



УДК 541.49:541.144.7:542.951.4

**СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИАДЫ МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР *L*-ТИРОЗИНА–МЕЗОПОРФИРИН II–ПРОИЗВОДНОЕ ХИНОНА**© 1998 г. Р. П. Евстигнеева<sup>#</sup>, А. А. Грибков, В. З. Пашенко\*,  
В. Б. Тусов\*, Б. Н. Корватовский\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,  
117571, Москва, пр. Вернадского, 86;

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 23.02.98 г. Принята к печати 13.04.98 г.

Осуществлен синтез триадной системы, содержащей остатки метилового эфира *L*-тирозина (ТугОМе), мезопорфирина II (P) и 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона (Q). Методами стационарной и динамической флуоресценции показан перенос энергии и электрона в системе. Определены квантовые выходы (φ): 0.16 для диады P–Q и 0.53 для триады Q–P–ТугОМе. Проведен компьютерный расчет наиболее предпочтительной конформации триады.

*Ключевые слова:* порфирин; хинон; порфирин-хинон; тирозин; триада.

Известно, что высокоэффективное фотоиндуцируемое разделение зарядов на большие расстояния в фотосинтетическом реакционном центре достигается за счет многоступенчатого переноса электрона через ряд донорных и акцепторных фрагментов [1]. Те же принципы, использованные при создании триадных и тетрадных фотосинтетических моделей, позволили получить долгоживущее состояние с разделенными зарядами с высоким квантовым выходом. Таким образом, было показано, что использование многоступенчатого переноса электрона повышает эффективность и скорость переноса электрона также и в модельных соединениях [1–3]. При моделировании процесса природного фотосинтеза создание систем, способных к переносу электрона и энергии, предполагает получение конструкций, содержащих фотовозбужденный пигмент, хинон – акцептор электронов и донор электронов. Процесс переноса электронов и энергии контролируется с помощью физико-химических методов, таких, как времязрешенная флуоресцентная и абсорбционная спектроскопии [1–3]. В качестве вторичных доноров электронов использовались каротиноиды, ароматические и алифатические амины [1–3]. Нами было показано, что в диадных системах аминокислоты (тирозин и триптофан) способны проявлять донорные свойства [4]. Представлялось интересным изучить влияние тирозинового остатка на фотохимические свойства триады. В данной статье сообщается о синтезе на основе мезопорфирина II (II) новой триадной сис-

темы (I) [6], содержащей остаток метилового эфира *L*-тирозина (ТугОМе) наряду с акцептором электронов – остатком хинона.

Синтез данного соединения осуществлялся по приведенной ниже схеме. Монохиноновое производное (IV) было получено исходя из мезопорфирина II (II) по методике [7] с общим выходом 33% в расчете на исходный порфирин. Конденсация соединения (IV) с метиловым эфиром тирозина в условиях активации *N, N'*-дициклогексилкарбодимидом (метод А) приводила к получению триады (I) с выходом 39% после хроматографической очистки. Лучшего результата удалось достичь путем присоединения остатка метилового эфира тирозина методом смешанных ангидридов с использованием ди-*трет*-бутилпирокарбоната в качестве активирующего агента (метод Б) [7]. В ходе реакции в основном образуется Вос-защищенное производное триады (I). Вос-защиту удаляли обработкой реакционной массы трифторуксусной кислотой в хлористом метиле. Выход соединения (I) после очистки препаративной ТСХ составил 51%.

Структура всех полученных соединений была подтверждена данными УФ, <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ЯМР-спектрах диады (IV) и триады (I) наблюдали значительный сдвиг сигналов протонов хинонового остатка в область сильного поля по сравнению с сигналами протонов исходного хинона, что может соответствовать “свернутой” конформации данных соединений [8].

В масс-спектрах триады (I) присутствовал молекулярный пик *M*<sup>+</sup> (*m/z* 974); кроме того, в области *m/z* 771 наблюдали сигнал с интенсивнос-

<sup>#</sup>Автор для переписки (тел.: (095) 434-86-78, факс: (095) 434-87-11, e-mail: evstigneeva@htos.mitht.msk.ru).

