



УДК 547.979.733.057

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОРФИРИН-ХИНОНОВЫХ СТРУКТУР

© 2001 г. Е. А. Аксенова, А. Ф. Миронов<sup>#</sup>

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 117571, Москва, просп. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 31.08.2000 г. Принята к печати 05.09.2000 г.

Синтезированы новые диадные порфири-хиноновые соединения, содержащие спейсерные группировки различной длины и структуры и стерически затрудненный 5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин в качестве донора электронов. Полученные соединения представляют интерес как модели для изучения фотоиндуцируемого переноса электрона.

*Ключевые слова:* порфирины; порфири-хиноны; диады; фотоиндуцируемый перенос электрона.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования, проводимые в последние годы, свидетельствуют о высокой перспективности порфириносодержащих молекулярных ансамблей при моделировании сложных биологических процессов, связанных с транспортом электронов и преобразованием энергии. Примером подобных структур могут служить порфири-хиноновые соединения, которые позволяют целенаправленно изучать первичные стадии фотосинтеза. К настоящему времени синтезировано и изучено значительное количество супрамолекулярных структур на основе природных и синтетических порфиринов [1–6], однако большинство результатов получено для растворов, тогда как разделение зарядов в твердой фазе изучено значительно меньше.

На процесс переноса электрона особенно сильно влияют такие важные параметры, как расстояние между донором и акцептором и их взаимная ориентация. Поэтому стабилизация этих параметров путем включения донорно-акцепторных структур в упорядоченные среды представляет особый интерес. Одним из наиболее удобных методов создания упорядоченных структур является технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), позволяющая контролировать пространственную ориентацию порфириновых макроциклов [7–9]. Наибольшую сложность при реализации этого подхода представляет агрегация молекул в монослоях, которая существенно меняет их спектральные и фотофизические свойства главным образом из-за появления дополнительных путей безызлучательной релаксации. Поэтому особый интерес представляют стерически затрудненные порфирины с пониженной склонностью к агрегации в ЛБ-матрицах [10].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе осуществлен синтез диадных структур (VI) и (IX), содержащих в качестве донора электронов стерически затрудненный 5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин (I) (ТВР) и производное *n*-бензохинона в качестве акцептора (см. схемы 1–3). Полученные соединения представляют интерес как потенциальные модели для изучения фотоиндуцируемого переноса электрона в ЛБ-пленках. Комбинация гидрофобного порфирина и гидрофильного хинона придает полученным соединениям амфифильные свойства, что может способствовать упорядоченной ориентации молекул в монослоях и возможности получения гомогенных монослоев без добавления матрицы.

Синтез 2-(2,5-диметоксибензиламино)метил-ТВР (V) осуществлен двумя способами. В качестве исходного порфирина в обоих случаях использовался 2-формил-ТВР (IIIб), полученный из незамещенного медного комплекса (I) по реакции Вильсмейера с выходом, близким к количественному (схема 1). Удаление металла первоначально проводилось путем обработки промежуточного фосфорного комплекса (II) концентрированной серной кислотой либо хлорокисью фосфора с небольшим количеством воды [11, 12], при этом выход свободного порфирина (IIIб) составлял 58 и 66% соответственно. Однако в дальнейшем нам удалось получить порфирин (IIIб) с выходом около 90% обработкой медного комплекса (IIIа) трифторуксусной кислотой в течение 6 ч. Еще более удачной оказалась обработка трифторуксусной кислотой промежуточного фосфорного комплекса (II), при этом время реакции сокращалось до 2 ч, а выход достигал 94%.

Для получения 2-(2,5-диметоксибензиламино)метил-ТВР (V) первым способом формилпорфирин восстанавливали боргидридом натрия до 2-гидроксиметил-ТВР (IVа). Замена гидроксила

Сокращения: ЛБ – технология Ленгмюра–Блоджетт; ТВР – 5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин; ДМАР – 4,4-*N*-диметиламинопиридин.

<sup>#</sup>Автор для переписки (тел.: (095) 434-86-78; e-mail: mironov@httos.miit.ru).

