **2a–o** с различными взаимными ориентациями и рядом ароматических спейсеров, включающих фрагменты бензола, нафтола и спиробииндана.

На примере этих жестко связанных соединений было показано, что реакции разделения и рекомбинации заряда проявляют разную дистанционную зависимость. Константа скорости разделения заряда связана, главным образом, с расстоянием и не проявляет никакой ориентационной зависимости, тогда как на константу скорости рекомбинации заряда практически не влияют ни расстояние, ни взаимная ориентация.

В отличие от хорошо установленной дистанционной зависимости данные о взаимосвязи скорости электронного переноса и угла между донором и акцептором практически отсутствуют,¹⁸ хотя, как считают авторы работы¹⁶, их недавние исследования затрагивают именно эту проблему.

Первые результаты, свидетельствующие об ориентационной зависимости, были получены при использовании ряда биспорфириновых молекул **4a–h**, в которых угол между донором и акцептором систематически изменяется.

В этих молекулах скорость внутримолекулярного электронного переноса различается на порядок при изменении угла между порфириновыми единицами.^{17,18}

В димерах **4a–c** было измерено расстояние «край–край», которое составило соответственно 5.8, 10.1 и 14.4 Å. Исследования показали, что с увеличением длины спейсера уменьшается константа скорости электронного переноса: $(4 \pm 1) \cdot 10^{10}$, $(7 \pm 1) \cdot 10^9$ и $(1.1 \pm 1) \cdot 10^9$ с⁻¹ для соединений **4a–c** соответственно. Однако, авторы работы¹⁷ относят это уменьшение скорости не за счет увеличения расстояния между хромофорами, а за счет разрыва в конъюгации спейсера из-за бифенильного «твист»-угла (50°) при каждом соединении двух фенильных колец. Недостаточное перекрытие хромофоров при таком значении угла приводит приблизительно к шестикратному понижению скорости электронного переноса на фенильное кольцо, что подтверждается полученными результатами.¹⁷

Большая работа была проведена по изучению фотохимических характеристик димеров **11–15**.²¹

Результаты ясно показали наличие синглет-синглетного энергетического переноса между порфириновыми компонентами димеров **11–13** и **15**. Наблюдаемый также фотоиндуцированный электронный перенос в **13** и **15** подтвердил наличие электронных обменных взаимодействий в этих молекулах,

которые, вероятно, ведут к увеличению константы скорости синглет-синглетного энергетического переноса. Тот факт, что тушение флуоресценции наблюдается только в диадах, где заряд-разделенное состояние лежит на более низком энергетическом уровне, чем первичное возбужденное синглетное состояние, подтверждает отнесение процесса флуоресцентного тушения к электронному переносу, а не к другим фотофизическим или фотохимическим процессам.^{21,24}

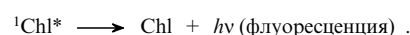
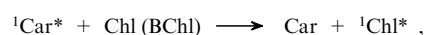
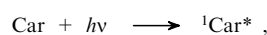
Фотофизические свойства соединений **19b** и **19c** можно непосредственно сравнить с характеристиками димера BChl₂ в природных реакционных центрах. Спектроскопические исследования природного реакционного центра не предоставили доказательств образования ионной пары BChl⁺ – BChl⁻ в бактерио-хлорофилльном димере, но позволили предположить, что энергетически низколежащее состояние димера с разделенными зарядами перекрывается с синглетным состоянием димера, находящимся на еще более низком энергетическом уровне. Результаты изучения молекулы **19b** показали, что низколежащее заряд-разделенное состояние расположено на 0.1 эВ выше возбужденного синглетного состояния, и это сильно влияет на скорость распада **19b** без образования ионной пары. Возможно, что димер BChl₂ в природных реакционных центрах также быстро распадается, аналогично **19b**.

Большое сходство фотофизических характеристик димеров реакционного центра и гетеродимеров **19b,c** предполагает проведение дальнейших исследований в этом направлении.²⁴

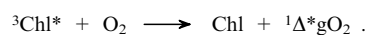
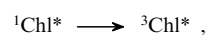
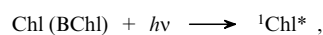
2. Порфирин-каротиноидные соединения

Большой интерес представляют работы по получению и изучению свойств молекулярных диад, состоящих из порфирина или производного хлорофилла и каротиноидного полиена.

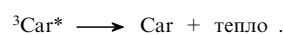
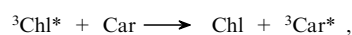
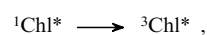
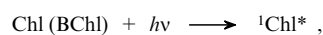
Каротиноиды (Car) имитируют функции антенны, поглощая свет в той области солнечного спектра, где хлорофилл не является эффективным, и переносят энергию возбужденного синглетного состояния к хлорофиллу.^{1, 6, 29–35}



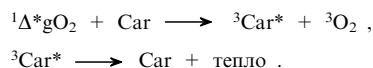
Кроме того, они играют роль фотозащиты. При облучении хлорофиллов образуются долгоживущие возбужденные триплетные состояния. Хлорофилльные триплеты реагируют с кислородом, образуя синглетный кислород (¹Δ^gO₂), который является очень реакционноспособным и поэтому опасным для тканей растений.



Каротиноидные полиены предотвращают разрушение тканей растений синглетным кислородом путем «гашения» триплетного состояния хлорофилла до его взаимодействия с кислородом. Этот процесс переноса энергии от триплетного состояния Chl приводит к триплету каротиноида (безвредное состояние) и исходному состоянию хлорофилла.

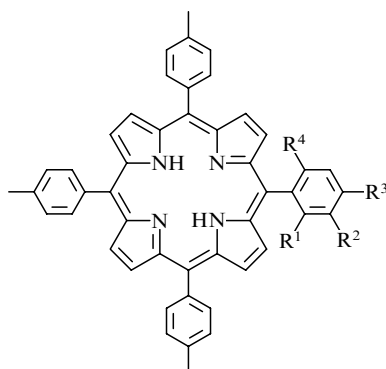


Каротиноиды могут также выполнять функцию фото-защиты путем «гашения» синглетного кислорода.



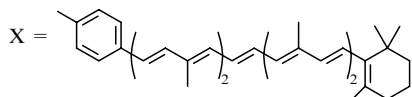
Установлено, что при некоторых условиях каротиноидные полиены могут действовать как доноры электронов в фотосинтетических системах, хотя значение их как доноров электронов не известно.^{1, 6, 29–35}

Для изучения фотохимических характеристик каротиноидов, а именно, их функций фотопротектора и антенны, был получен ряд порфирина-полиеновых соединений **24–37**.^{36–41}



24–37

- 24: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = NHCOX$
 25: $R^1 = R^3 = R^4 = H$; $R^2 = NHCOX$
 26: $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = NHCOX$
 27: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = CONHX$
 28: $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = CONHX$
 29: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = \text{O}-\text{CH}_2-\text{X}$
 30: $R^1 = R^3 = R^4 = H$; $R^2 = \text{O}-\text{CH}_2-\text{X}$
 31: $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = \text{O}-\text{CH}_2-\text{X}$
 32: $R^2 = R^3 = H$; $R^1 = R^4 = \text{O}-\text{CH}_2-\text{X}$
 33: $R^3 = R^4 = H$; $R^1 = R^2 = \text{O}-\text{CH}_2-\text{X}$
 34: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = O(CH_2)_3OCOX$
 35: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = O(CH_2)_2OCOX$
 36: $R^1 = R^2 = R^4 = H$; $R^3 = COO-\text{CH}_2-\text{X}$
 37: $R^2 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = COO-\text{CH}_2-\text{X}$



а. Методы синтеза порфирина-каротиноидных соединений

Соединения **24–36** получены конденсацией соответствующих 5-аминофенил-10,15,20-трис(4-метилфенил)порфиринов с хлорангидридом 7'-апо-7'-(4-карбоксифенил)-β-каротина.

Для синтеза соединений **27, 28** использовали 7'-апо-7'-(4-аминофенил)-β-каротин и хлорангидрид порфирина, полученный обработкой 5-карбоксифенил-10,15,20-трис(4-метилфенил)порфирина оксалилхлоридом.³⁶

Реакция 5-гидроксифенил-10,15,20-трис(4-метилфенил)порфиринов с 7'-апо-7'-(4-иодметилфенил)-β-каротином приводит к модельным системам **29–31**.

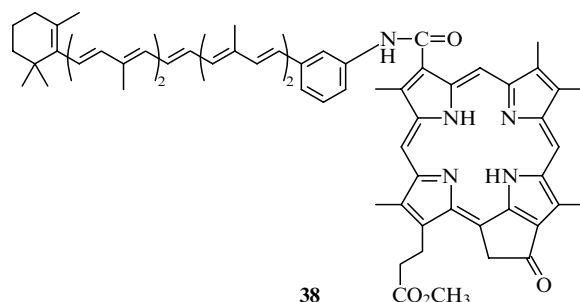
Порфирина-каротиноидные соединения **32 и 33** были получены, соответственно, взаимодействием дигидроксифениль-

ных производных тетрафенилпорфирина с 7'-апо-7'-(4-иодметилфенил)-β-каротином.

Синтез соединения **34** проведен с использованием фосфониевой соли 5-[4-(3-гидроксипропокси)фенил]-10,15,20-трис(4-метилфенил)порфирина и β-апо-8'-каротиналя, а соединение **35**, в свою очередь, получено конденсацией 5-[5-(2-гидроксиэтоксифенил)-10,15,20-трис(4-метилфенил)порфирина с 7'-апо-7'-(4-карбоксифенил)-β-каротином в присутствии N,N'-дициклогексилкарбодиимида (ДЦК).^{37–39}

Синтез каротинола, необходимого для получения соединений **36 и 37**, был осуществлен из α-бром-*n*-толилальдегида с помощью соответствующей фосфониевой соли, альдегидную группу защищали в виде ацетата этиленгликолем. Реакция Виттига для этой соли и β-апо-8'-каротиналя сопровождалась гидролизом защитной группы с образованием ароматического альдегида, который восстановлением КВН₄ переводили в спирт. Конденсация полиенового спирта с хлорангидридом соответствующего порфирина давала молекулярные системы **36 и 37**.

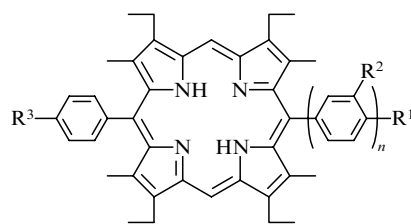
В работе⁴² описано получение диады **38**, в которой каротиноид связан с предшественником хлорофилла — пиррофеофорбидом *a*. Соединение **38** получено из производных аминокаротиноида и пиррофеофорбида *a* хлорангидридным методом.