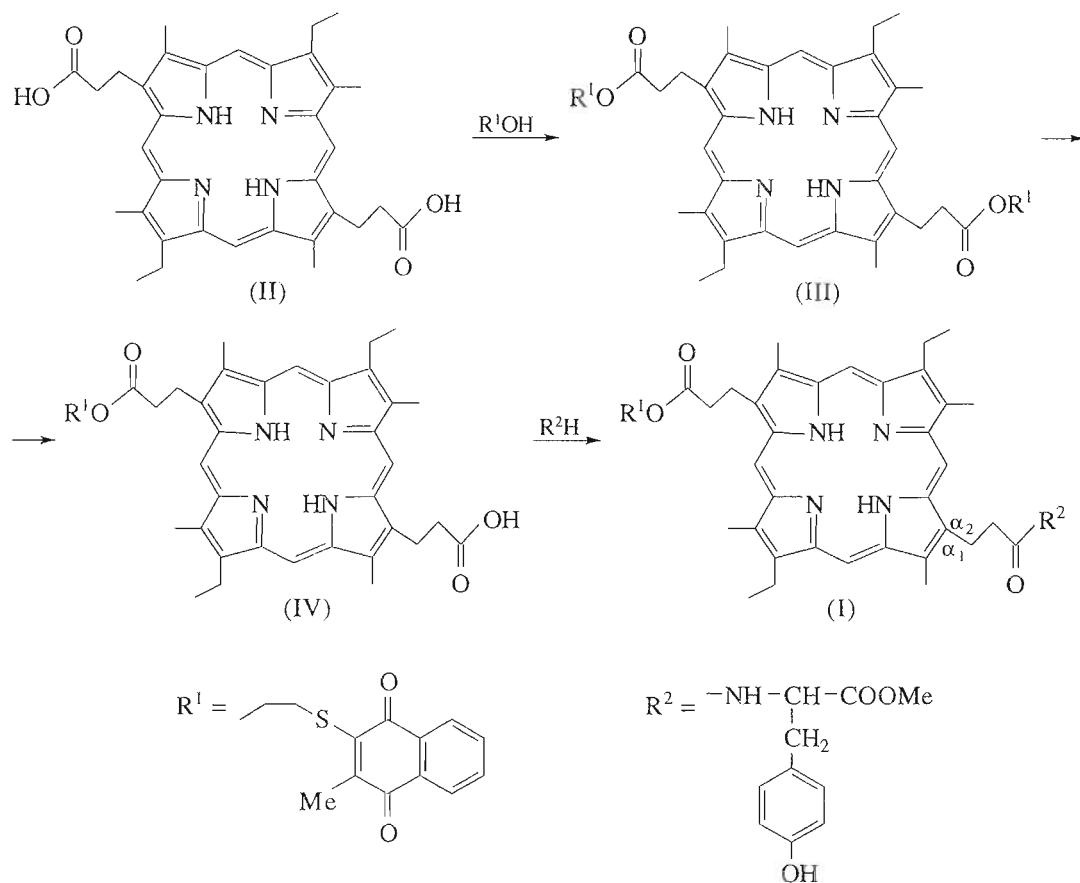


Схема.

тью 80%, который свидетельствует о разрыве S-CH<sub>2</sub>-связи.

В спектрах кругового дихроизма триады (I) наблюдается отрицательный эффект Коттона (рис. 1) в области полосы Sore, который должен быть отнесен к аминокислотному компоненту молекулы [9], поскольку у порфирина хиральность отсутствует.

Спектры флуоресценции были измерены в стационарном и времяразрешенном режимах. Анализ кинетик затухания флуоресценции проводили в моно- и биекспоненциальном приближении с учетом аппаратной функции спектрофлуорометра (рис. 2):

$$F(t) = A \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

или

$$F(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2).$$

Здесь  $A, A_1, A_2$  – амплитуды компонентов кинетики затухания флуоресценции,  $\tau, \tau_1, \tau_2$  – их длительности. Результаты кинетических измерений представлены в таблице.

