

УДК 54.07 : 547.567.2.655.741.577.3

ПОРФИРИН-ХИНОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РЕАКЦИОННОГО ЦЕНТРА ФОТОСИНТЕЗА

*Боровков В. В., Евстигнеева Р. П., Стрекова Л. Н.,
Филиппович Е. И., Хайрутдинов Р. Ф.*

Рассмотрен и систематизирован материал по синтезу, пространственной структуре и фотохимическим свойствам порфирин-хиноновых соединений как синтетических моделей реакционного центра фотосинтеза.

Библиография — 113 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1032
II. Порфирин-хиноновые соединения с гибкой ковалентной связью между порфирином и хиноном	1033
III. Порфирин-хиноновые соединения с жесткой связью между порфирином и хиноном	1039
IV. Модели с дополнительным донором (триады)	1046
V. Пространственное расположение и взаимная ориентация фрагментов в модельных системах	1048
VI. Фотохимия порфирин-хиноновых соединений	1051
VII. Моделирование промежуточной стадии первичного разделения зарядов при фотосинтезе с помощью порфирин-хиноновых соединений	105

I. ВВЕДЕНИЕ

Перенос электрона от электроновозбужденной молекулы хлорофилла или его димера через промежуточные акцепторы на первичный акцептор хиноновой природы является ключевым актом фотосинтеза [1—4]. Эффективность разделения зарядов в фотосинтезе близка к единице. Одним из факторов, обеспечивающих такую эффективность, является высокая степень структурной организации фотосинтетического аппарата. Однако сложная структура реакционных центров фотосинтезирующих организмов затрудняет понимание механизмов разделения зарядов в фотосинтезе. Это, а также попытки создания по аналогии с фотосинтезом искусственных систем утилизации солнечной энергии, явились стимулом к синтезу и исследованию различных соединений, являющихся моделями реакционных центров фотосинтеза, таких, как ковалентно связанные порфирины различной структуры: порфирин-полимерные комплексы [5—7], димеры порфиринов [8, 9], порфирин-хиноновые соединения [10, 11] и т. д.

Перенос электрона от порфирина — молекулы, имеющей сходное с хлорофиллом строение, к ковалентно связанному хинону моделирует стадию первичного разделения зарядов при фотосинтезе.

Высокая электроноакцепторная способность хинонов продемонстрирована в ряде работ по импульсному фотолизу растворов, содержащих электронодонорные добавки и хиноны [12—22]. Однако попытки моделирования процессов разделения зарядов в фотосинтезе при помощи гомогенных растворов сталкиваются со значительными проблемами. Важнейшей из них представляется чрезвычайно низкая по сравнению с фотосинтезом эффективность разделения окисленной и восстановленной форм реагентов в растворах. Несмотря на то, что в растворах наблюдается эффективное тушение флуоресценции хлорофилла и его аналогов хинонами, попытки регистрации ион-радикалов оказались безуспешными [12, 13]. Это, по-видимому, обусловлено быстрой рекомбинацией ион-

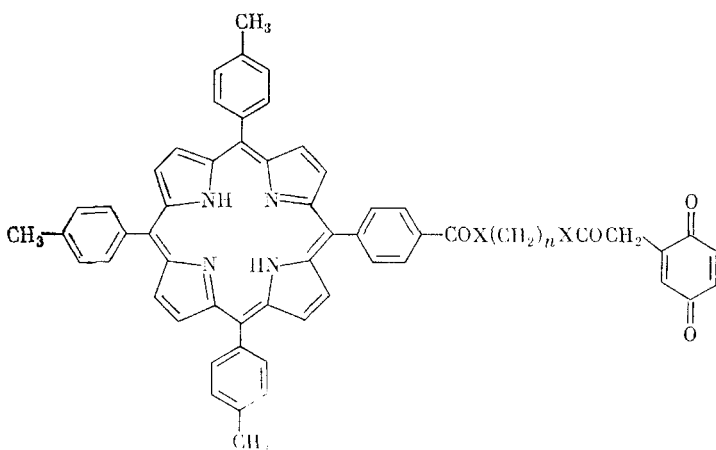
радикалов, вследствие столкновений частиц катион-радикала порфирина (P^+) и анион-радикала хинона (Q^-) в растворах.