38

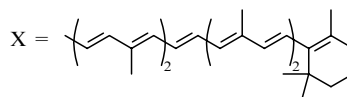
Описанные выше соединения **24–38** представляют собой порфирина-каротиноиды с гибкой ковалентной связью. Значительная конформационная подвижность таких систем вызывает определенные сложности в проведении фотохимических исследований, поэтому исследователи стремятся к созданию жестко связанных структур.

Модельные соединения, в которых каротиноид связан с порфирином жестким ароматическим спейсером, описаны в работах^{43, 44}.

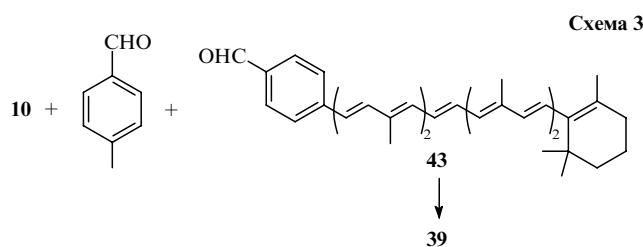


39–42

- 39: $R^1 = X$; $R^2 = R^3 = H$; $n = 1$
 40: $R^1 = X$; $R^2 = H$; $R^3 = CH_3$; $n = 2$
 41: $R^1 = H$; $R^2 = X$; $R^3 = CH_3$; $n = 1$
 42: $R^1 = R^3 = X$; $R^2 = H$; $n = 1$



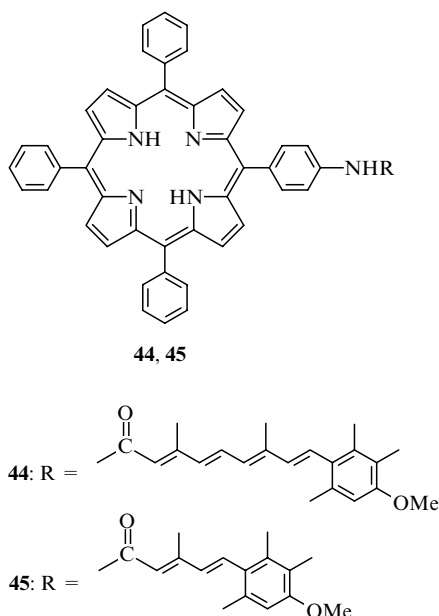
Синтез соединений **39–42** был осуществлен по схеме 3. Конденсация 3,3'-диэтил-4,4'-диметил-2,2'-дипирролилметана (**10**), 7'-апо-7'-(4-формилфенил)-β-каротина (**43**) и 4-ме-



тилбензальдегида с трихлоруксусной кислотой и последующее окисление реакционной массы *n*-хлоранилом привело к порфирина-каротиноиду **39** с выходом 95%.

Аналогично были синтезированы соединения **40** и **41** с выходами 50 и 15% соответственно. Бискаротин-порфирин **42** получали⁴³ конденсацией **10** и **43** с выходом 67%.

В работе⁴⁵ продолжено изучение свойств порфирина-каротиноидов с использованием в качестве полиенов ароматических производных ретиноевой кислоты, различающихся длиной сопряженных связей.



Порфирина-каротиноиды **44** и **45** были синтезированы из 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и ароматических производных ретиноевой кислоты методом смешанных ангидридов с использованием в качестве активирующего агента этилхлорформиата с выходом 51 и 68% соответственно.⁴⁵

6. Фотохимические исследования

Под действием света может возбуждаться не только порфирин, но и каротиноид. Одна из функций каротиноида — функция антенны — состоит в поглощении света и синглет-синглетном переносе энергии на порфирин.

Такой внутримолекулярный энергетический перенос зарегистрирован⁴³ для соединений **39**, **40** на основе спектров флуоресценции. Было замечено, что в ТГФ ~30% энергии возбуждения, поглощаемой каротиноидом, переносится на порфирин. В порфирина-каротиноидной диаде время жизни флуоресценции (840 пс) значительно понижается в сравнении с порфирином H_2P (10⁴ пс), указывая на наличие дополнительного пути распада синглетно-возбужденного состояния (¹P_n) в каротиноидсодержащей системе. Возможным объяснением этого эффекта может быть электронный перенос от каротиноида к возбужденному состоянию порфирина с выходом короткоживущего заряд-разделенного состояния в

форме $Ca^{g+} - P^{*-}$. Если это так, то заряд-разделенное состояние должно возвращаться к исходному очень быстро, так как спектр каротиноидного радикал-катиона не наблюдается даже во временном интервале от десятков пикосекунд до нескольких наносекунд.^{43, 46, 47}

Похожее явление было замечено в ковалентно связанных порфирина-каротиноидных молекулах **24**–**37**. Так, в соединении **24** основным проявлением флуоресцентного распада является понижение времени жизни флуоресценции до 3.4 нс. Изучение соединения **24** показало, что перенос энергии синглетного состояния проходит в пределах 10%. Это относительно небольшое количество энергии является в действительности вполне значительным, так как обычно время жизни каротиноидного возбужденного синглетного состояния составляет несколько пикосекунд, что обусловлено быстрым внутренним превращением. Успешное имитирование функции каротиноидной антенны в **24** обусловлено взаимодействием между хромофорами за счет частичного перекрывания π -электронных систем каротиноида и порфирина через амидную связь и ароматическое кольцо. В других каротиноид-порфириновых системах была определена высокая эффективность переноса энергии. Например, в соединении **37** эффективность синглет-синглетного переноса энергии составляет ~25%. Такая высокая эффективность обусловлена расположением каротиноидной цепи над порфирином таким образом, что две π -электронные системы могут взаимодействовать друг с другом (в пределах ~4 Å).⁶

Как известно, в процессе фотосинтеза необходима защита реакционного центра от разрушения синглетным кислородом, который генерируют триплетные состояния хлорофиллов или порфиринов. Перенос энергии от триплетного состояния может быть изучен с помощью лазерной флеш-спектроскопии: максимум порфиринового триплетного поглощения находится при ~440 нм, тогда как максимум поглощения для каротиноида расположен в области ~540 нм. Быстрый и эффективный перенос энергии триплетного состояния с порфирина на каротиноид требует электронного обменного механизма. В случае соединения **24** перенос к тому же облегчается частичной конъюгацией между хромофорами. В порфирина-каротиноидных системах, в которых существует недостаток этих сопряжений, быстрый триплетный перенос может все же проходить через ряд конформаций, где π -электронные системы находятся в контакте (соединение **37**).⁶

Существуют два различных пути триплет-триплетного переноса энергии, проходящего, вероятно, по электронно-обменному механизму: статический перенос, который не требует значительных внутримолекулярных движений, и динамический перенос, связанный с внутримолекулярными изменениями. Относительные значения триплетного переноса энергии по этим направлениям зависят от молекулярной структуры, с их помощью определяют фотохимические и фотофизические условия защиты реакционного центра от поражения синглетным кислородом как в фотосинтетических системах, так и в биологических организмах.³⁷

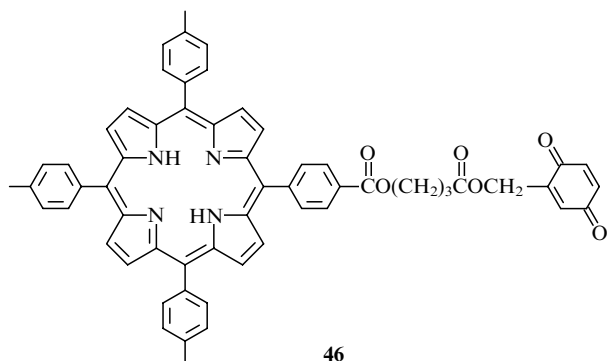
Процесс энергетического переноса зафиксирован также в модельных соединениях **44** и **45**. Было замечено, что эффективность переноса энергии возрастает с длиной полиеновой цепи, увеличиваясь от 33 до 55% при переходе от системы **45** к **44**.^{48, 49}

Наконец, большинство молекулярных диад, полученных для имитации фотосинтетического процесса электронного переноса, являются ковалентно связанными порфирина-хиноновыми системами.

3. Порфириин-хиноновые системы

а. Методы синтеза

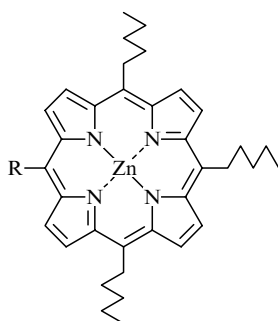
Одним из первых описанных соединений такого типа был порфириин-хинон **46**, полученный конденсацией *мезо*-(*n*-карбоксифенил)триптолилпорфирина с замещенным диметоксибензолом и последующими диметилированием и окислением гидрохинона.⁵⁰



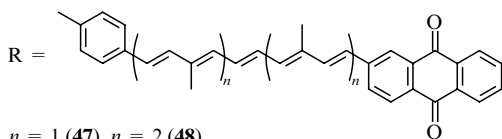
46

Данные лазерного флеш-фотолиза и спектроскопии ЭПР показали, что это соединение может принимать конформацию, в которой происходит электронный перенос от порфирина к хинону.^{1, 50}

В работе⁵¹ представлены данные о двух цинковых комплексах порфиринов – полиен-антрахиноновых молекул **47** и **48**, обладающих пятью и девятью двойными связями между донором и акцептором. Расстояние «центр – центр» между порфирином и хиноном в этих молекулах составляет 25 Å для **47** и 35 Å для **48**.



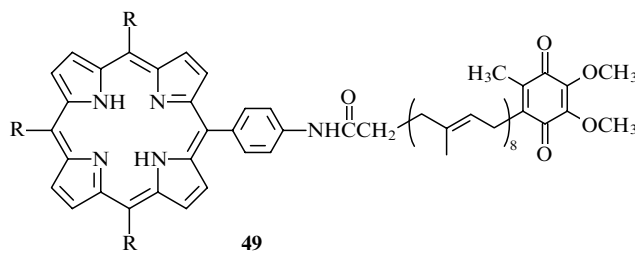
47, 48



n = 1 (47), n = 2 (48)

Недавние опыты показали,⁶ что каротиноиды обычно действуют только как переносчики энергии в фотосинтезе, хотя при необычных условиях может происходить электронный перенос от каротиноидов. Однако, как считают авторы⁵¹, можно использовать низкие энергетические электронные состояния полиенов для создания искусственных фотосинтетических систем, которые используют полиены в качестве молекулярных «проводов» для облегчения электронного переноса между донором и акцептором.