Из таблицы видно, что кинетика затухания флуоресценции исходного порфирина (II) моноэкспоненциальна с  $\tau$  4200 пс. Кинетика флуоресценции димера P-Q (IV) двухкомпонентна, причем квантовый выход флуоресценции этого соединения в 6.26 раза ниже, чем у порфирина (II). Тушащее свойство хинона хорошо известно и объясняется конкурирующей с процессами внутримолекулярной дезактивации реакцией переноса электрона от P\* к Q. Очевидно, что “быстрый” компонент в кинетике затухания флуоресценции P-Q можно отнести к реакции разделения зарядов  $PQ \xrightarrow{h\nu} P^*Q \xrightarrow{k_c} P^+Q^-$ , тогда как медленный – к ре-

Значения амплитуд  $A, A_1, A_2$  и длительностей  $\tau, \tau_1, \tau_2$  компонентов кинетики затухания флуоресценции соединений (I), (II), (IV)

Соединения	A	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	τ, пс	τ <sub>1</sub> , пс	τ <sub>2</sub> , пс	φ*
Порфирин (II)	1.0	–	–	4200	–	–	1.0
P-Q (IV)	–	0.23	0.77	–	780	6300	0.16
Q-P-TyrOMe(I)	–	0.40	0.60	–	730	7200	0.53

\* φ – относительный квантовый выход флуоресценции.

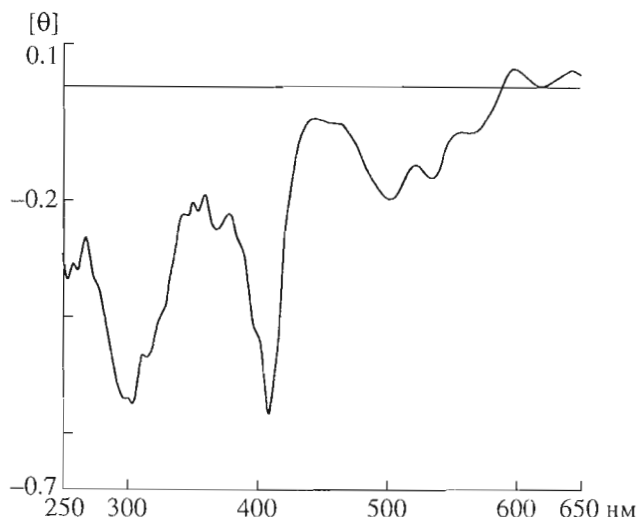


Рис. 1. КД-спектр триады (I) ( $c \times 10^{-5}$  M) при 20°C в  $\text{CHCl}_3$ .

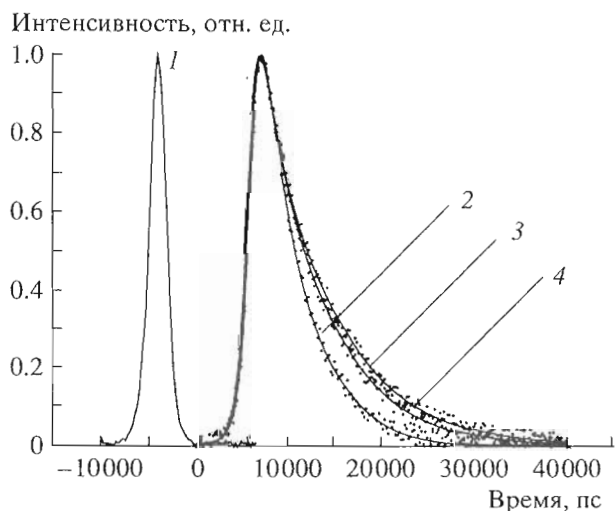
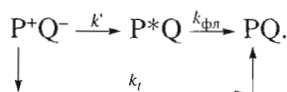


Рис. 2. Кинетика затухания флуоресценции соединений (I), (II), (IV). Параметры возбуждающего импульса:  $\lambda_{\text{возб}}$  532 нм,  $\Delta t_{\text{имп}}$  30 пс, частота следования импульсов 2 Гц: 1 – аппаратная характеристическая функция спектрофлуориметра; 2 – порфирин (II), 3 – порфирин-хинон (IV), 4 – триада Q-P-TyrOMe (I).