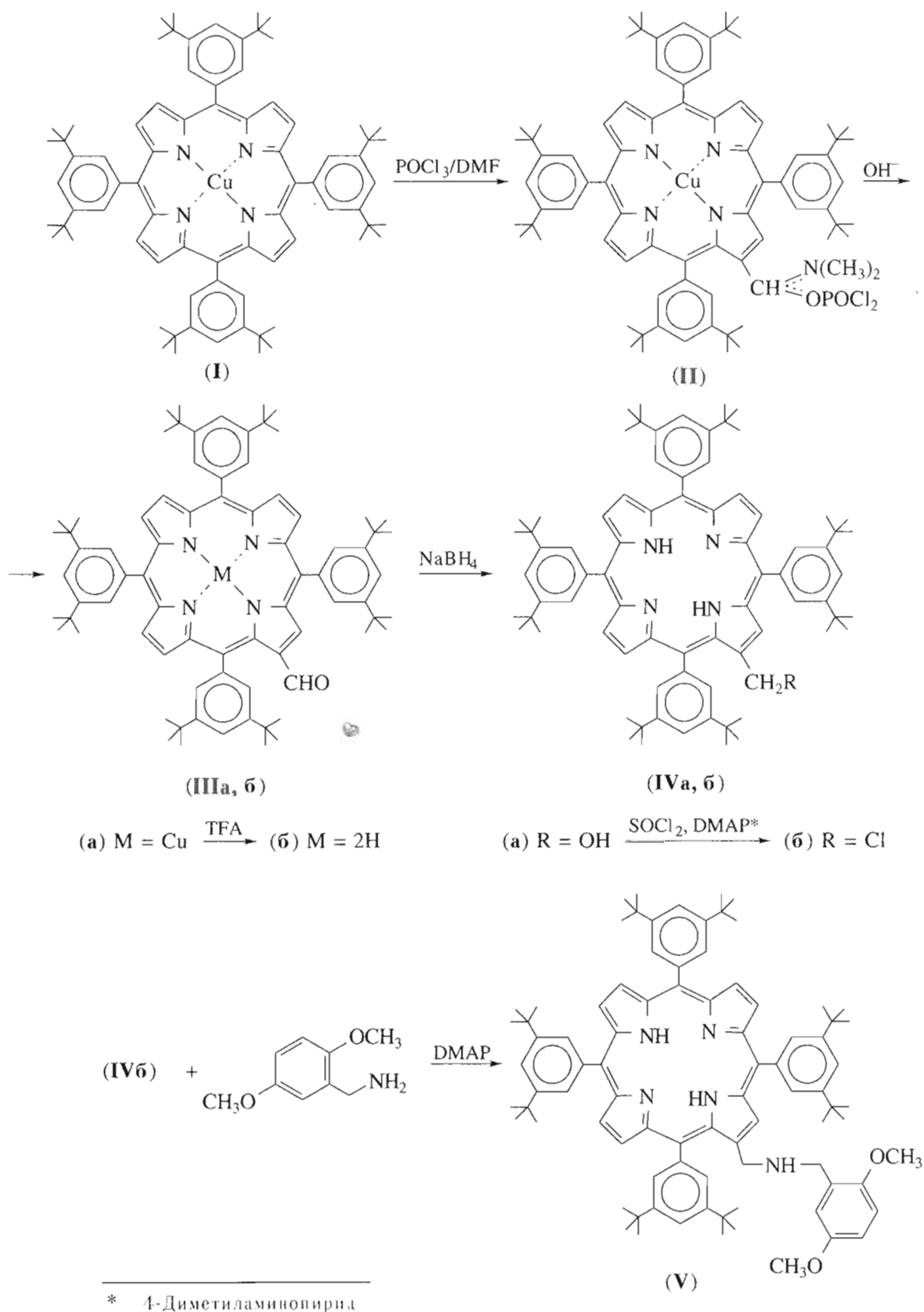


Схема 1.

на хлор в соединении (IVa) достигалась обработкой хлористым тионилем. При этом интересно отметить, что в отличие от медного комплекса, для которого основной реакцией является замещение по  $\beta$ -положениям макроцикла [13], в случае

порфирина, не содержащего металл, соединение (IVб) образуется практически в качестве единственного продукта. Электронные спектры соединений (IVa) и (IVб) почти идентичны, а гипсохромный сдвиг полосы Соре по сравнению с формил-