Попытки использования мицелл [23, 24], липосомальных форм [25, 26] и циклодекстриновых соединений [27] для стабилизации ион-радикалов и выяснения детального механизма фоторазделения зарядов также не привели к желаемому результату. Именно это и послужило импульсом к синтезу и изучению порфирин-хиноновых соединений (P-Q), в которых порфирин и хинон разделены системой ковалентных связей.

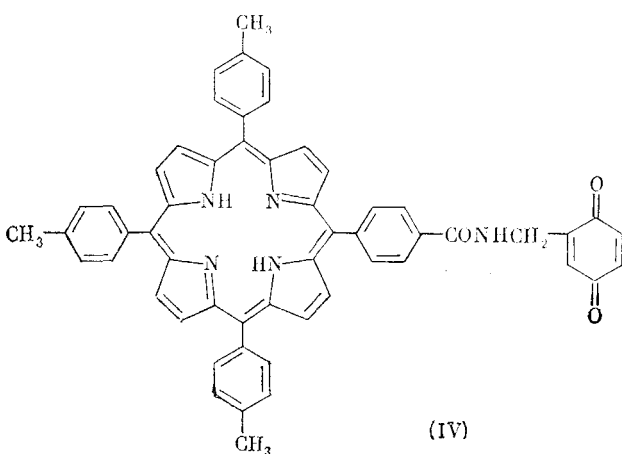
По характеру связи между порфирином и хиноном все синтезированные к настоящему времени с 1978 г. P-Q соединения можно разделить на две основные группы: 1) P-Q соединения с гибкой ковалентной связью и 2) P-Q соединения с жесткой связью между порфирином и хиноном. Кроме того, в самостоятельную группу можно выделить ковалентно связанные триады, содержащие наряду с P и Q электронодонорный фрагмент.

II. ПОРФИРИН-ХИНОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ГИБКОЙ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЬЮ МЕЖДУ ПОРФИРИНОМ И ХИНОНОМ

Наиболее простыми и доступными являются P-Q производные с гибкой связью. Существуют различные способы связывания P и Q.



(I а-в) $X = O$; (III а-в) $X = NH$; $n = 2$ (а); 3 (б); 4 (в);



(IV)

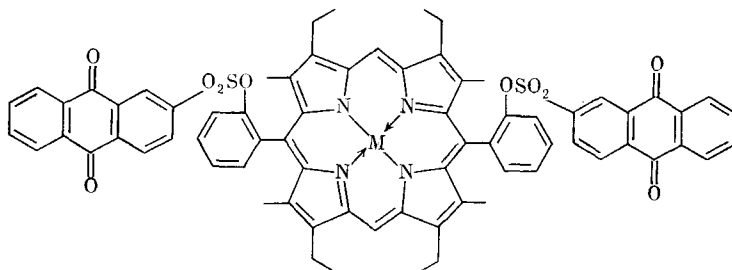
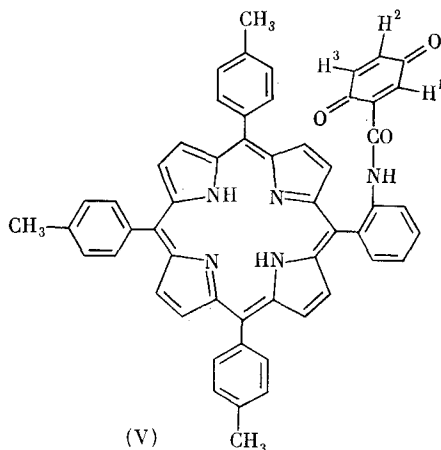
Одними из первых были получены соединения (I), в которых порфириновая и хиноновая части были связаны диольной цепочкой различной длины [28, 29]. 5-(4-Хлоркарбоксифенил)-10,15,20-три(4-толил)порфирин (II), полученный по реакции Роземунда из пиррола и смеси 4-то-

лилальдегида и 4-карбоксибензальдегида [30] с последующей обработкой тионилхлоридом, конденсировали в присутствии пиридина с избытком спиртовой компоненты, полученной этерификацией 2,5-диметоксибензилуксусной кислоты этан-1,2-дионом (для а), пропан-1,3-дионом (для б), бутан-1,4-дионом (для в), с образованием порфирин-диметоксибензольного производного. Выход продукта составил ~60%. После снятия метильной защиты VBr_3 и окисления 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном (ДДХ), соединение (I) хроматографически очищали на силикагеле.