акции рекомбинации зарядов в образовавшейся ион-радикальной паре:



Квантовый выход флуоресценции порфирина (II) ( $\Phi_0$ ) и димера PQ (IV) ( $\Phi_{\text{д}}$ ) можно записать в виде

$$\Phi_0 = k_{\text{фл}}/\Sigma k_i; \quad \Phi_{\text{д}} = k_{\text{фл}}/(\Sigma k_i + k_e), \quad (2)$$

где  $k_{\text{фл}}$  – константа скорости флуоресценции,  $\Sigma k_i$  – сумма констант скоростей внутримолекулярной

деактивации возбуждений,  $k_e$  – константа скорости переноса электрона от  $\text{P}^*$  к Q.

Из таблицы следует, что  $\Phi_0/\Phi_{\text{д}} = 6.26$ . Путем несложных преобразований уравнений (2) можно получить

$$\Phi_0/\Phi_{\text{д}} = (\Sigma k_i + k_e)/\Sigma k_i; \quad k_e = 5.26 \Sigma k_i.$$

Таким образом, из сравнения спектральных характеристик следует, что в соединении (IV) константа скорости переноса электрона  $k_e$  в 5.26 раза больше суммы внутримолекулярных констант скоростей релаксации, а квантовый выход реакции переноса электрона  $\Phi_{\text{д}} = k_e/(\Sigma k_i + k_e) = 0.84$ .

Результаты, полученные из спектральных измерений, можно сравнить с результатами, полученными из кинетических данных. Моноэкспоненциальный характер кинетики затухания флуоресценции порфирина предполагает, что  $\Sigma k_i = 1/\tau = 2.4 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ , следовательно,  $k_e = 5.26 \Sigma k_i = 1.26 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Из кинетических данных видно, что  $k_e = 1/\tau_1 = 1.28 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Таким образом, хорошее совпадение значений  $k_e$  получено из двух независимых измерений. В то же время если считать, что  $\tau_2$  отвечает времени рекомбинации зарядов, то константы образования и распада состояния с разделенными зарядами  $k_e$  и  $k_r$  составляют  $1.28 \times 10^9$  и  $1.6 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$  соответственно.

Относительный выход флуоресценции триады (I)  $\Phi$  0.53 (см. таблицу) в 3.3 раза выше величины  $\Phi_{\text{д}}$ . Другими словами, присоединение остатка тирозина к димеру P-Q (IV) резко увеличивает выход флуоресценции составной части триады – порфирина. При этом наблюдается существенное перераспределение вкладов быстрого ( $A_1$ ) и медленного ( $A_2$ ) компонентов в кинетику затухания флуоресценции в триаде по сравнению с димером P-Q (IV), хотя длительности компонентов  $\tau_1$  и  $\tau_2$  близки. Считая, что “быстрый” компонент в кинетике затухания флуоресценции триады связан с разделением зарядов между P и Q, можно определить константу скорости этой реакции ( $k_e = 1/\tau_1 = 1.37 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ ) и ее квантовый выход ( $\Phi$  0.85). Очевидно, что разделение зарядов в триаде (I) происходит с несколько большей скоростью и квантовым выходом по сравнению с димером (IV). Константа скорости рекомбинации зарядов в триаде (I) ( $k_r = 1.4 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ ) близка к значению этой константы в димере (IV) ( $1.6 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ ).

Также был проведен компьютерный расчет наиболее предпочтительной конформации для соединения (I). Расчет конформации осуществляли при помощи программы “Autodesk HyperChem” версий 2.0 и 3.0 методом силового поля MM<sup>+</sup>. Вследствие сложности молекулы и гибкости ковалентного мостика геометрия молекулы определяется вращением вокруг ковалентных связей спейсера [10]. Расчет конформации с наименьшей энергией осуществляли последовательным изменением (от 0 до 350° с шагом 10°) пары торсионных углов