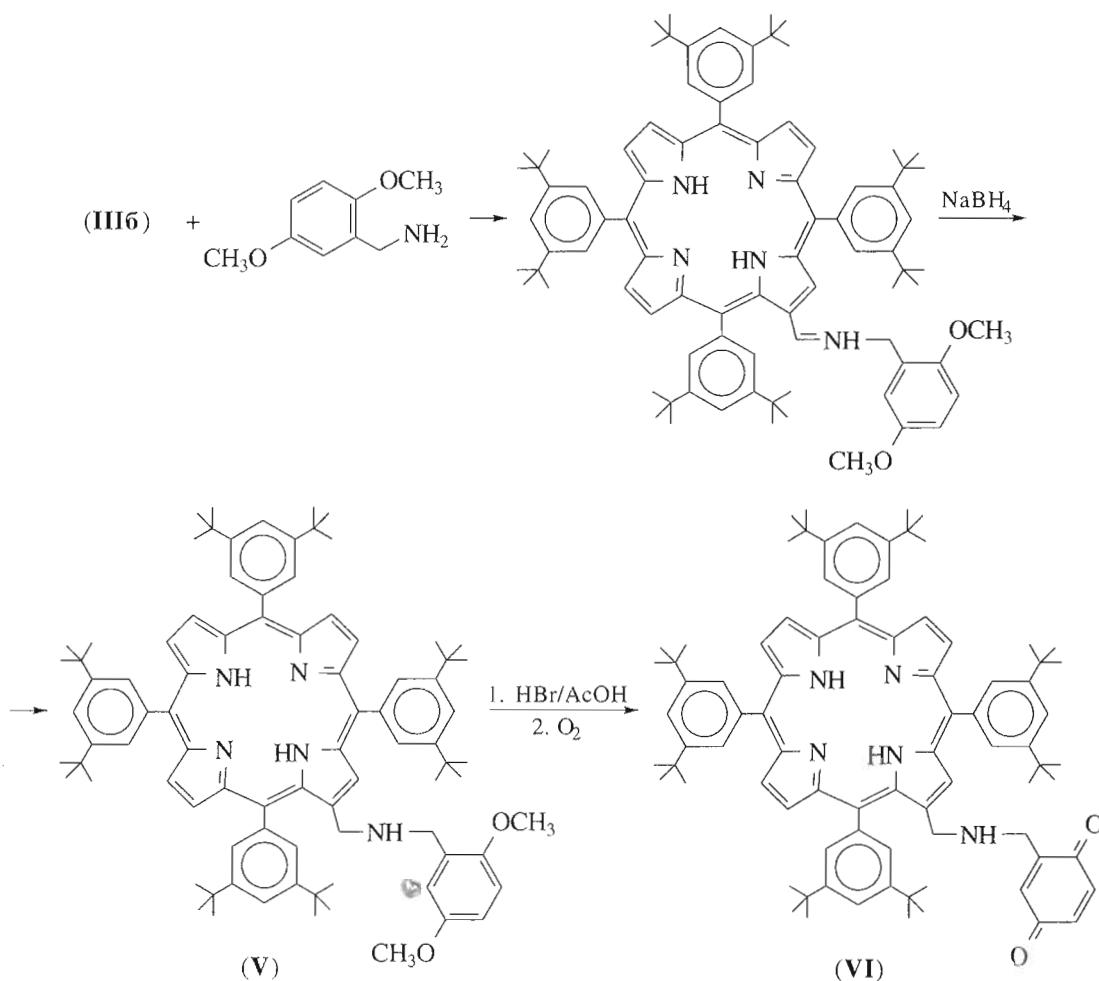


Схема 2.

порфирином составил 9 нм. В спектре <sup>1</sup>H-ЯМР соединения (IVб) наблюдался небольшой сдвиг сигнала протонов метиленовой группы в слабое поле по сравнению с гидроксиметильным производным (IVа) от 3.45 до 3.67 м.д., а положение сигналов семи β-протонов существенно не менялось. Конденсацию хлорметилзамещенного порфирина с 2,5-диметоксибензиламином проводили в присутствии DMAP в качестве катализатора. Общий выход продукта (V) в расчете на H<sub>2</sub>-ТВР составил 45%.

По второму способу (схема 2) формилпорфирин (IIIб) конденсировали с 2,5-диметоксибензиламином и образующееся основание Шиффа без выделения восстанавливали боргидридом натрия. Первую стадию проводили в толуоле при небольшом нагревании. Прибавление кислотных катализаторов и увеличение температуры практически не влияло на скорость и полноту протекания реакции. В электронном спектре реакционной смеси наблюдался сдвиг полос поглощения в коротковолновую область на 3–4 нм. Основание Шиффа оказалось неустойчивым и легко гидролизовалось на силикагеле, поэтому для хроматографического слежения за ходом реакции небольшую

пробу из реакционной массы восстанавливали боргидридом натрия. По окончании реакции толуол отгоняли и остаток восстанавливали боргидридом натрия в этаноле в течение 2 ч. Наиболее быстро восстановление протекало в изопропанол-е или этаноле с небольшим количеством толуола или хлороформа для повышения растворимости порфирина. Общий выход соединения (V) по этому способу составил 62%. Структура полученного вещества подтверждена данными <sup>1</sup>H-ЯМР-, УФ- и масс-спектров. Гипсохромный сдвиг полосы Soret продукта (V) в электронном спектре составил 10 нм по сравнению с формилпорфирином. В масс-спектре полученного соединения присутствовал пик молекулярного иона (m/z 1242) с интенсивностью 46%, а также более интенсивный пик с m/z 1078, что свидетельствует о разрыве связи C–N.