Для изучения процесса фотоиндуцированного переноса электрона на основе 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина было синтезировано соединение **49**, содержащее производное убикинона.⁵²



49

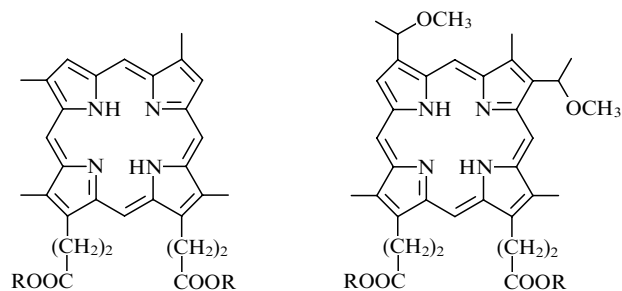
R = C₆H₅

Убикиноны — 2,3-диметокси-5-метил-6-полипренилбензохиноны — важнейшие факторы клеточного метаболизма, которые играют существенную роль в биоэнергетике клетки, а также в процессе фотосинтеза.^{4, 53, 54}

Присоединение 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина к кислоте убикинона Q₈ осуществлено методом смешанных ангидридов при использовании этилхлорформиата (выход 5%).⁵²

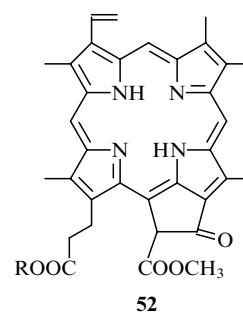
В работах^{55–57} для создания порфириин-хиноновых соединений были использованы природные порфирины **50–52** — дейтеропорфирин IX, гематопорфирин IX и феофорбид а, соединенные с хиноном сложноэфирной связью.

Интересная особенность этих систем состоит в том, что хиноновая структура в них непосредственно связана с гетероатомом (азота и серы). Это обусловлено стратегией синтеза. Вместе с тем имеется возможность выяснить влияние гетероатома на протекание фотореакции переноса электрона и темновой рекомбинации зарядов.

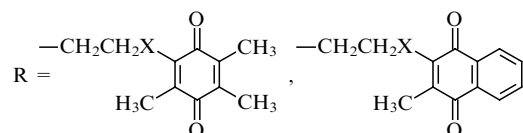


50

51

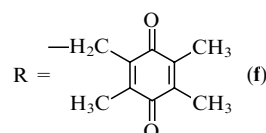


52



X = CH₂ (a), S (b), NH (c)

X = S (d), NH (e)



R =

(f)

Длина ковалентной цепочки между хиноновой и порфириновой частями составляет 5 или 7 атомов. Изменение расстояния между хромофорами позволяет определить зависимость степени взаимодействия между донором и акцептором и эффективность фотоиндуцируемого разделения зарядов от расстояния: при этом удлинение ковалентной цепочки увеличивает время жизни разделенных зарядов, затрудняя обратную их рекомбинацию.^{6, 58}

Гидроксилсодержащие хиноновые производные были получены присоединением 2-меркаптоэтанола, 2-аминоэтанола и 3-аминопропанола к 2-метилнафтохинону и 2,3,5-триметилбензохинону.

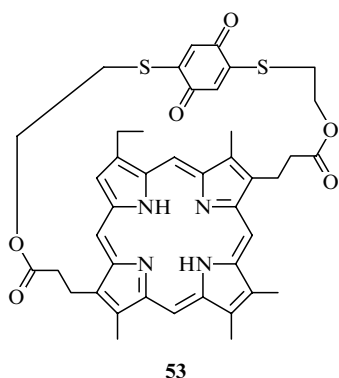
Преимуществом этого метода синтеза является то, что условия модификации хиноновой части и ее конденсации с порфириновой структурой позволяют использовать незамещенные хиноны, уменьшая общее количество стадий и упрощая получение порфирин-хиноновых производных.

Конденсация гидроксилсодержащих хинонов с порфиринами при использовании ди-*трет*-бутилпирокарибоната (Boc_2O) и 4-диметиламинопиридина (4-ДМАП) приводит к образованию дихиноновых производных **50–52** с хорошим выходом.^{55–57}

Однако наличие гибкого ковалентного мостика в молекулах **50–52** обуславливает их значительную конформационную лабильность при воздействии внешних факторов, что затрудняет объяснение экспериментальных данных по фотопереносу электрона в таких системах. Поэтому важное значение приобретает создание и исследование модельных структур с заранее известной геометрией молекул.^{7, 59, 60}

Одним из направлений исследований в этой области явилось построение моделей, в которых хинон строго ориентирован над центром порфиринового кольца, так называемых «покрытых» порфиринов. Преимущество таких модельных соединений заключается в возможности контроля в процессе синтеза относительных окислительно-восстановительных потенциалов фрагментов, расстояния между ними и их взаимной ориентации.⁷

Такой «покрытый» порфирин-хинон был получен на основе симметричного мезопорфирина II и хинона с двумя гидроксильными группами.⁶¹



53

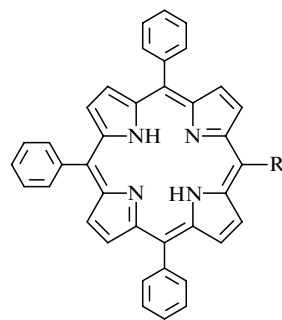
Для синтеза «покрытого» порфирин-хинона **53** был разработан способ получения бифункциональной серосодержащей акцепторной компоненты — 2,5-ди-(2-гидроксиэтил)-1,4-бензохинона (ДГЭБ). Конденсация хлорангидрида, образованного при обработке мезопорфирина II оксалилхлоридом, с ДГЭБ дает нужное соединение **53**.

От известных в литературе^{7, 59, 60, 62–65} порфирин-хинонов соединение **53** отличается наличием атома серы, непосредственно связанного с хиноновой структурой, что существенно влияет на эффективность процесса фотоиндуцируемого переноса.⁶¹

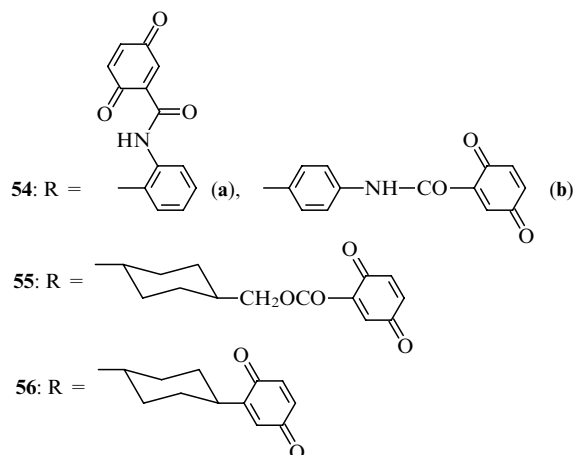
Другим направлением, обеспечивающим жесткость структуры, является создание моделей с фиксированным

расстоянием между порфирином и хиноном. Синтез соединения, отвечающего этому требованию, описан в работе⁶⁶.

Моно-*о*-аминотетрафенилпорфирин, полученный по реакции Роземунда с использованием пиррола, бензальдегида и *о*-нитробензальдегида с последующим восстановлением нитрогруппы до аминогруппы, конденсировали с хлорангидридом 2,5-диэтоксibenзойной кислоты. После селективного гидролиза и окисления гидрохинона до хинона диоксидом свинца был выделен порфирин-хинон **54a**.



54–56



Другой подход к синтезу подобного соединения **54b** предложен в работах^{67, 68}. Моно-*n*-аминотетрафенилпорфирин вводили в реакцию с ацелированной гентициновой кислотой в присутствии этилового эфира 2-этокси-1,2-дигидроксихинолина. Затем удаляли защитные группировки в метанольном растворе соляной кислоты и окисляли гидрохиноновую систему диоксидом свинца до хиноновой (соединение **54b**).

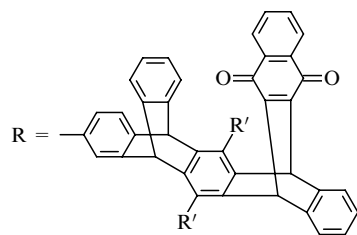
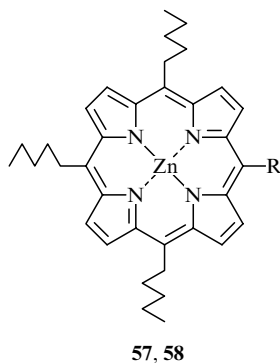
В работе⁶⁷ описаны также порфирин-хиноновые модельные соединения **55** и **56**.

Конденсация по Роземунду пиррола, бензальдегида и *транс*-4-(гидроксиметил)циклогексанальдегида дает гидроксилсодержащий порфирин, этерификация которого ацелированным гентицилхлоридом с последующим снятием защитных групп с хиноновой компоненты и окислением гидрохиноновой системы диоксидом свинца приводит к соединению **55**.

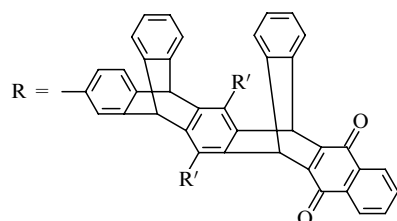
Для синтеза порфирин-хинона **56** моноэфир 1,4-циклогександикарбоновой кислоты связывали с *n*-бензохиноном путем окислительного декарбоксилирования. После замещения дитионитом натрия соответствующего гидрохинона, восстановления эфирной группы гидридом диизобутилалюминия был получен альдегид. Последний с пирролом и бензальдегидом в присутствии кислорода воздуха образует необходимое соединение **56**, в котором порфириновая и хиноновая половины соединены жестким спейсером.

Для получения информации о зависимости электронного переноса между хромофорами от ориентации хиноновой

части были синтезированы четыре порфириин-хиноновые молекулы *син*- и *анти*-**57**, *син*- и *анти*-**58** с фиксированным расстоянием между донором и акцептором.⁶⁹



$R' = \text{H}$ (*анти*-**57**), OCH_3 (*анти*-**58**)



$R' = \text{H}$ (*син*-**57**), OCH_3 (*син*-**58**)

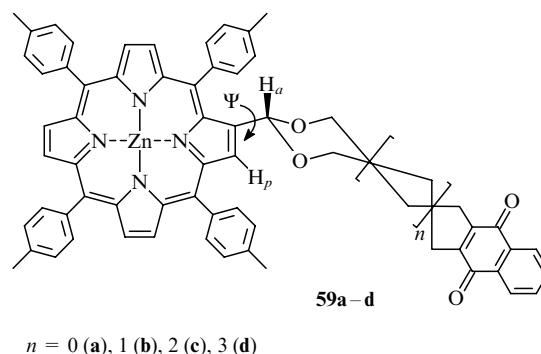
Для сохранения фиксированного расстояния и ограничения пространственной подвижности между порфирином и хиноном в молекулах **57** и **58** использовали углеводородный спейсер — пентиптицен. Причины применения этой жесткой системы в качестве спейсера заключаются в следующем: во-первых, он является родственным хорошо изученному спейсеру триптицену;^{60, 70, 71} во-вторых, присутствие двух позиционных изомеров, в которых порфирин и хинон находятся в положении «*син*» или «*анти*» относительно друг друга, позволяет изучить ориентационную зависимость реакции фотоиндуцированного электронного переноса на фиксированное расстояние; в-третьих, наличие центрального бензольного кольца, жестко связанного с двумя триптиценовыми мостиками, позволяет вводить заместители в оставшиеся свободные положения этого кольца и изменять влияние ионных состояний спейсера на процесс «суперобмена» электронного переноса.⁶⁹

Конденсация по Дильсу–Альдеру восстановленного антрахинона с хиноном и формилирование полученного нафтохинонового пентиптиценового производного дает смесь альдегидов «*син*» и «*анти*», которые реагируют с 1-гексальем и пирролом по Линдсею с образованием *син*- и *анти*-**57** с общим выходом 2.9%.