Замена сложноэфирной связи гидролитически более устойчивой амидной приводит к соединению (III). Авторы [31] полагают, что амидная связь делает структуру более жесткой, из-за ее большего сходства с двойной связью. Условия синтеза и очистки производного (III) практически идентичны (I), однако окисление гидрохинонового аддукта проводили PbO_2 . Это значительно упростило выделение продукта (III). Выходы на стадии конденсации порфирина (II) с амино-компонентой составили 40—50%.

Для получения порфирин-хинона (IV) с укороченной цепочкой хлорангидрид (II) обрабатывали 2,5-диметоксибензиламином [32]. После снятия защиты и окисления гидрохиноновой части аналогично (III) был получен продукт (IV).

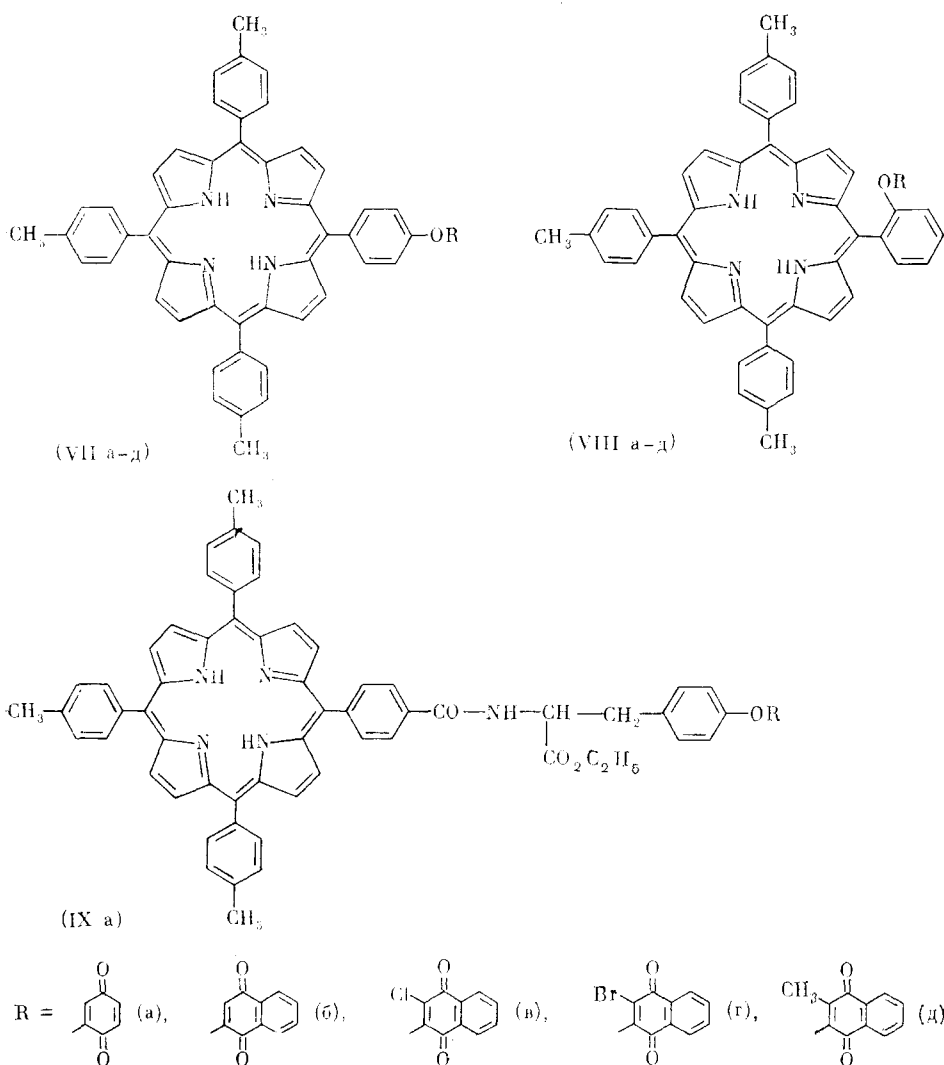
Образование амидной связи между двумя хромофорами по орто-положению фенильного кольца порфирина приводит к соединению (V) с еще более жесткой структурой, чем (IV) [33].