Соединение (V) оказалось неустойчивым в присутствии воды и при хранении в растворе, содержащем следы влаги, постепенно превращалось в исходный формилпорфирин. В отсутствие кислорода воздуха наблюдалось образование промежуточного соединения с максимумом поглощения 419 нм (полоса Soret) и хроматографической подвижностью

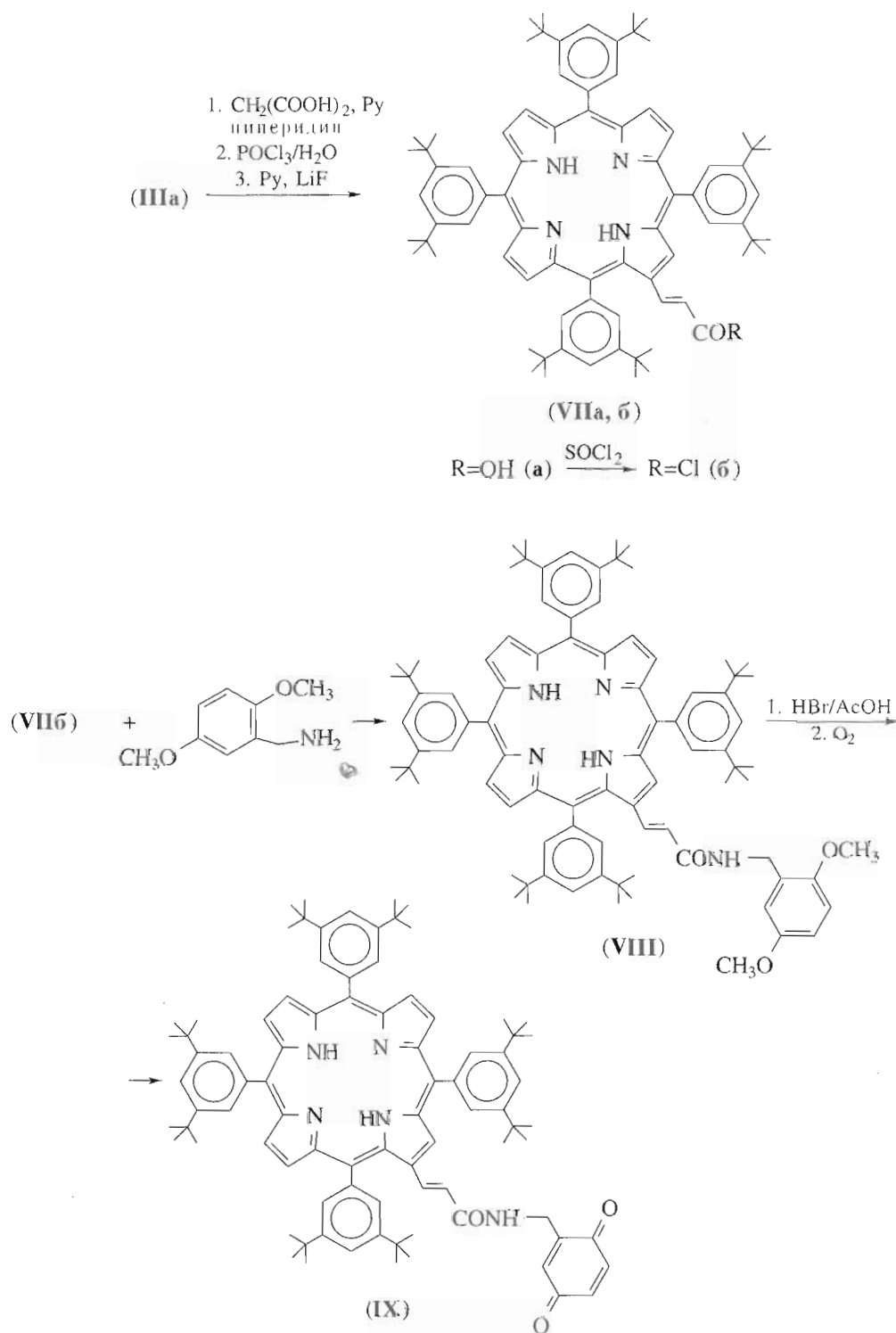


Схема 3.

тью чуть меньше, чем у формил-ТВР (по-видимому, продукт расщепления по С-*N*-связи), который затем на воздухе окислялся до формилпорфирина.

Более устойчивой оказалась диада со спейсером, содержащим амидную связь (схема 3). Порфирина (VIIa), содержащий остаток акриловой

кислоты, получали конденсацией по Кневенеглю медного комплекса формилпорфирина с малоновой кислотой в смеси пиридина и пиперидина [14]. Реакцию проводили при температуре 100°C и она сопровождалась частичным декарбонированием образующейся дикарбоновой кислоты,

Смесь моно- и дикарбоновой кислот деметаллировали хлорокисью фосфора с водой, затем декарбоксилировали при длительном кипячении в пиридине в присутствии большого избытка LiF. По данным спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР, 2-(2-карбоксивинил)-ТВР (VIIa) образуется исключительно в виде *транс*-изомера ( $J$  15.6 Гц) [14]. Выход соединения (VIIa) составил 69%.