Для получения *син*- и *анти*-**58** антрацен вводили в диеновую конденсацию с *n*-бензохиноном с последующим гидрированием до дикетона, реакция которого с *o*-фталальдегидом давала 1,4-антрахинон. Последовательные стадии восстановления 1,4-антрахинона до гидрохинона и обработка избытком диметилсульфата привели к образованию 1,4-диметоксидантраценового производного с выходом 75%.

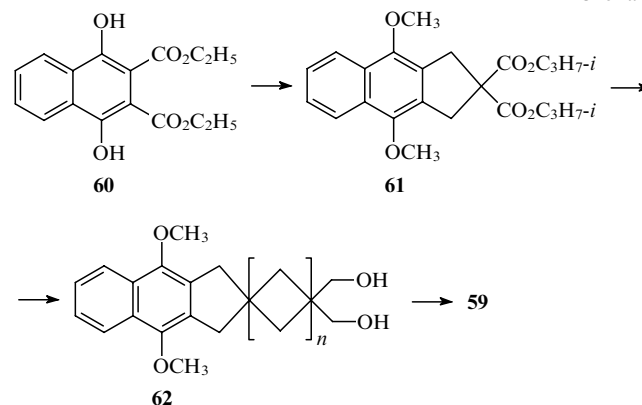
Конденсация последнего с нафтохиноном и дальнейшее формилирование дало смесь соответствующих альдегидов, необходимых для синтеза *син*- и *анти*-**58**. Выход изомеров составляет 4.8%. Разделение *син*- и *анти*-изомеров в виде соответствующих цинковых комплексов проводили методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле.⁶⁹

Жесткий спироциклический спейсер⁷² в моделях **59a–d** контролирует расстояние «край – край» между порфирином и хиноном и сводит к минимуму осложнения в интерпретации экспериментальных данных, вызванных вращательной степенью свободы порфириин-ацетальной связи (угол ψ).



Синтез соединений **59a–d** был осуществлен в соответствии со схемой 4.

Схема 4



Диэфир **60** обрабатывали иодистым метилом, восстанавливали до диола и переводили в дихлорид, который циклизовали, а образующийся изопропиловый диэфир **61** превращали в соединение **62**. 1,4-Диметоксинафталиновое производное **62** окисляли до соответствующего нафтохинонового диола, и конденсацией последнего с 1-(диметоксиметил)тетратолилпорфирином получали соединение **59**.

В работе⁷³ описаны порфириин-хиноны **63** и **64**, в которых соединительный мостик не только фиксирует расстояние «центр – центр» между хромофорами, равное 11.6 Å для **63** и

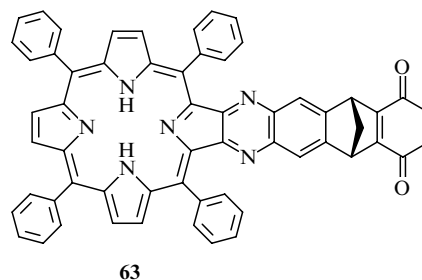
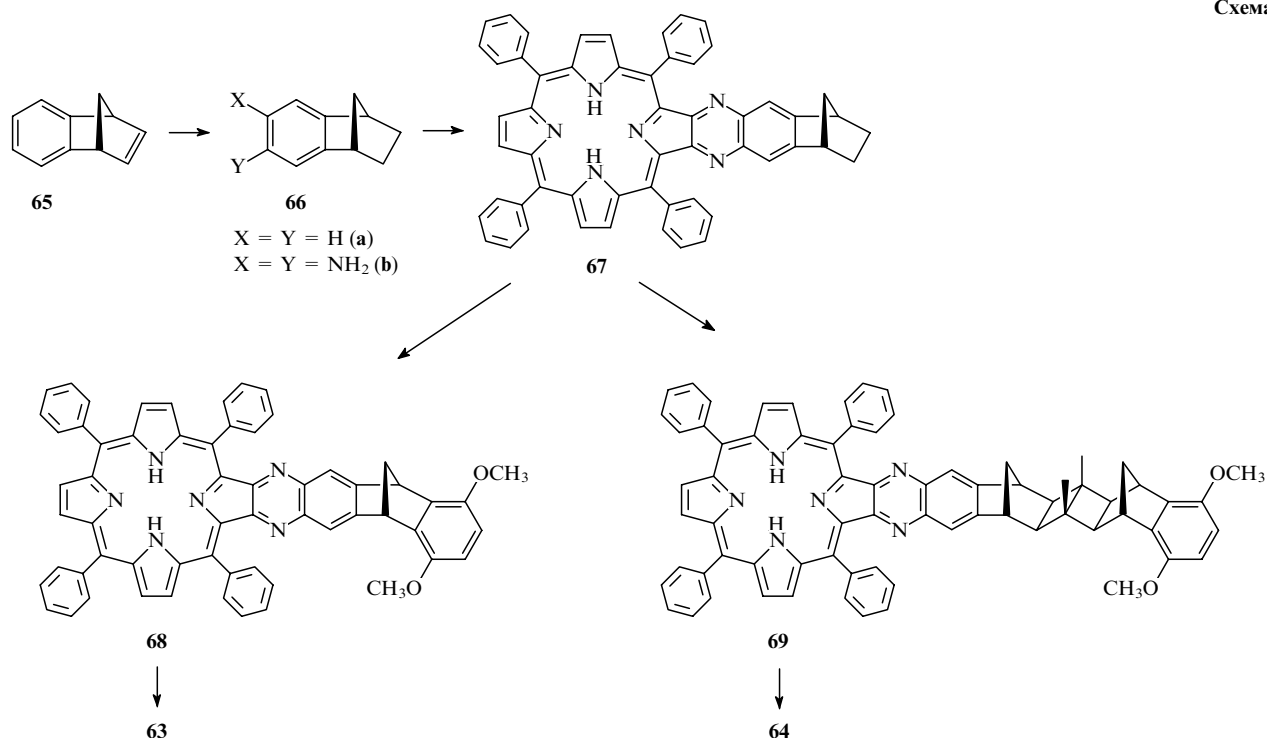
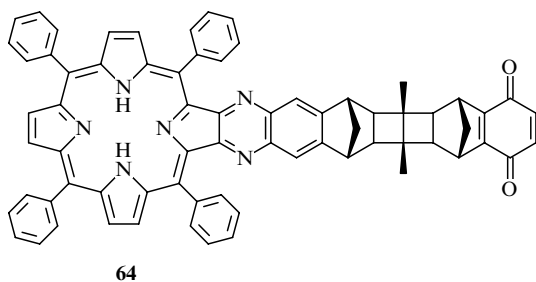


Схема 5



16.2 А для **64**, но и, в отличие от других спейсеров, исключает вращательную степень свободы хиноновой части.



Разработано два способа синтеза соединений **63** и **64**, которые отличаются последовательностью операций.⁷⁴

Синтез начинали с бензонорборнадина **65** и к нему присоединяли порфириновую группу через ряд стадий, которые представлены на схеме 5.

Сначала восстанавливали **65** до **66a**, в результате нитрования и последующего восстановления которого получали неустойчивое диаминосоединение **66b**. Соединение **66b** сразу обрабатывали 17,18-диокси-5,10,15,20-тетрафенилхлорином и получали **67**. Дальнейшее преобразование **67** привело к диметоксибензольным соединениям **68** и **69**, из которых синтезировали требуемые порфирин-хиноны **63** и **64**.

Другой подход к синтезу подобных порфирин-хинонов изображен на схеме 6. Ключевым соединением в этом синтезе является 5,8-диметоксибензонорборнадин **70**, обработка которого диоксидом тетрахлортиофена привела к **71**. Дегидрогалогенизацией последнего в стандартных условиях было получено соединение **72**, последующее восстановительное дехлорирование которого дало продукт **73a**. Защитные группы вводили в диметоксибензольное кольцо **73a** бромированием, в результате чего получали **73b**. Дальнейшие синтетические стадии не представляли проблем. Нитрование **73b** нитратом меди приводило к **74a**, восстановление которого с помощью ацетата цинка давало **75a**. Последнее соединение в свою очередь было подвергнуто нитрованию ($\text{HNO}_3 - \text{AcOH} - \text{Ac}_2\text{O}$) с образованием **76a**, обработка которого гидразин-гидратом давала **77a**. Превращение **77a** в **78a**

осуществляли в одну стадию, используя гидразин-гидрат и Pd/C в этаноле. Реакция **78a** с α -дионом (17,18-диоксо-5,10,15,20-тетрафенилхлорином) привела к **68** с выходом 82%.

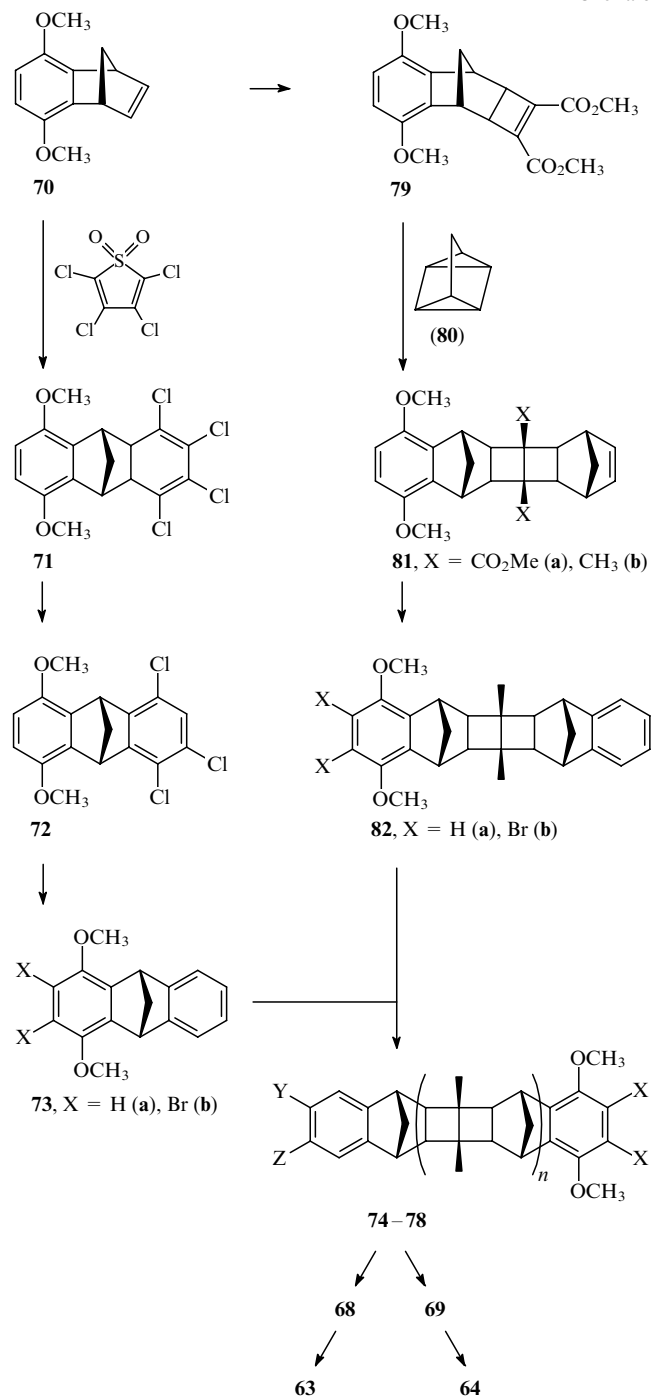
Для получения **82a** из **70** были проведены следующие синтетические преобразования. В результате катализируемой рутением циклизации соединения **70** с диметилацетилендикарбоксилатом (ДМАД) был получен аддукт **79**, который подвергли последующей циклизации с квадрицикланом (**80**). Образовавшийся **81a** далее превращали в **81b**. Дальнейшие преобразования аналогичны описанным выше для получения **78a**. На заключительной стадии диметоксипроизводное **69**, синтезированное из **78b** с выходом 62%, превращали в требуемый порфирин-хинон **64**.⁷⁴

