



УДК 541.49:547.979.733'(587.51+586.2).057

## СИНТЕЗ ТРИАД НА ОСНОВЕ ДЕЙТЕРОПОРФИРИНА IX, НАФТОХИНОНА И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

© 2002 г. Е. А. Ларкина, В. Н. Лузгина, Р. П. Евстигнеева<sup>#</sup>

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

Поступила в редакцию 07.05.2001 г. Принята к печати 02.07.2001 г.

На основе дейтеропорфирина IX методом смешанных ангидридов осуществлен синтез двух триадных систем, содержащих по пропионовокислым группам порфиринового ядра производное 1,4-нафтохинона и ароматические аминокислоты. Исследованы физико-химические свойства полученных триад. Показана возможность взаимодействия π-электронных систем хромофоров.

**Ключевые слова:** фотосинтез; порфирины; ароматические аминокислоты; хинон; триады.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение на основе порфиринов молекулярных структур, содержащих фотовозбудимый пигмент, а также электронодонорные и электроноакцепторные составляющие, является одним из перспективных направлений при создании систем, моделирующих разнообразные биохимические процессы, включая преобразование солнечной энергии в фотосинтезе и связанные с этим перенос энергии и транспорт электрона.

Природные фотосинтетические системы, в которых происходит превращение энергии солнечного света в химическую, представляют собой мембраносвязанные пигмент-белковые комплексы. Исследования показали, что полипептидные цепи, окружающие простетические группы, участвуют в формировании условий процесса переноса электрона [1–3].

В настоящее время наибольший интерес представляет изучение влияния на фотофизические свойства пигментов включение в их структуру ароматических аминокислот в сочетании с электроноакцепторными заместителями, например, хиноном. Предыдущими исследованиями было показано, что процесс первичного разделения зарядов после поглощения света протекает более эффективно, если в донорно-акцепторную систему, состоящую из фотовозбужденного пигмента и хинонового акцептора, вводится вторичный электронодонорный фрагмент [4, 5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

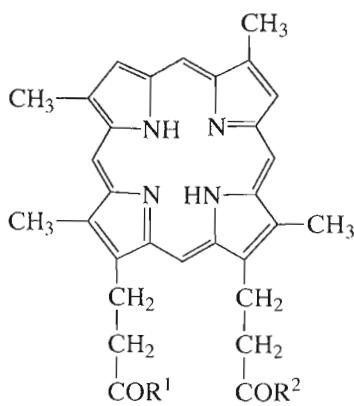
Настоящая работа является продолжением наших исследований в этой области [4–7]. В ней со-

общается о синтезе двух триад (V) и (VI) (схема), способных имитировать первичное разделение зарядов, происходящее в процессе природного фотосинтеза. В качестве светочувствительного пигмента при получении триад был выбран дейтеропорфирин IX (I), в качестве акцептора – 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинон, третьим компонентом был метиловый эфир фенилаланина или тирозина.

Синтез триады (V) (схема) проводили последовательным присоединением к дейтеропорфирину IX (I) сначала донорного, а затем акцепторного фрагментов. Присоединение аминокислотного остатка фенилаланина осуществляли с помощью пивалоилхлорида с одновременным получениемmono- (II) и дипроизводного (III), которые были разделены препаративной ТСХ на силикагеле. Выход продуктов (II) и (III) составил 24 и 27%. Дипроизводное (III) было получено также направленным синтезом с применением DCC-метода; выход 62%. Конденсация аминокислотного производного дейтеропорфирина (II) с 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохиноном методом смешанных ангидридов с использованием в качестве активирующего агента ди-*трет*-бутил-пирокарбоната ( $\text{Boc}_2\text{O}$ ) в присутствии 4-(диметиламино)пиридина (DMAP) привела к триаде (V) с выходом 15%.

Вследствие низкого выхода триады (V) была изменена последовательность конденсации дейтеропорфирина IX (I) с нафтохиноном и метиловым эфиром фенилаланина, что позволило увеличить выход триады (V). Монохиноновое производное (IV) получали по методу [8]. Конденсация соединения (IV) с метиловыми эфирами ароматических аминокислот фенилаланина и тирозина осуществляли с использованием системы  $\text{Boc}_2\text{O}$ –DMAP. Соединения (V), (VI) очищали препаративной

<sup>#</sup> Автор для переписки (тел.: (095) 434-86-78; эл. почта: [httos.mitht@g23.relcom.ru](mailto:httos.mitht@g23.relcom.ru)).