Попытка получить замещенный амид (VIII) с помощью дициклогексилкарбодиимида не привела к успеху, и поэтому кислоту (VIIa) действием тионилхлорида превращали в хлорангидрид (VIb), который при взаимодействии с 2,5-диметоксибензиламином быстро и с количественным выходом давал соответствующий амид (VIII). В ИК-спектре амида наблюдалась полоса  $1676\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР сигнал ближайшего к порфириновому циклу винильного протона сместился с 7.40 м.д для кислоты (VIIa) до 6.93 м.д. В электронном спектре амида не наблюдалось заметных изменений по сравнению с кислотой.

На следующей стадии предполагалось деметилировать продукты (V) и (VIII) и далее окислить промежуточные гидрохиноны до соответствующих хиноновых структур. Для удаления метильных групп первоначально нами использовался наиболее распространенный способ – кипячение в концентрированной бромистоводородной кислоте, однако, он не привел к удовлетворительным результатам. Соединение (V) в этих условиях быстро превращалось в формилпорфирин, а амид (VIII), вероятно, разлагался из-за довольно жестких условий, связанных с недостаточной растворимостью вещества. Нагревание с  $\text{AlCl}_3$  в хлороформе приводило к частичному разрушению макроцикла в обоих случаях. Положительный результат был достигнут при обработке соединений (V) и (VIII) 50%  $\text{HBr}$  в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре. Однако продукт деметилирования соединения (V) не удалось выделить из-за его неустойчивости. При взаимодействии амида (VIII) с  $\text{HBr}/\text{AcOH}$  в течение 12 ч при комнатной температуре наблюдалось образование трех продуктов: около 10% вещества с  $R_f$  0.32 (система А), примерно 20% продукта с  $R_f$  0.23 и наименее подвижного соединения ( $R_f$  0.14) с выходом около 60%. Предположив, что основное вещество являлось гидрохиноновым производным, мы попытались окислить последнее диоксидом свинца, однако, уже после 15 мин взаимодействия с окислителем при комнатной температуре происходило частичное разложение продукта. При увеличении времени воздействия  $\text{HBr}/\text{AcOH}$  на соединение (VIII) до суток основным продуктом оказалось соединение с  $R_f$  0.23. Максимальный выход этого соединения был достигнут при увеличении времени реакции до 60 ч. По-видимому, образующееся гидрохиноновое производное в кислой

среде практически полностью окислялось кислородом воздуха до хиноновой структуры. На основании спектральных данных мы приписали основному продукту структуру (IX). Общий выход соединения (IX) в расчете на ТВР составил 52%. В масс-спектре продукта присутствовал пик молекулярного иона ( $m/z$  1252). В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР отсутствовали сигналы протонов метоксильных групп, сигналы *орто*-протонов *мезо*-арильных групп, так же как и иминопротонов макроцикла, немного смещались в сильное поле по сравнению с диметоксипроизводным (VIII). В то же время положение сигналов винильной и метиленовой групп практически не менялось.

Мы полагаем, что полученная нами порфири-хиноновая структура, содержащая спейсер на основе амидной связи, является удобной моделью для исследования фотоиндуцируемого переноса электрона в тонких пленках.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР получены на спектрометре Bruker MSL 200 (200 МГц) в дейтерохлороформе, в качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан. Электронные спектры записаны на спектрометре Jasco 7800 в гексане. Масс-спектры измерены на времяпролетном масс-спектрометре MALDI Vision 2000. ИК-спектры получены на ИК-фурье-спектрометре Nicolet Magna-750 с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  в таблетках с  $\text{KBr}$ . Температуры плавления определяли на приборе Koffler Voetius. Индивидуальность полученных соединений и ход реакций проверяли методом ТСХ на пластинках Kieselgel F<sub>254</sub> (Merck, Германия) в системах петролейный эфир–диэтиловый эфир, 2 : 1 (А), четыреххлористый углерод–хлороформ, 3 : 1 (Б), четыреххлористый углерод–ацетон, 20 : 1 (В) и четыреххлористый углерод (Г); препаративную ТСХ проводили на силикагеле Kieselgel 60G (Merck, Германия).

$\text{H}_2$ -ТВР получали как описано в [15], а 2,5-диметоксибензиламин – по методу [16].

**Медный комплекс 2-формил-5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирина (IIIa).** 250 мг (0.23 ммоль)  $\text{H}_2$ -ТВР и 250 мг  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  перемешивали в 20 мл хлороформа при  $40^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, затем фильтровали через небольшой слой силикагеля, упаривали досуха и получали 258 мг (98%) медного комплекса ТВР (I). Соединение (I) растворяли в 20 мл дихлорэтана и прибавляли к нему комплекс Вильсмейера, полученный из 1 мл диметилформамида и 1.25 мл хлорокиси фосфора. Смесь кипятили 2 ч, растворитель отгоняли в вакууме, к маслообразному остатку приливали 100 мл ледяной воды, через 30 мин осадок отфильтровывали и получали 300 мг фосфорного комплекса (II). Осадок промывали 10% раствором  $\text{NH}_3$  до изменения окраски с зеленой

на фиолетовую, затем водой, сушили и перекристаллизовывали из смеси четыреххлористый углерод–ацетонитрил. Выход 245 мг (93%);  $R_f$  0.50 (Б); т. пл.  $> 300^\circ\text{C}$ ; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ): 426 (424.5), 548 (20.7), 586 (10.0); масс-спектр,  $m/z$ : 1152  $[M]^+$ .