В течение последних нескольких лет показано, что жестко связанные полинорборниленбицикло[2.2.0]гексильные системы обладают рядом исключительных преимуществ перед другими обычно применяемыми углеводородными мостиками. Во-первых, норборнильный спейсер чрезвычайно эффективен, это показали многочисленные фотоэлектронные и пикосекундные абсорбционные спектроскопические исследования. Было предсказано, что внутримолекулярный электронный перенос в этих системах должен происходить особенно быстро. Впоследствии это подтвердилось. Во-вторых, общая жесткость полинорборниленбицикло[2.2.0]гексильных спейсеров полностью исключает любые конформационные неопределенности между хромофорами. Следовательно, эти спейсеры дают возможность достигать определенных ориентации и расстояния между порфирином и хиноном. В-третьих, и это наиболее важное достоинство, существует возможность присоединения ряда хромофорных колец к обоим концам спейсеров, включая бензолы, нафталины, антрацены, пиримидины и пиразолы.⁷³

Как уже отмечалось выше, в настоящее время большое внимание уделяется изучению роли спейсера, соединяющего донор и акцептор.^{23,24,69} В работах^{73–75} показано, что насыщенные углеводородные спейсеры осуществляют с большой скоростью электронный перенос между окислительно-восстановительными участками, аналогичными найденным в фотосинтетической единице.

Авторы работы⁶⁹ предположили, что и ароматические аминокислоты, такие как тирозин, фенилаланин и трипто-

Схема 6



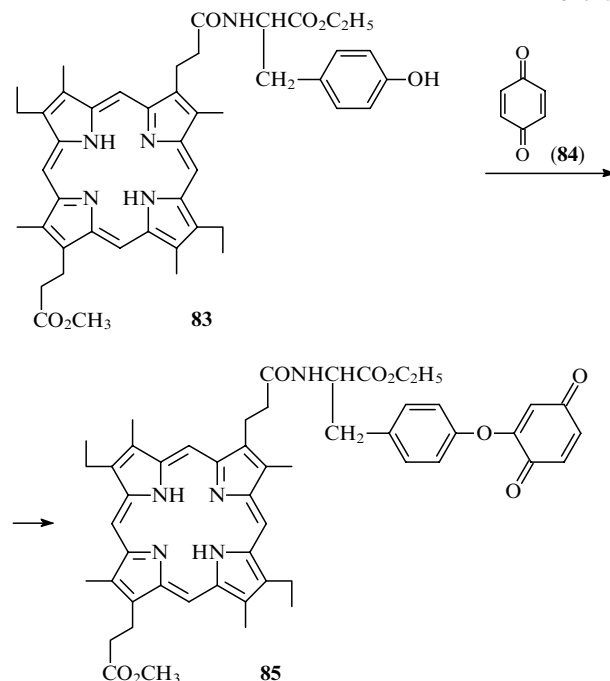
- 74: X = Br; Y = NO₂; Z = H; n = 0 (a), 1 (b)
 75: X = Br; Y = NHAc; Z = H; n = 0 (a), 1 (b)
 76: X = Br; Y = NHAc; Z = NO₂; n = 0 (a), 1 (b)
 77: X = Br; Y = NH₂; Z = NO₂; n = 0 (a), 1 (b)
 78: X = H; Y = Z = NH₂; n = 0 (a), 1 (b)

фан, расположенные между донором и акцептором электронов в протеинах, могут ускорять реакции электронного переноса.

Работа ⁷⁶ представляет часть научной программы по изучению роли аминокислотных остатков в реакциях биологического электронного переноса в модельных соединениях, включающих порфирины. Из аминокислот был выбран тирозин из-за его предполагаемых функций как электронного, так и протонного донора.

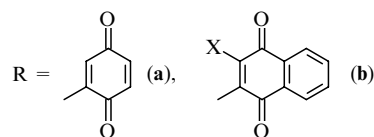
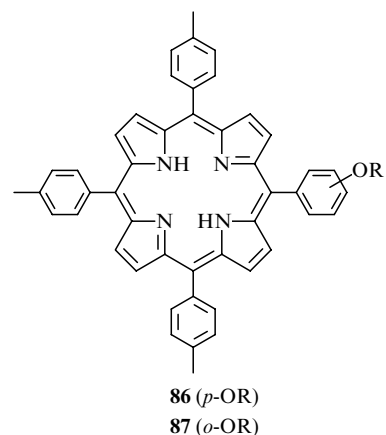
Порфирин-тирозин **83** получен конденсацией хлорангидрида монометилового эфира мезопорфина II с этиловым эфиром *L*-тирозина (выход 96%). Облучение порфирина-тирозина **83** с бензохиноном **84** в бензоле светом с длиной волны > 590 нм в атмосфере аргона привело к образованию аддукта **85** с выходом 75% (схема 7).⁷⁶

Схема 7



Хинонзамещенные порфирины за последнее время получили общее признание в качестве моделей первичного электронного переноса в процессе фотосинтеза. Но, несмотря на интенсивное изучение реакций фотоиндуцированного электронного переноса между порфирином и хиноном, существует лишь незначительное количество работ, интересных в синтетическом плане.⁷⁷

В работах ^{64, 76, 77} сообщается о высокоэффективном синтезе порфирин-хинонов, основанном на самофотосенсибилизации порфирина. Предложенный метод синтеза имеет ряд преимуществ: во-первых, не требуется защита хинонных

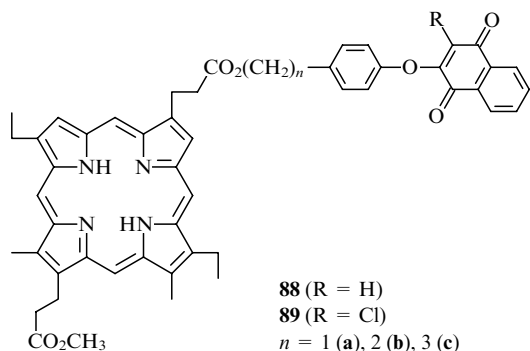


X = H, Cl, Br, CH₃

групп и, во-вторых, могут быть использованы различные хиноны, имеющие широкий диапазон электрохимических и стереохимических свойств.

Облучение ($\lambda > 590$ нм, Аг) в хлороформе гидроксифенилпорфирина с бензохиноном или нафтохиноном дает хинон-замещенные порфирины **86a,b** или **87a,b** соответственно.⁷⁷ Длина волны $\lambda > 590$ нм и отсутствие воздуха в реакционном растворе являются решающими факторами для высокого выхода порфирин-хиноновых соединений.

Аналогично были получены соединения **88a – c** и **89a – c**.⁶⁴



Для использования в качестве моделей фотоиндуцированного электронного переноса было синтезировано множество ковалентно-связанных порфирин-хиноновых производных.

Альтернативный подход к фотосинтетическому моделированию включает получение супермолекулярных агрегатов, которые не являются ковалентно связанными. Примерами такого нековалентного связывания в природных системах могут служить мультихромоморфные структуры фотосинтетических реакционных центров или светопоглощающих антенных агрегатов.

Этот новый подход к конструированию фотоактивных систем проще, чем описанный выше, основанный на формировании ковалентных связей между хромофорами.⁷⁸ Недавно описан⁷⁹ синтез новой нековалентно-связанной фотосинтетической системы **90–91**.

При смешивании гуаниновых и цитозиновых производных в хлористом метиле наблюдается образование водородных связей между комплементарными основаниями. В ансамблях, сформированных таким образом, субъединицы принимают различные конформации, а расстояние «край – край» между ними не превышает 20 Å.

Методом спектроскопии ЯМР ¹H определены константы связывания ($K = 3100 \pm 470$ моль⁻¹) гуанинового и цитозинового производных в хлористом метиле.

«Покрытые» порфирин-хиноны, полученные за счет нековалентного связывания, описаны в работе⁸⁰.

5,15-цис-Бис-(2-гидрокси-1-нафтил)октаэтилпорфирин (**92**) в хлороформе селективно связывает бензохинон (**84**) с образованием симметричного аддукта **93** типа «face-to-face» посредством водородных связей (схема 8).