Один эквивалент 5-(2-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина, полученного по реакции Роземунда из пиррола и смеси бензальдегида и 2-нитробензальдегида с последующим восстановлением SnCl_4 в концентрированной соляной кислоте [34], обрабатывали 10 эквивалентами 2-хлоркарбонил-1,4-диацетоксибензола. Выход защищенного гидрохинонового производного составил 76%. Селективный гидролиз HCl в мета-

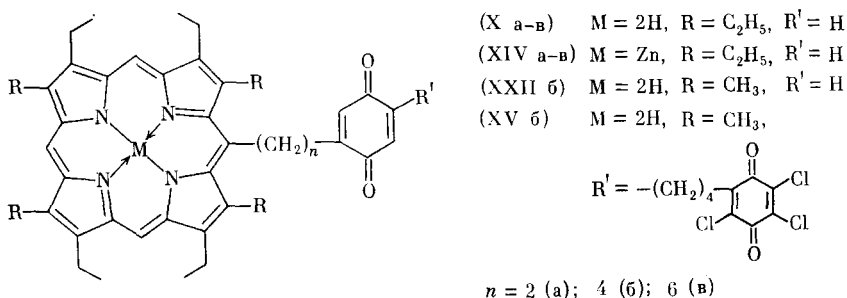
ноле ($\text{pH} \sim 1$) с последующим окислением PbO_2 приводил к продукту (V) с выходом 75%.

То обстоятельство, что сульфиноксипроизводные по орто-положению фенильного остатка порфиринов имеют строго определенную «складчатую» конформацию [35], привело к идее создания дихинонового соединения (VIa) [36]. Синтез структуры (VIa) проводили путем конденсации 3,3'-диэтил-4,4'-диметил-2,2'-дипирролилметана с соответствующим альдегидом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с последующим окислением ДДХ и выделением продукта колоночной хроматографией на силикагеле. Цинковый комплекс (VIb) получали обработкой свободного основания (VIa) ацетатом цинка.



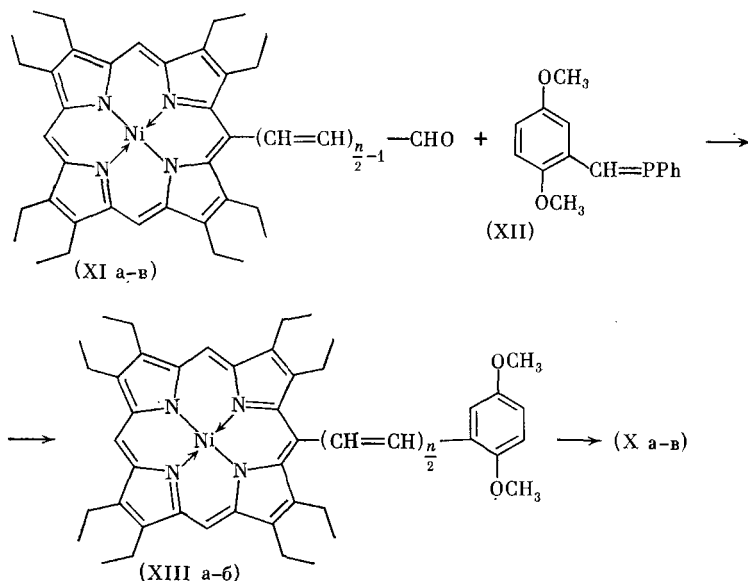
Удобный способ получения большого ряда производных (VII)—(IX) разработан на основе фотоиндуцируемой реакции перекрестной конденсации между фенолсодержащим порфирином и хиноном [37, 38]. 5-(4-Гидроксифенил)-10,15,20-три(4-толил)порфирин облучали светом с длиной волны >590 нм в присутствии десятикратного избытка 1,4-бензохинона с образованием продукта конденсации (VIIa). При этом методами ТСХ и спектроскопии ПМР никаких побочных продуктов обнаружено не было. Аналогично были получены другие Р-Q производные (VIIб—д), (VIIIa—д) и (IXa). Выходы составили 90—94% при относительно низкой

конверсии (6—41%). Конденсация проходила через стадию образования гидрохинонового аддукта с последующим окислением до Р-Q избытком исходного хинона.