**2-Формил-5,10,15,20-тетраakis(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин (IIIб). Способ 1.** К 200 мг (0.17 ммоль) комплекса (II) прибавляли 3 мл концентрированной серной кислоты и перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Выливали реакционную массу в 100 мл ледяной воды, экстрагировали 50 мл хлороформа, промывали 50 мл 10% раствора  $\text{NH}_3$ , затем водой ( $2 \times 50$  мл) и упаривали. Перекристаллизовывали из смеси четыреххлористый углерод–ацетонитрил. Выход 108 мг (58%).

**Способ 2.** К 200 мг (0.17 ммоль) комплекса (II) прибавляли 3 мл хлорокиси фосфора и при охлаждении до  $5^\circ\text{C}$  по каплям – 0.2 мл воды. Реакционную смесь перемешивали при  $20^\circ\text{C}$  1.5 ч и обрабатывали как в способе 1. Выход 122 мг (66%).

**Способ 3.** Растворяли 200 мг (0.17 ммоль) соединения (II) в 3 мл трифторуксусной кислоты и перемешивали при  $20^\circ\text{C}$  2 ч. Далее обрабатывали как в предыдущих случаях. Выход 175 мг (94%);  $R_f$  0.45 (Б); т. пл.  $> 300^\circ\text{C}$ ; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ): 427 (347), 521 (18), 562 (9), 606 (5.3), 659 (6.1); ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1673 (C=O);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 9.48 (с, 1H, C=O), 9.10 (с, 1H,  $\beta$ -H), 8.90 (м, 6H,  $\beta$ -H), 8.11 (м, 8H, *o*-Ph), 7.79 (м, 4H, *n*-Ph), 1.50 (м, 72H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); масс-спектр,  $m/z$ : 1091  $[M]^+$ .

**2-Гидроксиметил-5,10,15,20-тетраakis(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин (IVа).** Растворяли 150 мг (0.14 ммоль) соединения (IIIб) в смеси 7 мл хлороформа и 1 мл этанола, прибавляли 20 мг  $\text{NaBH}_4$  и перемешивали при  $40^\circ\text{C}$  1 ч. Реакционную смесь выливали в 20 мл воды, органический слой отделяли, промывали водой, сушили безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Выход 147 мг (97%);  $R_f$  0.40 (Б); т. пл.  $> 300^\circ\text{C}$ ; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм: 418, 513, 547, 590, 647 (100 : 6.5 : 3.7 : 2.3 : 1.1);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 8.97 (с, 1H,  $\beta$ -H), 8.79–8.88 (м, 6H,  $\beta$ -H), 8.05 (м, 6H, *o*-Ph), 7.96 (д, 2H, *o*-Ph), 7.83 (т, 1H, *n*-Ph), 7.77 (м, 3H, *n*-Ph), 3.45 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (м, 72H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), –2.70 (с, 2H, NH).

**2-Хлорметил-5,10,15,20-тетраakis(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин (IVб).** К раствору 120 мг (0.11 ммоль) (IVа) в 5 мл дихлорэтана прибавляли 0.1 мл (1.4 ммоль)  $\text{SOCl}_2$  и 170 мг (1.4 ммоль) DMAP и перемешивали 15 мин при  $20^\circ\text{C}$ . Затем выливали смесь в 20 мл воды, органический слой отделяли, промывали водой ( $2 \times 20$  мл), фильтровали через небольшой слой силикагеля и упаривали досуха. Выход 98 мг (81%);  $R_f$  0.84 (Г); т. пл.  $> 300^\circ\text{C}$ ; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм: 418, 514, 547, 590, 649 (100 : 7.9 : 4.8 : 2.6 : 1.9);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 9.03 (с, 1H,  $\beta$ -H), 8.87–8.81 (м, 6H,  $\beta$ -H), 8.05

(м, 6H, *o*-Ph), 7.96 (д, 2H, *o*-Ph), 7.82–7.76 (м, 4H, *n*-Ph), 3.67 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (м, 72H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), –2.76 (с, 2H, NH).