- (I)  $R^1 = R^2 = OH$   
 (Ia)  $R^1 = R^2 = OMe$   
 (II) ( $R^1 = OH, R^2 = -Phe-OMe$ ) + ( $R^1 = -Phe-OMe, R^2 = OH$ )  
 (III)  $R^1 = R^2 = -Phe-OMe$   
 (IV) ( $R^1 = Q, R^2 = OH$ ) + ( $R^1 = OH, R^2 = Q$ )  
 (V) ( $R^1 = Q, R^2 = -Phe-OMe$ ) + ( $R^1 = -Phe-OMe, R^2 = Q$ )  
 (VI) ( $R^1 = Q, R^2 = -Tyr-OMe$ ) + ( $R^1 = -Tyr-OMe, R^2 = Q$ )

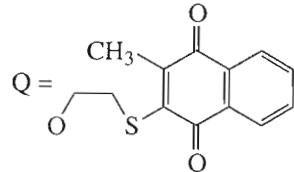


Схема.

ТСХ. Выход после очистки составил для триады (V) 53 и для триады (VI) 38%.

Структуры всех полученных соединений были подтверждены данными УФ-, ИК-,  $^1H$ -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

В электронных спектрах всех полученных соединений наблюдался незначительный гипсохромный сдвиг (1–2 нм) полос Соре и полос поглощения по сравнению со спектром диметилового эфира дайтеропорфирина IX (Ia). Во всех ИК-спектрах присутствовали полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп амидных и сложноэфирных связей. В ИК-спектре монопроизводного (III) наблюдалось сильное поглощение в области  $1608\text{ cm}^{-1}$ , перекрывавшее область валентных колебаний карбонильной группы амидной связи. Эта полоса, вероятно, соответствует ионизированной в результате взаимодействия с атомами азота порфиринового кольца форме карбоксильной группы. При получении соединений (II), (V) и (VI) образовывались смеси изомеров по положениям 6 и 7 порфиринового кольца, что приводило к удвоению числа сигналов протонов в  $^1H$ -ЯМР-спектрах. Для соединений (V) и (VI) в спектре  $^1H$ -ЯМР наблюдались сдвиги протонов хиноновой части молекул в область сильного поля по сравнению с исходным нафтохиноном. Аналогичный сдвиг был зафиксирован для ароматических протонов фенилаланина и тирозина в соединениях (II), (III), (V) и (VI) по сравнению со спектрами исходных аминокислот [9]. Сдвиги обусловлены магнитной анизотропией порфиринового кольца [9–11] и свидетельствуют о расположении хинонового и аминокислотного фрагментов над или под плоскостью порфирина на расстоянии, достаточном для того, чтобы находиться внутри области экранирования. Наблюдаемая небольшая величина сдвигов (~0.5 м.д.) характерна для структур с гибким ковалентным мостиком между хромофорами и связана с их конформационной лабильностью [9, 10].

С данными  $^1H$ -ЯМР-спектров хорошо согласуются результаты расчета предпочтительных конформаций триад (V) и (VI), полученные с помощью компьютерного моделирования [6]. Проведенные расчеты показали, что в предпочтительных конформациях триад аминокислотная и хиноновая части находятся по разные стороны от плоскости порфирина, и плоскости всех трех составляющих триад расположены практически параллельно друг другу (угол между плоскостями 3–5°) (рисунок). Удаление хиноновой части молекулы от плоскости порфирина составило приблизительно 3.4–3.65 Å для соединения (V) и 3.55–3.75 Å для соединения (VI), а аминокислотной части молекулы – 3.2–3.4 Å и 3.13–3.31 Å для соединений (V) и (VI) соответственно. Такая ориентация и расстояние между хромофорами может приводить к взаимодействию их  $\pi$ -электронных систем, что подтверждается спектрами поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции всех синтезированных соединений [6].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинон, полученный по методике [9]. 1,3,5,8-Тетраметил-6(7)-(2-(2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил)оксикарбонилэтил)-7(6)-(2-карбоксиэтил)порфирин (IV) синтезировали методом, описанным в статье [8].