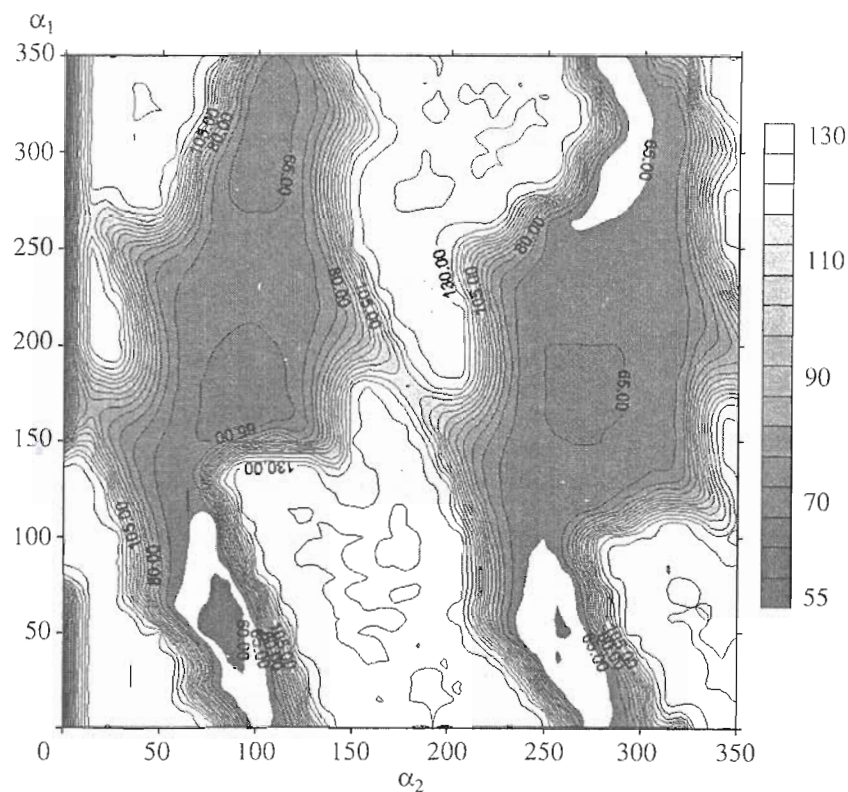


Рис. 3. Зависимость общей энергии триады (I) от торсионных углов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ .

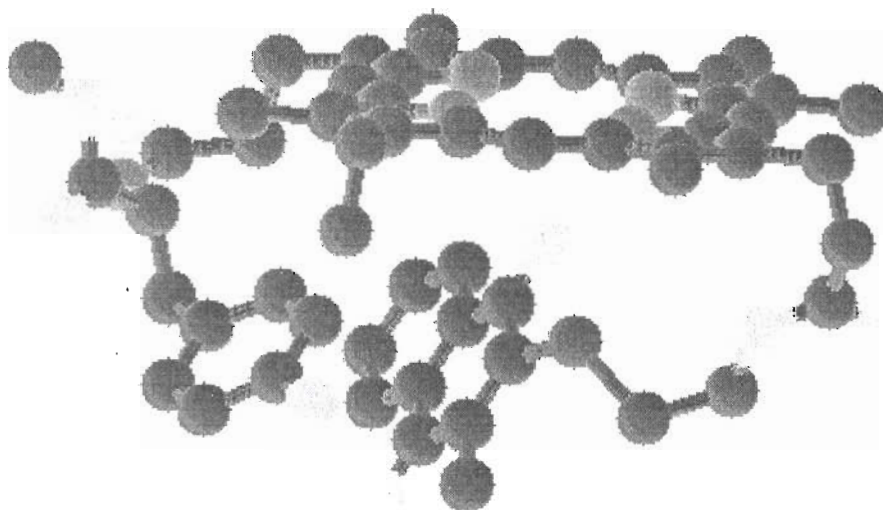


Рис. 4. Наиболее предпочтительная конформация триады (I).

$\alpha_1$  и  $\alpha_2$  (см. схему) ковалентного мостика для нахождения областей с наименьшей энергией (рис. 3). После оптимизации полученной конформации при помощи метода Ньютона–Рафсона (градиент 0.01 ккал/(Å моль)) те же расчеты проводились для следующей пары торсионных углов. Окончательная оптимизация молекулярной структуры осуществлялась при помощи метода Флитчера–Ривса (градиент 0.01 ккал/(Å моль)). Общая энергия мо-

лекулы составила 46.6 ккал/моль. Проведенные расчеты показали, что в предпочтительной конформации триады (I) тирозиновая и хиноновая части сближаются друг с другом, находясь над плоскостью порфирина (рис. 4). Удаление хиноновой и тирозиновой частей молекулы от плоскости порфирина составило приблизительно 3.5 Å, а расстояние между хиноновой и тирозиновой частями молекулы – 2.9 Å. Наличие “свернутой” конформа-