**2-(2,5-Диметоксибензиламино)метил-5,10,15,20-тетраakis(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин (V).** **Способ 1.** К раствору 90 мг (0.081 ммоль) соединения (IVб) в 5 мл дихлорэтана прибавляли 0.05 мл 2,5-диметоксибензиламина и 20 мг DMAP, перемешивали при  $45^\circ\text{C}$  8 ч, приливали 20 мл воды и 5 мл хлороформа, органический слой промывали водой ( $3 \times 25$  мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Остаток хроматографировали на пластинах с силикагелем в системе (В). Выход 57 мг (58%).

**Способ 2.** К раствору 100 мг (0.092 ммоль) соединения (IIIб) в 5 мл толуола прибавляли 0.025 мл 2,5-диметоксибензиламина и выдерживали 3 ч при  $60^\circ\text{C}$ , затем концентрировали раствор до 1 мл, добавляли 5 мл этанола и 20 мг  $\text{NaBH}_4$ . Смесь перемешивали при  $20^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, добавляли 50 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Кристаллы растворяли в небольшом количестве хлороформа и хроматографировали на пластинах с силикагелем. Выход 70 мг (62%);  $R_f$  0.34 (В); т. пл.  $> 300^\circ\text{C}$ ; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм: 418, 513, 547, 592, 646 (100 : 5.0 : 2.9 : 1.8 : 1.0);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 9.01 (с, 1H,  $\beta$ -H), 8.83 (м, 6H,  $\beta$ -H), 8.06–7.87 (м, 8H, *o*-Ph), 7.77 (м, 4H, *n*-Ph), 6.72 (м, 3H,  $\text{Ph}(\text{OMe})_2$ ), 4.08 (м, 1H,  $\text{NHCH}_2$ ), 3.77 и 3.66 (с, каждый 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.70 и 3.51 (с, каждый 2H,  $\text{CH}_2\text{NHCH}_2$ ), 1.49 (м, 72H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), –2.66 (с, 2H, NH); масс-спектр,  $m/z$ : 1242  $[M]^+$ .

**2-(2-Карбоксивинил)-5,10,15,20-тетраakis(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин (VIIа).** К раствору 250 мг (0.22 ммоль) комплекса (IIIа) в смеси 5 мл пиридина и 0.02 мл пиперидина прибавляли 100 мг (0.96 ммоль) малоновой кислоты и выдерживали 3 ч при  $100^\circ\text{C}$ . Смесь выливали в 100 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили. Вещество растворяли в 2 мл  $\text{POCl}_3$ , добавляли 0.1 мл воды и перемешивали 1.5 ч. Смесь выливали в ледяную воду, экстрагировали 15 мл хлороформа, промывали 10% раствором  $\text{NH}_3$  ( $2 \times 25$  мл), затем водой ( $2 \times 25$  мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали. Остаток растворяли в 20 мл пиридина, добавляли 200 мг LiF и кипятили 48 ч. Отфильтровывали LiF и растворитель отгоняли досуха. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на пластинах с силикагелем в системе (В). Выход 170 мг (69%);  $R_f$  0.52 (А); т. пл.  $> 300^\circ\text{C}$ ; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$ , нм: 426, 521, 556, 599, 656 (100 : 8.9 : 4.5 : 3.2 : 2.3);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 9.01 (с, 1H,  $\beta$ -H), 8.87–8.84 (м, 6H,  $\beta$ -H), 8.07–7.97 (м, 8H, *o*-Ph), 7.83–7.77 (м, 4H, *n*-Ph), 7.40 (д, 1H,  $J$  15.6 Гц,  $\text{CH}=\text{CHCOO}$ ), 6.49 (д, 1H,  $J$  15.6,  $\text{CH}=\text{CHCOO}$ ), 1.51 (м, 72H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), –2.55 (с, 2H, NH); масс-спектр,  $m/z$ : 1133  $[M]^+$ .

**2-(2-(2,5-Диметоксибензиламидо)винил)-5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*tert*-бутилфенил)порфирин (VIII).** К раствору 100 мг (0.088 ммоль) соединения (VIIa) в 5 мл дихлорэтана прибавляли 0.1 мл  $\text{SOCl}_2$  и перемешивали при 20°C 2 ч. Раствор упаривали досуха, добавляли 3 мл дихлорэтана и 0.1 мл 2,5-диметоксибензиламина, перемешивали 30 мин, добавляли 50 мл воды и 10 мл хлороформа, органический слой промывали водой (3 × 30 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали досуха. Перекристаллизовывали из смеси четыреххлористый углерод–ацетонитрил. Выход 107 мг (95%);  $R_f$  0.37 (A); т. пл. >300°C; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$  нм: 426, 520, 556, 600, 657 (100 : 7.9 : 3.5 : 2.2 : 1.2); ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1676 (CO, амид);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 8.92 (с, 1H,  $\beta$ -H), 8.87–8.80 (м, 6H,  $\beta$ -H), 8.51–7.98 (м, 8H, *o*-Ph), 7.81–7.75 (м, 4H, *n*-Ph), 6.92 (д, 1H, *J* 15.8 Гц,  $\text{CH}=\text{CHCON}$ ), 6.90 и 6.69 (м, 1H и 2H, Ph(OMe)<sub>2</sub>), 6.53 (д, 1H, *J* 15.8,  $\text{CH}=\text{CHCON}$ ), 4.51 (д, 2H,  $\text{CH}_2\text{NHCO}$ ), 3.83 и 3.74 (с, каждый 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.49 (м, 72H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –2.51 (с, 2H, NH); масс-спектр,  $m/z$ : 1281.8 [M]<sup>+</sup>.