В работе использовали аминокислоты L-ряда (Reanal). Конденсации осуществляли в безводных растворителях. Индивидуальность соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках силуфол UV-254 (Kavalier) в системах: хлороформ–метанол, 9 : 1 (A), хлороформ–метанол, 2 : 1 (B).

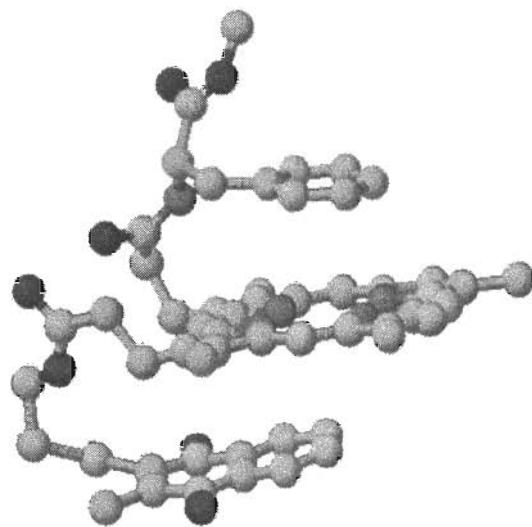
Очистка веществ проводилась препаративной ТСХ на пластинках (10 × 15 см) с силикагелем L 50/150 и L 32/63 (Чехословакия) и колоночной

хроматографией на силикагеле L 60/100 и алуфеле II степени активности (Чехословакия).

Электронные спектры сняты на приборе Jasco UV 7800 в хлористом метилене. ИК-спектры соединений (II) и (III) получены на спектрофотометре UR-20 (ГДР) в таблетках KBr, соединений (V), (VI) – на спектрофотометре Brucker Vector 22 (Германия) в пленке.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр соединения (VI) получен на приборе Bruker DPX-300 (Германия), соединений (II), (III), (V) – на приборе Bruker AC-200 для растворов веществ (III), (V) в  $\text{CDCl}_3$ , соединения (II) в  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$  и соединения (VI) в  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  (приведены химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$ ). Масс-спектры регистрировали с помощью времязпролетного масс-спектрометра МСБХ (г. Сумы, Украина) методом плазменной десорбции.

**1,3,5,8-Тетраметил-6(7)-(2-( $O^\alpha$ -метил-L-фенилаланино)карбонилэтил)-7(6)-(2-карбоксиэтил)порфирин (II) и 1,3,5,8-тетраметил-6,7-ди(2-( $O^\alpha$ -метил-L-фенилаланино)карбонилэтил)порфирин (III).**

К раствору 75 мг (0.15 ммоль) дейтеропорфирина IX (I) в смеси 1 мл хлористого метилена, 1.5 мл пиридина, 0.075 мл триэтиламина, охлажденному до  $-3^\circ\text{C}$ , при перемешивании прибавляли 0.03 мл (0.24 ммоль) пивалоилхлорида в 6 мл хлористого метилена в течение 10 мин. Процесс образования смешанного ангидрида контролировали TCX (A). Затем в течение 10 мин к реакционной смеси прибавляли раствор метилового эфира фенилаланина в 3 мл хлористого метилена, приготовленного следующим образом: суспензию 45 мг (0.21 ммоль) гидрохлорида метилового эфира фенилаланина в 15 мл хлористого метилена и 0.15 мл (1.08 ммоль) триэтиламина перемешивали в течение 1 ч при  $20^\circ\text{C}$  до полного растворения, растворитель удаляли в вакууме. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ , выливали в 20 мл 1 н. соляной кислоты и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали препаративной TCX на силикагеле L 50/150 в системе: хлороформ–метанол, 20 : 1. С пластинки снимали две зоны. Из менее полярной зоны элюированием смесью хлороформ–метанол (10 : 1) и последующей кристаллизацией из смеси хлороформ–метанол получили 32.5 мг (27%) соединения (III),  $R_f$  0.56 (A). Электронный спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ): 398.0 (114.7), 495.0 (11.51), 528.6 (5.87), 565.2 (4.37), 619.0 (2.04); ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3425 (NH), 1742 (CO сл. эфир), 1645 (амид I), 1542 (амид II);  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр: 2.45 (4Н, д,  $J$  5.5 Гц,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ), 3.15 (4Н, т,  $J$  6 Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.17 (6Н, с,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.62 (3Н), 3.65 (3Н), 3.72 (3Н), 3.75 (3Н, все с,  $\text{CH}_3$  порф.), 4.33 (4Н, т,  $J$  6.5 Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.68 (2Н, м,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 6.28–6.82 (10Н, м, аром. фенилаланина), 9.07 (2Н, м,  $\text{meso-H}$ ); масс-спектр,  $m/z$ : 671.86 [ $M^+$ ].