ции у наиболее предпочтительной конформации соединения (I) хорошо согласуется с данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсации осуществляли в безводных растворителях. Индивидуальность полученных соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ в следующих системах: Silufol UV-254 (ЧСФР), хлороформ–метанол, 10 : 1 (А); хлороформ–метанол, 5 : 1 (Б); Kieselgel F<sub>254</sub> (Merck, ФРГ), хлороформ–метанол, 15 : 1 (В); хлороформ–метанол, 20:1 (Г); Alufol (ЧСФР), хлороформ–метанол, 10:1 (Е). ИК-спектры снимали на спектрофотометре Shimadzu IR-435 (Япония), электронные спектры – в хлороформе на спектрофотометрах Shimadzu UV-240 и Jasco UV-7800 (Япония). Масс-спектры измеряли на масс-спектрометре МСБХ (ионизация продуктами деления  $^{252}\text{Cf}$ ). Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР записаны на спектрометре Bruker WM-200 (ФРГ) на рабочей частоте 200 МГц в дейтерохлороформе; внутренний стандарт – гексаметилдисулфид. Спектры кругового дихроизма были получены на спектрополяриметре Jasco-720 (Япония). Спектры поглощения растворов соединений (концентрация  $5 \times 10^{-6}$  М) в ацетоне снимались на спектрофотометре Hitachi-557, спектры флуоресценции – на спектрофотометре Hitachi-850. Для экспериментального определения констант скоростей процессов дезактивации возбужденных состояний образцов кинетику затухания флуоресценции регистрировали на импульсном спектрофлуориметре [11]. Возбуждение соединений осуществляли в полосе поглощения порфиринов ( $\lambda_{\text{возб}}$  532 нм), длительность импульсов возбуждающего света составляла ~30 пс. Кинетику затухания флуоресценции регистрировали с помощью электронно-оптического преобразователя, сопряженного с анализатором и компьютером (рис. 2). В кинетических измерениях концентрации образцов составляли  $10^{-4}$  М.

**1,3,5,7-Тетраметил-4,8-диэтил-2,6-бис{2-[2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил]оксикарбонилэтил}порфирин (III).** К раствору 100 мг (0.17 ммоль) мезопорфирина II (II) в смеси 20 мл хлороформа и 3 мл пиридина прибавляли 99.3 мг (0.40 ммоль) 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона, затем 88 мг (0.40 ммоль) ди-*трет*-бутилпиридокарбоната при 0°C и через 10 мин 5 мг (0.04 ммоль) 4-диметиламинопиридина, после чего перемешивали смесь 2 ч при 20°C. Реакционную массу выливали в 300 мл 2% соляной кислоты, экстрагировали хлороформом (3 × 30 мл) и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли, остаток хроматографировали на пластинках (20 × 20 см) с кизельгелем 60 F<sub>254</sub> (Merck), элюируя системой хлороформ–гексан (2 : 1). Собирали основную фракцию, раствори-

тель удаляли, остаток затирали в пентане. Кристаллы высушивали в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 104 мг (59%).  $R_f$  0.42 (В). Электронный спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lgε): 621.3 (3.60), 567.9 (3.83), 535.3 (3.95), 499.1 (4.17), 399.7 (5.19) нм. ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3301 (NH), 1730 (CO в сл. эфире), 1655 (CO хинона), 1589, 1555 (C=C хинона).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 1.78 (6H, с, CH<sub>3</sub> хинона), 1.87 (6H, т,  $J$  7.5 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.13 (4H, т,  $J$  6.25 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.14 (4H, т,  $J$  7.75 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 3.56 (6H), 3.63 (6H, все с, CH<sub>3</sub> порф.), 4.06 (4H, к,  $J$  7.5 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.24 (4H, т,  $J$  6.25 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.31 (4H, т,  $J$  7.75 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 7.23–7.27 (4H), 7.71–7.75 (4H, все м, CH аром.), 9.94 (2H), 9.98 (2H, все с, мезо-H). Найдено, %: С 70.11, Н 5.72, N 5.44, S 6.13. C<sub>60</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 70.15, Н 5.69, N 5.45, S 6.24.