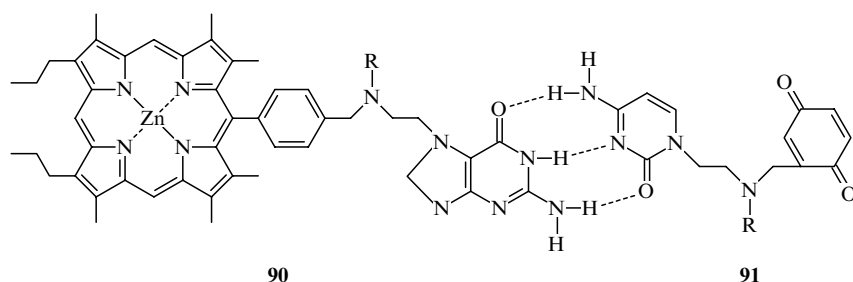
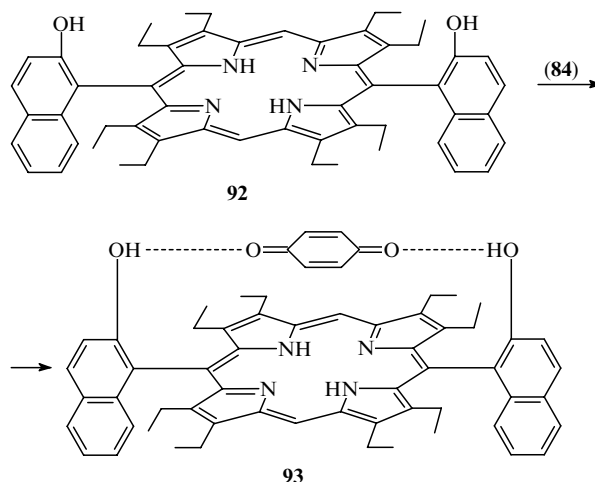


Схема 8



Нековалентное связывание, применяемое для конструирования порфирин-хинонов типа «face-to-face» лишено трудностей синтетического плана, выход комплекса **93** может достигать 100% при использовании большого избытка хинона и низкой температуры. Следует отметить, что четыре открытые позиции исходного бензохинона дают возможность получить целый ряд функциональных производных, что позволяет модифицировать электронную и стерическую структуры хинонов.⁸⁰

Схема 8 представляет собой очень простой способ получения порфирин-хиноновых соединений. Опираясь на эти результаты, можно предположить, что объединение отдельных компонентов в систему за счет водородных связей представляет новую важную стратегию для построения биологически значимых структур⁷⁸ и вообще функциональных молекулярных агрегатов.^{79, 80}

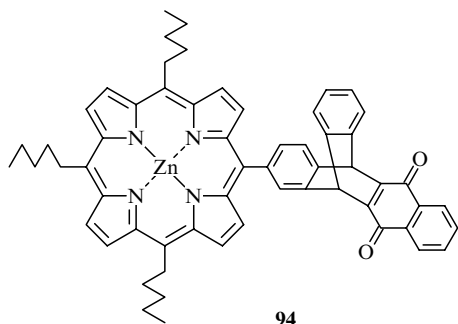
6. Фотохимия порфирин-хиноновых соединений

В первых же работах по синтезу порфирин-хиноновых соединений были предприняты попытки изучения их фотохимических свойств.

В описанной системе **46** тетрафенилпорфирин играет роль хлорофилла — электронного донора, а хинон — роль акцептора.

Важную информацию о фотопроцессах, протекающих в порфирин-хиноновых соединениях можно получить из спектров эмиссии. Спектры флуоресценции производных **50a–f** и **51a–f** не отличаются от спектров исходных порфиринов, однако для них наблюдается сильное тушение флуоресценции порфирина. Относительный квантовый выход флуоресценции дихиноновых производных составляет 4–5%. Подобное тушение флуоресценции, характерное для ковалентно связанных порфирин-хиноновых соединений является следствием фотоиндуцированного переноса электрона от порфирина на хинон.^{55, 56}

Введение пентиптицевого спейсера между порфирином и хиноном в соединениях **57** и **58** приводит к уменьшению как константы скорости разделения заряда, так и константы скорости рекомбинации заряда приблизительно в 10 раз по сравнению с наблюдаемыми в случае соединения **94**.



Расстояние «край–край» между π -системами порфирина и нафтохинона в **57** и **58** равно ~ 6 Å, а соответствующее расстояние в порфирин-хиноне **94** составляет ~ 2.4 Å и хотя донорно-акцепторное расстояние возросло на 3.6 Å при переходе от **94** к **57** и **58**, присутствие бензольного кольца и ненасыщенных атомов углерода в пентиптицевом спейсере в соединениях **57** и **58** понижает скорость электронного переноса в этих системах более чем на порядок, что и ожидалось при переходе от спейсера с одним насыщенным атомом углерода (соединение **94**) к спейсеру с двумя такими атомами (соединения **57**, **58**).

Реакции электронного переноса возбужденного состояния и рекомбинации ионной пары в порфирин-хиноновых молекулах **57** и **58** показывают значительную ориентационную зависимость: рекомбинация ионной пары происходит вдвое быстрее в *анти*-изомерах, чем в *син*. Такая же ориентационная зависимость наблюдается и для времени жизни флуоресценции этих соединений. Учитывая природу этих зависимостей, можно предположить, что электронный перенос осуществляется через связи жесткого углеводородного спейсера.⁶⁹

Аналогичный вывод делают также авторы работы⁷³. Наблюдаемая и теоретически предсказанная способность спейсеров содействовать электронному переносу уменьшается в ряду: спироциклы > бицикло[2.2.2]октаны > алканы. Этот результат подтверждает тот факт, что электронный перенос на большие расстояния в порфирин-хиноновых системах происходит через углеводородные связи спейсера.^{60, 72}

Как уже говорилось выше, природные хромофоры, участвующие в основных стадиях фотосинтетического электронного переноса, представлены специальной парой BChl₂, возбужденное электронное состояние которой на первой стадии процесса переносит электрон к феофитину со скоростью $\sim 3 \cdot 10^{11}$ с⁻¹, а на второй стадии заряд переносится от феофитина к хинону со скоростью $\sim 4 \cdot 10^9$ с⁻¹. Считается, что эту природную донорно-акцепторную пару во второй стадии процесса фотосинтеза имитируют порфирин-хиноновые молекулы, соединенные спейсером.⁷³ Однако только немногие модельные соединения имеют расстояние и

ориентацию хромофоров, схожие с таковыми в природной фотосинтетической единице.

Одним из таких модельных соединений, в котором спейсер обеспечивает подходящее расстояние «центр–центр», является система **95**.⁷⁵

Соединения **95a, b** с сильным октаалкилпорфириновым донором показывают⁷³ высокие скорости разделения заряда в различных растворителях, достигающие значения $1.25 \cdot 10^{10}$ с⁻¹.

Интересно отметить, что скорости фотоиндуцированного внутримолекулярного электронного переноса в модельной системе **95b** могут превышать скорость электронного переноса от феофитина к хинону ($4 \cdot 10^9$ с⁻¹) в фотосинтетической единице. Исследователи связывают это с тем фактом, что спейсер в **95** содержит *n*-фениленовую π -систему, конъюгированную с порфирином. Степень этой конъюгации компенсируется сильным поворотом вокруг связи, соединяющей эти половины, что затрудняет определение расстояния «край–край» между донорной и акцепторной системами.⁷³ Увеличение этого расстояния и расстояния «центр–центр» в **95** за счет введения в спейсер второй бициклооктановой единицы⁷⁵ привело к соединению **96**, у которого скорость электронного переноса составила $< 10^7$ с⁻¹.

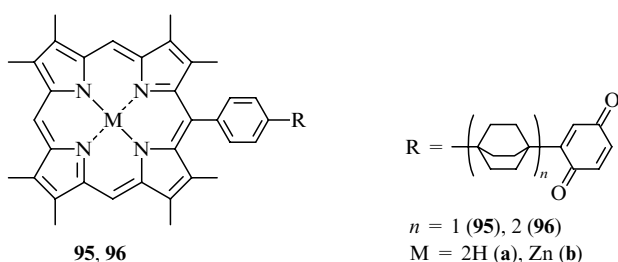
В работе⁷³ сообщаются результаты изучения порфирин-хиноновых систем **63** и **64** — это еще одна часть исследований электронного переноса на большие расстояния. Расстояние (16.2 Å) между хромофорами, достигнутое в **64** и его цинковом комплексе, значительно превышает расстояния «центр–центр» в соединениях **95**, **96** и в фотосинтетической единице Bchl между феофитиновой и хиноновой половинами (13–14 Å), тогда как угол между нормальными к хромофорам составляет 40–45° (установлено из экстраполяции данных о кристаллической структуре), что сопоставимо со значениями для природных систем ($35 \pm 6^\circ$). Скорости электронного переноса в **95** сравнимы со скоростями, полученными для **64**, несмотря на большее количество насыщенных связей и большее пространственное расстояние между хромофорами, что, вероятно, связано со структурой и конфигурацией используемых углеводородных спейсеров.⁷³ Так, для системы **95** скорость разделения зарядов составила $3.7 \cdot 10^7$ с⁻¹ в пропониотриле,⁷⁵ что сопоставимо со значением $3.6 \cdot 10^7$ с⁻¹ для **64** в ацетонитриле.⁷³

Результаты, полученные в работе⁷³, подтверждают и расширяют данные работы⁷⁵, доказывая возможность достижения высоких скоростей ($> 10^9$ с⁻¹) разделения заряда между порфириновой и хиноновой частями при помощи насыщенных связей.

В работе⁷⁹ рассматривается система **90–91**, в которой эффективный специфический электронный перенос на большие расстояния осуществляется через водородные связи. В хлористом метиле флуоресценция порфирина **90** тушится при добавлении больших количеств **91**. Квантовый выход флуоресценции **90** понижается с увеличением концентрации соединения **91** до 35%.

Константа связывания для соединений **90** и **91** составляет 1290 ± 230 моль⁻¹, а константа скорости электронного переноса — $K = (4.2 \pm 0.7) \cdot 10^8$ с⁻¹. Эти значения соответствуют электронному переносу через связи на расстоянии 12 Å, что следует из интерполяции данных для ковалентно связанных спейсером порфирин-хиноновых соединений.⁷⁴

Порфирин-хиноновое соединение **93**, описанное в работе⁷⁹, имеет разделение типа «face-to-face» в 3 Å и, как было показано с помощью УФ-спектроскопии, проявляет порфирин-хиноновое π – π -взаимодействие. Найдено, что флуоресценция порфирин-хинона **93** полностью тушится эффективным внутрикомплексным электронным переносом. Авторы работы сделали вывод, что способность хинонов к тушению флуоресценции порфирина **92** определяется не их окислительно-восстановительными свойствами, а степенью связывания хинона с **92**.



4. Порфириновые соединения, ковалентно связанные с аминокислотными остатками — тирозином и триптофаном

Большое внимание в настоящее время уделяется изучению роли ароматических аминокислот, особенно тирозину (Tyr) и триптофану (Trp), в процессе фотосинтеза. Ранее было установлено, что тирозин наряду с другими ароматическими аминокислотами оказывает влияние на конформацию белковой составляющей фотосинтетического пигмента,^{81,82} но в качестве донора электронов тирозин стали рассматривать только в последние годы.^{34,82–86}

Показано, что в случае фотосистемы II в фотосинтетическом процессе кроме хлорофилла участвуют еще два органических кофактора, названных Z^* и D^* . Проведенная серия исследований^{83,84,87,88} доказала, что Z^* - и D^* -кофакторами являются тирозиновые радикалы, которые участвуют в переносе электронов от водорасщепляющего комплекса марганца — протеин к фотоокисленному катион-радикалу P_{680}^+ . Спектроскопические характеристики тирозиновых радикалов Z^* и D^* фотосистемы II в настоящее время широко изучаются.^{89–94}

Исследование тирозиновых радикалов помогло найти место расположения L -Tyr¹⁶² в *Rhodospseudomonas viridis* и *Rhodobacter sphaeroides*, который оказался локализованным между специальной парой и ближайшей цитохромной субъединицей.^{84,85,87,95}

Как уже отмечалось выше,^{69,76} ароматические аминокислоты, такие как Tyr и Trp, ускоряют реакции электронного переноса между донором и акцептором, расположенными на достаточно большом расстоянии друг от друга, посредством электронного связывания через соответствующие орбитали.⁸⁴

Изучение механизма реакции фотокаталитического разложения воды позволило выявить участие в этом процессе иона марганца,⁹⁶ локализованного в белках фотосистемы II.