Предпочтительная конформация триады (V), рассчитанная с помощью программы “Autodesk HyperChem” версий 2.0 и 3.0 методом силового поля MM<sup>+</sup>.

с,  $\beta$ -Н), 10.00 (1Н), 10.05 (1Н), 10.13 (1Н), 10.25 (1Н, все с,  $\text{meso-H}$ ); масс-спектр,  $m/z$ : 833.5 [ $M^+$ ]. Из более полярной зоны после элюирования смесью хлороформ–метанол (8 : 1) и кристаллизации из смеси хлороформ–гексан получили 23 мг (24%) соединения (II),  $R_f$  0.51 (A). Электронный спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ): 398.0 (90.818), 496.0 (8.44), 528.6 (4.66), 565.2 (3.67), 618.8 (1.9); ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3423 (NH), 1730 (CO сл. эфир), 1608 (CO в COOH), 1577 (амид II);  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр смеси изомеров по положениям 6(7): 2.68 (4Н, д,  $J$  6 Гц,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ), 2.82–3.15 (8Н, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.32 (6Н, с,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.41 (3Н), 3.42 (3Н), 3.47 (3Н), 3.49 (3Н), 3.55 (6Н), 3.57 (6Н, все с,  $\text{CH}_3$  порф.), 4.05–4.38 (8Н, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.68 (2Н, т,  $J$  6 Гц,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 6.79 (10Н, м, аром. фенилаланина), 8.92 (4Н, с,  $\beta$ -Н), 9.83 (1Н), 9.86 (1Н), 9.88 (2Н), 9.9 (1Н), 9.95 (1Н), 10.02 (2Н, все с,  $\text{meso-H}$ ); масс-спектр,  $m/z$ : 671.86 [ $M^+$ ].

**1,3,5,8-Тетраметил-6,7-ди(2-( $O^\alpha$ -метил-L-фенилаланино)карбонилэтил)порфирин (III).** Суспензию 20 мг (0.09 ммоль) гидрохлорида метилового эфира фенилаланина в 7 мл хлористого метилена перемешивали 1 ч с 0.07 мл (0.50 ммоль) триэтиламина. Растворитель удаляли в вакууме. Остаток растворяли в 1 мл хлороформа и прибавляли к раствору 0.020 г (0.039 ммоль) дейтеропорфирина IX (I) в смеси 5 мл хлороформа, 1 мл ацетонитрила и 1 мл диметилформамида. Прибавляли 7 мг (0.03 ммоль) DCC и перемешивали смесь в течение 20 ч. Растворитель удаляли в вакууме, к остатку прибавляли 3 мл четыреххлористого углерода и оставляли на 12 ч при температуре  $5^\circ\text{C}$ . Выпавший осадок *N,N'*-дициклогексимочевины отделяли, растворитель удаляли в вакууме. Про-

дукт выделяли на колонке ( $3 \times 4$  см, силикагель L 60/100), элюировали  $\text{CCl}_4$ , затем системой  $\text{CCl}_4$ –хлороформ (1 : 1). Выход 20.3 мг (62%),  $R_f$  0.56 (A). Физико-химические характеристики полученного соединения идентичны приведенным выше для того же соединения (III).