**1,3,5,7-Тетраметил-4,8-диэтил-6-(2-карбокситиоэтил)-2-[2-[2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил]оксикарбонилэтил]порфирин (IV).** К раствору 40 мг (0.04 ммоль) порфирина (III) в 2 мл диоксана прибавляли 25 мл 4 н. соляной кислоты и перемешивали 1 ч при 20°C. Реакционную массу выливали в 300 мл воды и экстрагировали хлороформом (3 × 30 мл), экстракт промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия и растворитель удаляли. Остаток делили препаративной ТСХ на пластинках (15 × 15 см) с силикагелем L 5/40, элюируя системой хлороформ–метанол (10:1). Собирали фракцию с  $R_f$  0.39 (Б), затирали ее в пентане и высушивали в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 19 мг (43%).  $R_f$  0.39 (Б), 0 (Е). Электронный спектр,  $\lambda_{\text{max}}$  (lgε): 620.5 (3.61), 566.9 (3.75), 533.5 (3.92), 499.1 (4.07), 399.7 (5.16) нм. ИК-спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3306 (NH), 1735 (CO в сл. эфире), 1700 (CO в COOH), 1660 (CO хинона), 1585, 1550 (C=C хинона).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр ( $\delta$ , м.д.): 1.48 (3H, с, CH<sub>3</sub> хинона), 1.83 (3H), 1.87 (3H, все т,  $J$  7.5 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.04 (2H, т,  $J$  6.25 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.12 (2H, т,  $J$  7.75 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 3.31 (2H, т,  $J$  8 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 3.54 (3H), 3.58 (3H), 3.59 (3H), 3.63 (3H, все с, CH<sub>3</sub> порф.), 4.01 (2H), 4.06 (2H, все к,  $J$  7.5 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20 (2H, т,  $J$  6.25 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.28 (2H, т,  $J$  7.75 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 4.34 (2H, т,  $J$  8 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), 7.19–7.24 (2H), 7.66–7.71 (2H, все м, CH аром.), 9.93 (3H), 9.98 (1H, все с, мезо-H). Найдено, %: С 70.51, Н 6.29, N 6.88, S 3.69. C<sub>47</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S. Вычислено, %: С 70.83, Н 6.07, N 7.03, S 4.02.

**1,3,5,7-Тетраметил-4,8-диэтил-6-[2-(*O*<sup>α</sup>-метил-L-тирозинокарбонил)этил]-2-[2-[2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил]оксикарбонилэтил]порфирин (I)**

**Метод А:** К раствору 26 мг (0.032 ммоль) соединения (IV) в 3 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляли 50 мг (0.26 ммоль) метилового эфира тирозина, предварительно обработанного раствором Et<sub>3</sub>N в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,



45 мг (0.22 ммоль) ДСС и перемешивали смесь 12 ч при 20°C. Реакционную массу выливали в 300 мл 2% соляной кислоты, экстрагировали хлороформом (3 × 30 мл) и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли, остаток хроматографировали на пластинах (20 × 20 см) с кизельгелем 60 F<sub>254</sub> (Merck), элюируя системой хлороформ–метанол (30 : 1). Собирали основную фракцию, растворитель удаляли, остаток затирали в пентане. Кристаллы высушивали в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 12 мг (39%).

**Метод Б:** К раствору 15 мг (0.019 ммоль) соединения (IV) в смеси 10 мл хлороформа и 2 мл пиридина прибавляли 45 мг (0.23 ммоль) метилового эфира тирозина, предварительно обработанного раствором Et<sub>3</sub>N в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, затем 15 мг (0.07 ммоль) ди-*трет*-бутилпирокарбоната при 0°C и через 10 мин 5 мг (0.04 ммоль) 4-диметиламинопиридина, после чего перемешивали смесь 12 ч при 20°C. Реакционную массу выливали в 200 мл 2% соляной кислоты, экстрагировали хлороформом (3 × 20 мл) и сушили над безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли, остаток растворяли в 2 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, добавляли 0.3 мл CF<sub>3</sub>COOH и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток обрабатывали раствором Et<sub>3</sub>N в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, выливали в воду (200 мл), экстрагировали хлороформом и сушили над безводным сульфатом натрия. После упаривания растворителя остаток хроматографировали на пластинах (20 × 20 см) с кизельгелем 60 F<sub>254</sub> (Merck), элюируя хлороформом. Собирали основную фракцию, растворитель удаляли, остаток затирали в пентане. Кристаллы высушивали в вакууме над парафином и пентоксидом фосфора. Выход 10 мг (51%). R<sub>f</sub> 0.56 (Г), т.пл. 174–176°C. Электронный спектр, λ<sub>max</sub> (lgε): 620 (3.62), 567 (3.66), 528 (3.76), 495 (3.84), 395 (4.43); <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (δ, м. д.): 1.48 (3H, с, CH<sub>3</sub> хинона), 2.00–1.82