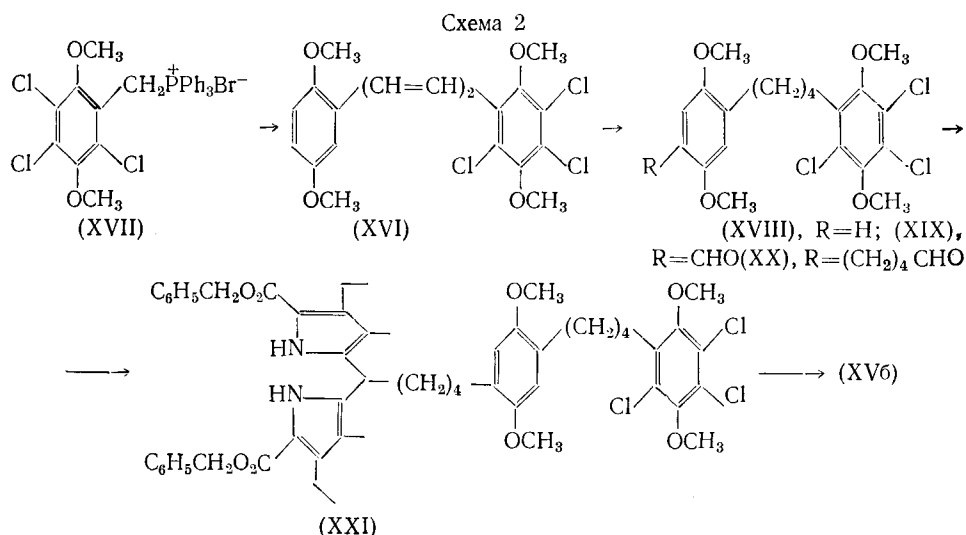
Для того, чтобы избежать возможного влияния гетероатома в цепочке между донором и акцептором на взаимодействие между хромофорами и фотониндуцируемый внутримолекулярный перенос заряда, а также влияния фенильных остатков на порфириновое кольцо, были синтезированы соединения (Ха—в). Связь хромофоров осуществлялась полиметиленовой цепью различной длины ($n=2-6$) [39]. Синтез проводили следующим образом. Ni-Комплекс октаэтилпорфирина (XIa—в) [40, 41], содержащий в мезо-положении формильную группу, по реакции Виттига конденсировали с трифенилфосфораном (XII), получая диметоксифенильный комплекс (XIIIa—в) с выходом 82—95% (схема 1). После снятия защиты BBr_3 , гидрирования над Pd/C и окисления ДДХ выходы (Ха—в) составили 20—36%. Цинковые комплексы (XIVa—в) получали обработкой порфиринов (Ха—в) ацетатом цинка.

Схема 1



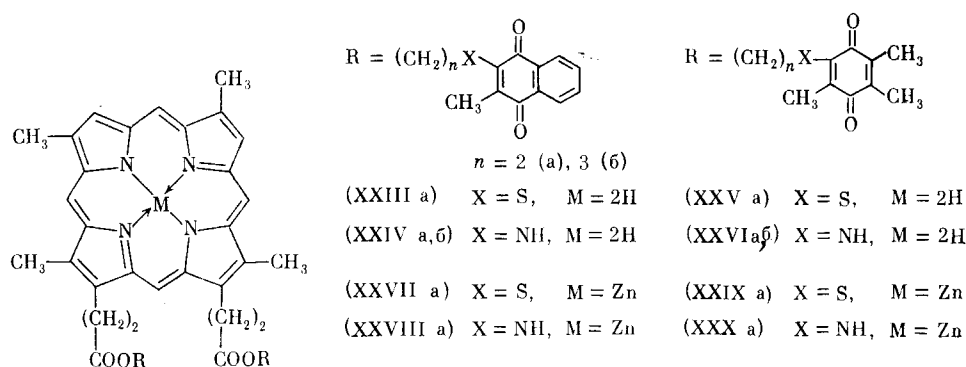
В природном фотосинтезе перенос электрона осуществляется много-стадийно. Это, по-видимому, способствует стабилизации состояния с разделенными зарядами. Порфирин (XVб), содержащий последовательно два акцептора с соответствующими окислительно-восстановительными потенциалами (ОВП), моделирует такой перенос [42]. Наличие в этом соединении двух различных хинонов обеспечивает градиент потенциала

в молекуле. Дихиноновый предшественник (XVI) получен по реакции Виттига из 2,5-диметоксикоричного альдегида и фосфоний бромида (XVII) (схема 2).