**1,3,5,8-Тетраметил-6(7)-(2-(2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил)оксикарбонилэтил)-7(6)-(O<sup>α</sup>-метил-L-фенилаланино)карбоксиэтил)порфирина (V).** Метод А. К раствору 10 мг (0.015 ммоль) порфирина (II) в 3 мл хлористого метиlena и 1.5 мл пиридина прибавляли 5 мг (0.02 ммоль) 2-(2-гидроксиэтил)тио-3-метил-1,4-нафтохинона. Смесь охлаждали до  $-3^\circ\text{C}$ , прибавляли 20 мг (0.09 ммоль) ди-*трем*-бутилпирокарбоната. Через 10 мин прибавляли 2 мг (0.016 ммоль) 4-(диметиламино)пиридина и перемешивали 1 ч при  $0^\circ\text{C}$ . Затем реакционную смесь выдерживали 12 ч при  $10^\circ\text{C}$ , выливали в 10 мл 2% соляной кислоты и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме, остаток очищали препаративной тонкослойной хроматографией на силикагеле L 32/63 в системе хлороформ–метанол (20 : 1), кристаллизовали из смеси хлороформ–гексан, получили 2 мг (15%) соединения (V),  $R_f$  0.73 (A). Электронный спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ): 396.8 (103.55), 495.0 (9.46), 528.6 (5.72), 565.4 (4.48), 19.0 (2.33); ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3313 (NH), 3066 (аром. фенилаланина), 2993, 2852 (CH), 1739 (CO сл. эфир), 1662 (CO хинона, амид I), 1592 (C=C), 1540 (амид II); <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр смеси изомеров по положениям 6(7): 1.25 (6H, с,  $\text{CH}_3$  хиона), 1.91–2.58 (4H, м,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ), 2.82–2.97 (4H, м,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.03–3.40 (8H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.45 (3H), 3.48 (3H, оба с,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.56 (8H), 3.71 (16H, все с,  $\text{CH}_3$  порф.), 3.88 (4H, м,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.38 (8H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.76 (2H, м,  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 4.93 (2H, м, NH фенилаланина), 6.56–6.88 (10H, м, аром. фенилаланина), 7.03–7.13 (4H, м, аром. хиона), 7.53–7.65 (4H, м, аром. хиона), 9.06 (1H), 9.47 (1H), 9.79 (2H, все с,  $\beta$ -Н), 9.87 (1H), 9.91 (1H), 10.01 (3H), 10.10 (3H, все с, мезо-Н); масс-спектр,  $m/z$ : 903.2 [ $M^+$ ].

Метод Б. К раствору 12 мг (0.016 ммоль) порфирина (IV) в смеси 10 мл хлороформа и 1.6 мл пиридина прибавляли метиловый эфир фенилаланина, приготовленный следующим образом: суспензию 35 мг (0.165 ммоль) гидрохлорида метилового эфира фенилаланина в 0.116 мл (0.83 ммоль) триэтиламина и 10 мл хлористого метиlena перемешивали в течение 1 ч при температуре  $20^\circ\text{C}$  до полного растворения, растворитель удаляли в вакууме. Реакционную смесь охлаждали до  $-2^\circ\text{C}$ , прибавляли 11 мг (0.05 ммоль)  $\text{Boc}_2\text{O}$  и затем через 10 мин 4 мг (0.034 ммоль) 4-(диметиламино)пиридина. Перемешивали в течение 3 ч, выливали в

30 мл 2% соляной кислоты и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали водой ( $3 \times 30$  мл), сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на препаративной пластинке (силикагель L 32/63) сначала в системе хлороформ–метанол (20 : 1), затем в хлороформе. После выделения и кристаллизации из смеси хлороформ–гексан получали 7.8 мг соединения (V) (53%),  $R_f$  0.73 (A). Физико-химические характеристики полученного вещества идентичны приведенным выше для соединения (V).