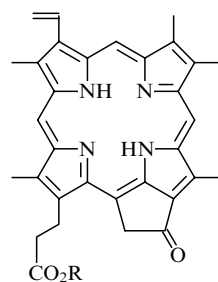
Считается, что тирозин является переносчиком электронов между кластерами из четырех атомов марганца в образующемся кислородном комплексе и хлорофилловым катион-радикалом P_{680}^+ фотосистемы II зеленых бактерий.^{87,88,97,98} Кроме того, тирозинсодержащие порфирины проявляют биологическую активность, обладая карциностатическим эффектом.^{85,99}

С целью изучения хлорофилл-белковых взаимодействий были синтезированы цинковые комплексы пирокхлорофиллида **a** и бактериохлорофиллида **a**, содержащие в боковой цепи макроцикла метиловые эфиры аминокислот Tyr и Trp, способные к координации с металлом и к π – π -взаимодействиям с макроциклом. Методом спектроскопии ЯМР ^1H было показано, что аминокислотные остатки, за счет указанных взаимодействий, участвуют в образовании димерных соединений, в которых метоксикарбонильная группа аминокислот координируется с металлом. Плоскости макроциклов параллельны и перекрываются в кольцах IV.⁸²

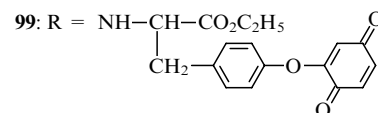
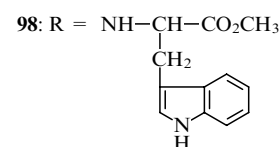
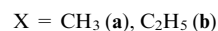
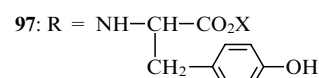
Такие соединения могут служить также моделями реакционного центра молекулы хлорофилла.^{82,100}

Конденсация активированного эфира пиррофеофорбида **a** с пятикратным избытком метиловых эфиров L -Tyr или L -Trp приводит к образованию ковалентно связанных соединений **97a** и **98**, содержащих аминокислотные остатки (в качестве активирующего агента при получении активированного эфира пиррофеофорбида **a** использовали 2-хлор- N -метилпиридиний иодид в смеси хлористого метилена и триэтиламина).⁸²

Для осуществления дальнейших исследований были получены^{87,101} соединения **97b** и **98** с использованием приведенной методики⁸² (выходы 59 и 55% соответственно).



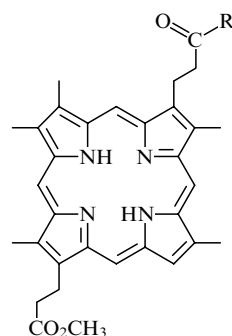
97–99



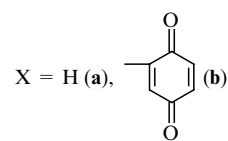
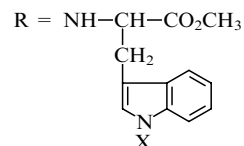
Облучение соединения **97b** в смеси растворителей бензол–ацетонитрил в присутствии бензохинона светом с длиной волны больше 590 нм в атмосфере инертного газа дает соединение **99** с выходом 56%, причем выход соединения **99** зависит от концентрации хинона. Эта концентрационная зависимость ясно указывает на то, что соединение **99** образуется в результате тушения триплетного состояния пиррофеофорбид-тирозина (**97b**) бензохиноном (**84**). Эта реакция аналогична фотореакции тирозин-мезопорфирина II (**83**) с бензохиноном.^{76,87,95}

Облучение соединений **98** и **84** в идентичных условиях не дало фотохимического продукта.⁸⁷

В то же время импульсное облучение (0.3 с) раствора соединений **100a** и **84** в дейтеробензоле при 514 нм аргоновым лазером в ампуле ЯМР ^1H -спектрометра (400 МГц) в атмосфере инертного газа дает соединение **100b** с выходом 8% (см.¹⁰¹).



100



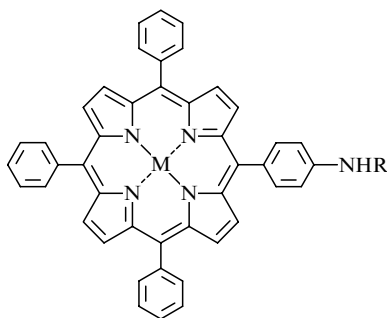
На основе 5-(n -аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и ди-(m -бутилоксикарбонил)защитленного тирозина осуществлены синтезы тирозинсодержащих порфиринов с целью создания в дальнейшем фотосинтетических модельных систем и изучения их биологической активности.¹⁰²

В этом случае тирозин присоединяется по аминогруппе порфирина, а не по карбоксильной, как это описано в работах^{76,82,87,95,101}.

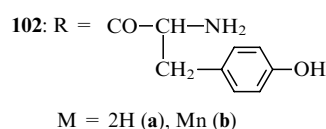
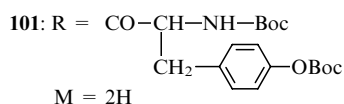
Для синтеза соединения **101** использовались два метода: метод смешанных ангидридов с применением в качестве ангидридообразующего агента изобутилхлорформиата (выход тирозилпорфирина составил 26.6%) и N,N' -дициклогексилкарбодимидный метод (выход 80%).

Для удаления защитных группировок с тирозилпорфирина **101** использовалась трифторуксусная кислота, соединение **102a** получено с 92.5%-ным выходом.

Ионы марганца вводили нагреванием порфирина **102a** с ацетатом марганца, выход соединения **102b** составил 42.8%.¹⁰²



101, 102



Из сказанного выше следует, что связанные с тирозином порфирины могут служить модельными соединениями для изучения процесса фотосинтеза и, в частности, механизма каталитического разложения воды, а также для выявления роли тирозина в природном фотосинтетическом процессе, что является в настоящее время предметом научных дискуссий.

III. Заключение

Приведенные выше модельные соединения нашли широкое применение в изучении первичного процесса фотосинтеза. Кроме того, они являются идеальными моделями для установления основных принципов фотоиндуцированного электронного переноса.^{1, 4, 7}

В данном обзоре освещена только небольшая часть огромной работы, которая проводится по изучению природного процесса фотосинтеза. Такое изучение стало возможным благодаря развитию методов синтеза сложных молекул, определения их структуры и исследования спектроскопических, фотохимических и фотоэлектрических свойств.

Литература

1. D.Gust, T.A.Moore. *Science*, **244**, 35 (1989)
2. D.Gust, T.A.Moore. *Top. Curr. Chem.*, **159**, 103 (1991)
3. M.R.Wasielewski. *Chem. Rev.*, **92**, 435 (1992)
4. Р.Клейтон. *Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели*. (Пер. с англ.). Мир, Москва, 1984
5. T.A.Moore, D.Gust, P.Matkis, J.-C.Mialocq, C.Chachaty, R.V.Bensasson, E.J.Land, D.Doizi, P.A.Liddell, W.R.Lehman, G.A.Nemeth, A.L.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 846 (1987)
6. D.Gust, T.A.Moore. *J. Photochem.*, **29**, 173 (1985)
7. В.В.Боровков, Р.П.Евстигнеева, Л.Н.Стрекова, Е.И.Филиппович, Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, **58**, 1032 (1989)
8. A.Osuka, K.Maruyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4454 (1988)
9. K.Maruyama, T.Nagata, N.Ono, A.Osuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3167 (1989)
10. J.L.Sessler, M.R.Johnson, S.E.Creager, J.C.Fettingner, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9310 (1990)
11. D.Dolphin, J.Hiom, J.B.Paine III. *Heterocycles*, **16**, 417 (1981)
12. В.А.Макаров, Е.И.Филиппович, Р.П.Евстигнеева, В.И.Большаков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29**, 3 (1986)
13. В.А.Макаров, Е.И.Филиппович, Р.П.Евстигнеева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1190 (1987)
14. R.Karaman, O.Almarsson, T.C.Bruice. *J. Org. Chem.*, **57**, 1555 (1992)
15. K.Maruyama, A.Osuka. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1511 (1990)
16. A.Osuka, K.Maruyama, N.Mataga, T.Asahi, I.Yamazaki, N.Tamai. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4958 (1990)
17. A.Helms, D.Heiler, G.McLendon. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6227 (1992)
18. A.Helms, D.Heiler, G.McLendon. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4325 (1991)
19. R.Young, C.K.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 898 (1985)
20. C.K.Chang, I.Abdalmuhdi. *J. Org. Chem.*, **48**, 5388 (1983)
21. D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore, F.Gao, D.Luttrull, J.M.De Graziano, X.C.Ma, L.R.Makings, S.-J.Lee, T.T.Trier, E.Bittersmann, G.R.Seeley, M.Rougee, F.C.De Schryver, M.Van der Auweraer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3638 (1991)
22. M.J.Crossley, P.L.Burn. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 39 (1987)
23. P.Mathis. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1521 (1990)
24. M.R.Wasielewski, D.G.Johnson, M.P.Niemczyk, G.L.Gaines III, M.P.O'Neil, W.A.Svec. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6482 (1990)
25. A.Osuka, F.Kobayashi. *Chem. Lett.*, 1521 (1990)
26. A.Osuka, F.Kobayashi, T.Nagata, K.Maruyama. *Chem. Lett.*, 287 (1990)
27. A.Osuka, K.Maruyama, Y.Yamazaki, N.Tamai. *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 392 (1990)
28. U.Rempel, B.Von Maltzan, C.Von Borczykowski. *J. Lumin.*, **48**, 415 (1991)
29. R.J.Cogdell, H.A.Frank. *Biochim. Biophys. Acta*, **895**, 63 (1987)
30. Д.Холл, К.Пао. *Фотосинтез*. (Пер. с англ.) Мир, Москва, 1983
31. J.Amesz. *Prog. Bot.*, **49**, 87 (1987)
32. M.Khaled, A.Hadjipetrou, L.D.Kispert, R.D.Allendoerfer. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2438 (1991)
33. T.Noguchi, H.Hayashi, M.Tasumi. *Biochim. Biophys. Acta*, **1017**, 280 (1990)
34. B.Demming-Adams. *Biochim. Biophys. Acta*, **1020**, 1 (1990)
35. H.Hayashi, S.V.Kalaczowski, T.Noguchi, D.Blanchard, G.H.Atkinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4664 (1990)
36. D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore, C.Devadoss, P.A.Liddell, R.Hermant, R.A.Nieman, L.J.Demanche, J.M.De Graziano, I.Gouni. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3590 (1992)
37. D.Gust, T.A.Moore, R.V.Bensasson, P.Mathis, E.J.Land, C.Chachaty, A.L.Moore, P.A.Liddell, G.A.Nemeth. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3631 (1985)
38. R.V.Bensasson, E.J.Land, A.L.Moore, R.L.Crouch, G.Dirks, T.A.Moore, D.Gust. *Nature*, **290**, 329 (1981)
39. A.L.Moore, A.Joy, R.Tom, D.Gust, T.A.Moore, R.V.Bensasson, E.J.Land. *Science*, **216**, 982 (1982)
40. G.Dirks, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust. *Photochem. Photobiol.*, **32**, 277 (1980)
41. A.L.Moore, G.Dirks, D.Gust, T.A.Moore. *Photochem. Photobiol.*, **32**, 691 (1980)
42. P.A.Liddell, D.Barrett, L.R.Makings, P.J.Pessiki, D.Gust, T.A.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5350 (1986)
43. A.Osuka, H.Yamada, K.Maruyama. *Chem. Lett.*, 1905 (1990)
44. A.Osuka, H.Yamada, K.Maruyama, N.Mataga, T.Asahi, I.Yamazaki, Y.Nishimura. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 418 (1991)
45. Е.И.Филиппович, Р.П.Евстигнеева, В.Н.Лузгина, Т.Г.Егорова, Н.Р.Курдюмова, И.Е.Микерин, С.М.Макин. *Журн. общ. химии*, **60**, 2511 (1990)
46. D.Gust, T.A.Moore, P.A.Liddell, G.A.Nemeth, L.R.Makings, A.L.Moore, D.Barrett, P.J.Pessiki, R.V.Bensasson, M.Rougee, C.Chachaty, F.C.De Schryver, M.Van der Auweraer, A.R.Holzwarth, J.S.Connolly. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 846 (1987)
47. T.A.Moore, D.Gust, G.Dirks, G.A.Nemeth, A.L.Moore, P.A.Liddell, R.V.Bensasson. *NATO ASI Ser. Ser. C, N 214 (Supramol. Photochem.)*, 263
48. Н.А.Садовникова, Н.Д.Гудков, Ю.М.Столовицкий, В.Н.Лузгина, Е.И.Филиппович, Р.П.Евстигнеева. *Докл. АН СССР*, **312**, 481 (1990)
49. В.Н.Лузгина, С.Е.Грибкова, Р.П.Евстигнеева, Н.Д.Гудков, Н.А.Садовникова, Г.Д.Оловянишникова, Ю.М.Столовицкий, Н.Ф.Незнайко. В кн. *Тез. докл. междунар. конф. по фотосинтезу и фотобиологии*. Пушчино, 1991. С.49