**2-(2-(2,5-Диоксобензиламидо)винил)-5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*tert*-бутилфенил)порфирин (IX).** К 50 мг (0.039 ммоль) (VIII) прибавляли 3 мл 50% НВг в ледяной уксусной кислоте и выдерживали смесь 60 ч при 20°C. Затем упаривали, добавляли 20 мл воды и 20 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали 10% раствором аммиака (15 мл) и водой (25 мл), сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали досуха. Остаток хроматографировали на силикагеле в системе (B). Выход 40 мг (82%).  $R_f$  0.23 (A); т. пл. >300°C; электронный спектр,  $\lambda_{\text{макс}}$  нм: 427, 520, 557, 600, 655 (100 : 8.5 : 4.0 : 2.6 : 1.2);  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 8.87–8.83 (м, 7H,  $\beta$ -H), 8.05–7.95 (м, 8H, *o*-Ph), 7.81–7.77 (м, 4H, *n*-Ph), 7.20 и 6.86 (м, 2H и 1H, хинон), 6.92 (д, 1H, *J* 15.8 Гц,  $\text{CH}=\text{CHCON}$ ), 6.54 (д, 1H, *J* 15.8,  $\text{CH}=\text{CHCON}$ ), 4.53 (д, 2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 1.51 (м, 72H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), –2.60 (с, 2H, NH); масс-спектр,  $m/z$ : 1252.7 [M]<sup>+</sup>.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ “Фундаментальные исследования в области химических технологий”.

Авторы выражают благодарность проф. Есипову С.Е. (ИБХ РАН) за съемку масс-спектров и проф. Локшину Б.В. (ИНЭОС РАН) за съемку ИК-спектров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстигнеева Р.П., Грибков А.А. // Изв. РАН. Серия хим. 1996. № 1. С. 9–24.
2. Shreiber M., Fuchs C., Scholz R. // J. Lumin. 1998. № 76–77. P. 482–485.
3. Rempel U., Meyer S., Maltzan B., Borczykowski C. // J. Lumin. 1998. № 78. P. 97–110.
4. Hyslop A.G., Therien M.J. // Inorg. Chim. Acta. 1998. № 275–276. P. 427–434.
5. Sen A., Krishnan V. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1999. № 123. P. 77–85.
6. Hayashi Sh., Kato Sh. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 3333–3342.
7. Yamazaki T., Yamazaki I., Osuka A. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7858–7865.
8. Efimov A.V., Anikin M.V., Tkachenko N.V., Mironov A.F., Lemmetyinen H. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 289. P. 572–578.
9. Tkachenko N.V., Tauber A.Y., Lemmetyinen H., Hyinenen P.H. // Thin Solid Films. 1996. V. 280. P. 244–248.
10. Anikin M.V., Tkatchenko N.V., Lemmetyinen H. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 3002–3008.
11. Пономарев Г.В., Яшуцкий В.Г. А. с. 458551 СССР // Б. И. 1975. № 4. С. 51.
12. Маравин Г.Б., Пономарев Г.В., Яшуцкий В.Г., Морлан Н.М. А. с. 891673 СССР // Б. И. 1981. № 47. С. 109.
13. Румянцева В.Д., Аксенова Е.А., Пономарева О.Н., Миронов А.Ф. // Биоорганическая химия. 2000. Т. 26. С. 471–477.
14. Макаров В.А., Филиппович Е.И., Евстигнеева Р.П. // Химия гетероцикл. соед. 1987. № 9. С. 1194–1199.
15. Adler A. D., Longo F. R., Finarelli J. D. // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 476–478.
16. Bach G., Kjaer H. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 2632–2641.

## The Synthesis of New Porphyrin–Quinone Dyad Systems

E. A. Aksenova and A. F. Mironov<sup>#</sup>

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

New porphyrin–quinone dyad systems containing spacer groups of various lengths and structures and sterically hindered 5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin as an electron donor were synthesized. These compounds seem to be promising models for studying the photoinduced electron transfer.

*Key words:* dyads, photoinduced electron transfer, porphyrin, porphyrin–quinone

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

For the full text of English translation of this article, see *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2001, vol. 27, no. 1. It is also available (free) in PDF format through the Web Site <http://www.maik.rssi.ru/>.