**1,3,5,8-Тетраметил-6(7)-(2-(2-(3-метил-1,4-нафтохинон-2-ил)тиоэтил)оксикарбонилэтил)-7(6)-(O<sup>α</sup>-метил-L-тироэтил)карбоксиэтил)порфирина (VI).** Получен из 32 мг (0.04 ммоль) порфирина (IV) по методике А, описанной для соединения (V). После обработки реакционной смеси соляной кислотой, экстракции хлороформом и удаления растворителя в вакууме остаток растирали с диэтиловым эфиром ( $3 \times 20$  мл), осадок отделяли и наносили на колонку ( $2 \times 3$  см) с окисью алюминия (II степени активности). Элюировали системой хлороформ–метанол (15 : 1). Кристаллизовали из смеси хлороформ–метанол–гексан, получали 17.6 мг (38%) соединения (VI),  $R_f$  0.48 (Б). Электронный спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ): 398.2 (84.05), 496.2 (8.48), 529.0 (4.80), 565.4 (3.78), 618.8 (2.10); ИК-спектр, пленка,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3312 (NH), 3066 (аром. Туг), 2923, 2852 (CH), 1733 (CO сл. эфир), 1683 (CO хиона), 1652 (амид I), 1593 (C=C), 1541 (амид II); <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр смеси изомеров по положениям 6(7): 1.25 (6H, с,  $\text{CH}_3$  хиона), 2.48–2.57 (4H, м,  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ), 2.95–3.1 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.11–3.37 (8H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.29 (4H), 3.32 (2H, все с,  $\text{COOCH}_3$ ), 3.54 (3H), 3.57 (3H), 3.6 (3H), 3.63 (3H), 3.69 (6H), 3.71 (3H), 3.73 (3H, все с,  $\text{CH}_3$  порф.), 4.05–4.16 (4H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.38–4.47 (8H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ ), 4.64–4.74 (2H, м,  $\text{CH}-\text{NH}$ ), 6.28–6.6 (8H, м, аром. Туг), 7.28–7.42 (4H, м, аром. хиона), 7.5–7.7 (4H, м, аром. хиона), 9.14 (2H), 9.20 (2H, оба с,  $\beta$ -Н), 10.10 (2H), 10.13 (4H), 10.27 (2H, все с, мезо-Н); масс-спектр,  $m/z$ : 919.6 [ $M^+$ ].

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проекты № 00-03-3287-2а, № 00-15-97866).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lin X., Murchison H.A., Nagarajan V., Parson W.W., Allen J.P., Williams J.C. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1994. V. 91. P. 10265–10269.
- Mattioli T.A., Lin X., Allen J.P., Williams J.C. // Biochemistry. 1995. V. 34. P. 6142–6152.
- Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M., Babcock G.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 8812–8824.
- Евстигнеева Р.П., Грибкова С.Е., Лузгина В.Н. // Докл. АН. 1994. Т. 339. С. 207–209.

5. Евстигнеева Р.П., Грибков А.А. // Докл. АН. 1997. Т. 357. С. 779–781.
6. Евстигнеева Р.П., Пащенко В.З., Лузгина В.Н., Ларкина Е.А., Грибков А.А., Тусов В.Б., Горюхов В.В. // Докл. АН. 1999. Т. 369. С. 57–60.
7. Евстигнеева Р.П., Грибков А.А., Пащенко В.З., Тусов В.Б., Корватовский Б.Н. // Биоорган. химия. 1998. Т. 24. С. 682–687.
8. Боровков В.В., Евстигнеева Р.П., Грибков А.А. // Химия гетероциклических соединений. 1995. № 3. С. 343–350.
9. Боровков В.В., Филиппович Е.И., Евстигнеева Р.П. // Химия гетероциклических соединений. 1988. № 5. С. 608–616.
10. Боровков В.В., Евстигнеева Р.П., Филиппович Е.И., Розынов Б.В. // Докл. АН. 1989. Т. 308. С. 874–878.
11. Liu D., Williamson D.A., Kennedy M.L., Williams T.D., Morton M.M., Benson D.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 11798–11812.

## Triads Synthesized from Deuteroporphyrin IX, Naphthoquinone, and Aromatic Amino Acids

**E. A. Larkina, V. N. Luzgina, and R. P. Evstigneeva<sup>#</sup>**

<sup>#</sup>Phone: +7 (095) 434-8678; e-mail: [httos.mit@g23.relcom.ru](mailto:httos.mit@g23.relcom.ru)

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

Two triad systems were synthesized from deuteroporphyrin IX by tethering 1,4-naphthoquinone derivatives and aromatic amino acids to its propionic groups using the method of mixed anhydrides. Physicochemical characteristics of the triads were studied, and the  $\pi$ -electron systems of their chromophores were shown to interact. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2002, vol. 28, no. 4; see also <http://www.maik.ru>.

*Key words:* aromatic amino acids, photosynthesis, porphyrins, quinone, triads