(6H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.45 (2H, д, J 5 Гц, CH-CH<sub>3</sub>), 3.26 (2H, т, J 8 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.38 (3H, с, OCH<sub>3</sub>), 3.39–3.56 (4H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 3.60 (3H), 3.64 (6H), 3.66 (3H, все с, CH<sub>3</sub> порф.), 4.00–4.40 (8H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.35 (2H, т, J 8 Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4.41 (1H, д.т, J<sub>1</sub> 8 Гц, J<sub>2</sub> 5 Гц, NH-CH), 5.47 (1H, д, J 8 Гц, NH тирозина), 6.85–7.10 (4H, все м, CH аром.), 7.19–7.24 (2H), 7.71–7.95 (2H, все м, CH аром.), 10.05 (2H), 10.08 (1H), 10.10 (1H, все с, мезо-H). Масс-спектр, m/z: 974.1 (M<sup>+</sup>).

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 97-03-33158а и № 96-15-97709) и ЦКП ФИМИС за измерение спектров кругового дихроизма.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gust D., Moore T.A. // *Top. Curr. Chem.* 1991. V. 159. P. 103–157.
2. Wasielewski M.R. // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 435–461.
3. Грибкова С.Е., Евстигнеева Р.П., Лузгина В.Н. // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. С. 1020–1035.
4. Грибкова С.Е., Лузгина В.Н., Евстигнеева Р.П. // *Журн. орган. химии.* 1993. Т. 29. С. 758–762.
5. Евстигнеева Р.П., Грибкова С.Е., Лузгина В.Н., Пащенко В.З., Тусов В.Б., Корватовский Б.Н. // *Биоорганическая химия.* 1995. Т. 21. С. 133–138.
6. Евстигнеева Р.П., Грибков А.А. // *Докл. РАН.* 1997. Т. 357. С. 779–781.
7. Боровков В.В., Евстигнеева Р.П., Грибков А.А. // *Химия гетероцикл. соединений.* 1995. С. 343–350.
8. Евстигнеева Р.П., Грибков А.А. // *Изв. РАН.* 1995. С. 9–24.
9. Benson D.R., Hart B.R., Zhu X., Doughty M.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 8502–8508.
10. Van D.A., Mironov A.F. // *Mendeleev Commun.* 1995. P. 153–155.
11. Пащенко В.З. *Новые физические методы в биологических исследованиях.* М.: Наука, 1987. С. 45–46.

## The Synthesis and Photophysical Properties of the Triad Consisting of L-Tyrosine Methyl Ester, Mesoporphyrin II, and a Quinone Derivative

R. P. Evstigneeva<sup>#</sup>, A. A. Gribkov\*, V. Z. Pashchenko\*\*, V. B. Tusov\*\*, and B. N. Korvatovskii\*\*

\*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

\*\*Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

A triad system containing the residues of L-tyrosine methyl ester (TyrOMe), mesoporphyrin II (P), and 2-(2-hydroxyethyl)thio-3-methyl-1,4-naphthoquinone (Q) was synthesized. The methods of steady-state and dynamic fluorescence were used to reveal the energy and electron transfers in the system. Quantum yields (φ) were estimated to be 0.16 for the diad P-Q and 0.53 for the triad Q-P-TyrOMe. The most preferable conformation for the triad was computed.

*Key words:* porphyrin, quinone, porphyrin-quinone, tyrosine, triad

<sup>#</sup>To whom correspondence should be addressed; phone: +7 (095) 434-8678; fax: +7 (095) 434-8711; e-mail: evstigneeva@httos.mitht.msk.ru.