50. J.L.Y.Kong, P.A.Loach. *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 737 (1980)
51. M.R.Wasielewski, D.G.Johnson, W.A.Svec, K.M.Kersey, D.E.Cragg, D.W.Minsek. In *Photochemical Energy Conversion* (Eds J.R.Norris, D.Meisel). Elsevier, Amsterdam, 1989. P.135
52. R.P.Evstigneeva, V.N.Lusgina, E.I.Filippovich, S.E.Konanykhina. In *15th Intern. Sympos. on Macrocyclic Chemistry. Abstracts*. Odessa, 1990. P.68
53. T.Heinis, S.L.Chowdhury, S.L.Scott, P.Kebarle. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 400 (1988)
54. А.И.Кожухова, Е.А.Обольникова, Г.И.Самохвалов. *Журн. орг. химии*, **24**, 1778 (1988)
55. В.В.Боровков, Е.И.Филиппович, Р.П.Евстигнеева. *Химия гетероцикл. соединений*, 608 (1988)
56. В.В.Боровков, А.А.Грибков, Р.П.Евстигнеева, И.А.Струганова, Г.В.Пономарев, Г.В.Кириллова, Б.В.Розынов, П.В.Бондаренко, Р.А.Зубов, А.Н.Кныш. *Химия гетероцикл. соединений*, 1324 (1991)
57. V.V.Borovkov, A.A.Gribkov, A.N.Kozyrev, A.S.Brandis, A.Ishida, Y.Sakata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1533 (1992)
58. M.Migita, T.Okada, N.Mataga, S.Nishitani, N.Kurata, Y.Sakata, S.Misumi. *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 263 (1981)
59. B.Morgan, D.Dolphyn. In *Metal Complexes Tetrapyrrole Ligands*. I. Springer-Verlag, Berlin, 1987. P.115
60. M.R.Wasielewski. *Photoinduced Electron Transfer, Pt A* (Eds M.A.Fox, M.Chanon). Elsevier, Amsterdam, 1988. P.161
61. В.В.Боровков, Р.П.Евстигнеева, Е.И.Филиппович, Б.В.Розынов. *Докл. АН СССР*, **308**, 871 (1988)
62. J.S.Lindsey, J.K.Delaney, D.C.Mauzerall, H.Linschitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3610 (1989)
63. D.Mauzerall, J.Weiser, H.Staab. *Tetrahedron*, **45**, 4807 (1989)
64. A.Osuka, K.Maruyama. *Tetrahedron*, **45**, 4815 (1989)
65. J.K.Delaney, D.C.Mauzerall, J.S.Lindsey. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 957 (1990)
66. I.Tabushi, N.Koga, M.Yanagita. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 257 (1979)
67. J.Von Gersdorff, M.Huber, H.Schubert, D.Niethammer, B.Kirste, M.Plato, K.Mobius, H.Kurreck, R.Eichberger, R.Kietzmann, F.Willing. *Angew. Chem.*, **102**, 690 (1990)
68. F.Von Lehdzian, J.Schlupmann, J.Von Gersdorff, K.Mobius, H.Kurreck. *Angew. Chem.*, **103**, 1536 (1991)
69. M.R.Wasielewski, M.Niemczyk, D.Johnos, W.A.Svec, D.Minsek. *Tetrahedron*, **45**, 4785 (1989)
70. M.R.Wasielewski, M.P.Niemczyk. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5043 (1984)
71. M.R.Wasielewski, M.P.Niemczyk, W.A.Svec, E.B.Pewitt. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1080 (1985)
72. S.Knapp, T.G.M.Dhar, J.Albaneze, S.Gentemann, J.A.Potenza, D.Holten, H.J.Schugar. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4010 (1991)
73. M.Antolovich, P.Keyte, A.Oliver, M.Paddon-Row, J.Kroon, J.Verhoeven, S.Jonker, J.Warman. *J. Phys. Chem.*, **95**, 1933 (1991)
74. M.Antolovich, A.M.Oliver, M.N.Paddon-Row. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 783 (1989)
75. A.R.Joran, B.A.Leland, G.G.Geller, J.J.Hopfield, P.B.Dervan. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6090 (1984)
76. A.Osuka, K.Maruyama. *J. Chem. Res. (S)*, 286 (1987)
77. A.Osuka, S.Morikawa, K.Maruyama, S.Hirayama, T.Minami. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 359 (1987)
78. P.Tecilla, R.Dixon, G.Slobodkin, D.Alavi, D.Waldeck, A.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9408 (1990)
79. A.Harriman, Y.Kubo, J.Sessler. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 388 (1992)
80. Y.Aoyama, M.Asakawa, Y.Matsui. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6233 (1991)
81. M.F.Perutz. *Br. Med. Bull.*, **32** 195 (1976)
82. S.G.Boxer, R.R.Bucks. *Isr. J. Chem.*, **21**, 259 (1981)
83. B.A.Barry, G.T.Babcock. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**, 7099 (1987)
84. R.Huber. *The EMBO J.*, **8**, 2125 (1983)
85. Заявка 62-33180. Япония; *РЖХим.*, 90153П (1988)
86. P.J.Nixon, X.-S.Tang, J.T.Trast, D.A.Chisholm, B.A.Diner. *Photosynth. Res.*, **34**, 87 (1992)
87. K.Maruyama, H.Yamada, A.Osuka. *Photochem. Photobiol.*, **53**, 617 (1991)
88. C.B.Buser, B.A.Diner, G.W.Brudvig. *Photosynth. Res.*, **34**, 87 (1992)
89. D.Le Nouen, J.Marko, G.Vermeersch, N.Febvay-Garot, A.Lablache Combiner, M.Persce-Fauvet, A.Gaudermer. *J. Phys. Org. Chem.*, **3**, 69 (1990)
90. S.Shochat, J.Schutrups, S.Otte, B.Vrieze, R.Bos, P.Gast, A.J.Hoff. *Photosynth. Res.*, **34**, 124 (1992)
91. B.Svensson, L.Davidsson, C.Tommos, J.Smith, W.Vermaas, S.Styring. *Photosynth. Res.*, **34**, 140 (1992)
92. Y.Kodera, K.Takura, H.Mino, A.Kawamori. *Photosynth. Res.*, **34**, 136 (1992)
93. H.Mino, Y.Kodera, A.Kawamori. *Photosynth. Res.*, **34**, 136 (1992)
94. C.W.Hoganson, G.T.Babcock. *Photosynth. Res.*, **34**, 148 (1992)
95. K.Maruyama, H.Yamada, A.Osuka. *Chem. Lett.*, 833 (1989)
96. М.А.Шафиев, С.И.Аллахвердиев, В.В.Климов. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. конф. по преобразованию световой энергии в фотосинтезирующих системах и их моделях*. Пушкино, 1989. С.114
97. P.J.Van Leeuwen, M.H.Vos, H.J.Van Gorkom. *Biochim. Biophys. Acta*, 173 (1990)
98. C.Jegerschold, H.Agren, S.Styring. *Photosynth. Res.*, **34**, 150 (1992)
99. Заявка 64-61481 Япония; *РЖХим.*, 190155П (1990)
100. В.Н.Лузгина, Е.И.Филиппович, Р.П.Евстигнеева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30**, 3 (1987)
101. A.Osuka, K.Maruyama. *Chem. Lett.*, 1853 (1986)
102. С.Е.Грибкова, В.Н.Лузгина, Р.П.Евстигнеева. *Журн. орг. химии*, **24**, 758 (1993)

SYNTHESIS OF MOLECULAR COMPLEXES OF PORPHYRINS FOR STUDY ENERGY TRANSFER AND PRIMARY CHARGE SEPARATION IN PROCESS OF PHOTOSYNTHESIS

S.E.Gribkova, R.P.Evstigneeva, V.N.Lusgina

M.V.Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology

86, Prosp. Vernadskogo, 117571 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)430-7983

Literary material about synthesis, spatial structure and photochemistry properties of molecular dyad systems on base porphyrins as synthetic models of photosynthetic reaction center was described.

Bibliography — 102 references.

Received 3rd May 1993