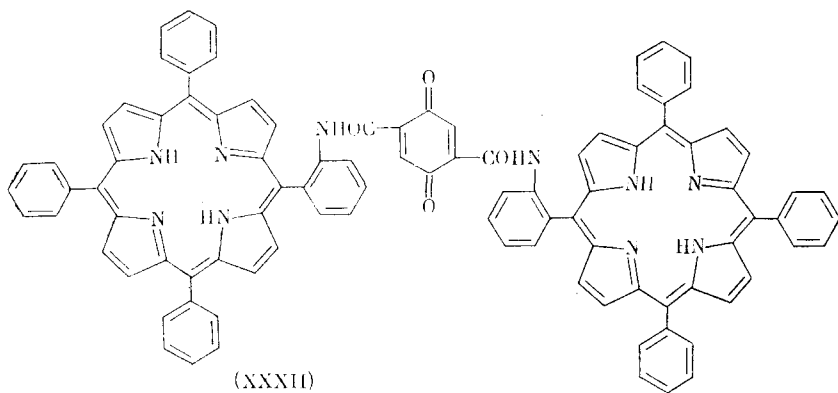
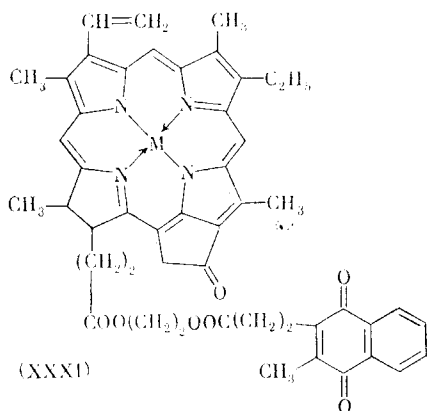
После гидрирования над Pd/C до (XVIII), формилирования дихлорметилметилловым эфиром с образованием (XIX) и удлинения цепочки с помощью реакции Виттига с соответствующей фосфониевой солью, альдегид (XX) конденсировали с 2-бензилкарбокси-3-этил-4-метилпирролом. Выход дипиррола (XXI) составил 85%. После снятия бензильной защиты с (XXI), конденсация полученного продукта с 4,4'-диэтил-5,5'-диформил-3,3'-диметил-2,2'-метилден-бис-(пирролом) привела к соответствующему производному этиопорфирина с выходом 24%. Деметилирование последнего ВВг₃ и окисление ДДХ привело к дихиноновому производному (XV6) (выход 24%).

Для более точного выяснения влияния второго акцептора на процесс разделения заряда был синтезирован этиопорфирин (XXII6), содержащий только один хиноновый остаток [43]. Синтез осуществлялся аналогично (XV6).



В работах [44, 45] для создания P-Q соединений впервые был использован дейтеропорфирин IX — порфирин природного типа. Гидроксилсодержащие хиноновые производные получали присоединением 2-меркаптоэтанола, 2-аминоэтанола и 3-аминопропанола к 2-метилнафтохинону и 2,3,5-триметилбензохинону. Выходы после очистки составили для серосодержащих хинонов 55—91%, а для азотсодержащих — 8—25%. Соединения (XXIII)—(XXX) позволили исследовать влияние природы

гетероатома непосредственно связанного с хиноновым фрагментом на процесс разделения зарядов. Конденсация гидроксилсодержащих хинонов с дейтеропорфирином IX при использовании ди-*трет*-бутилпирокрбоната и 4-диметиламинопиридина приводила к дихиноновым производным (XXIII)—(XXVI) с выходами 76—89%. После обработки соединений (XXIII)—(XXVI) ацетатом цинка получены соответствующие цинковые комплексы (XXVII)—(XXX).



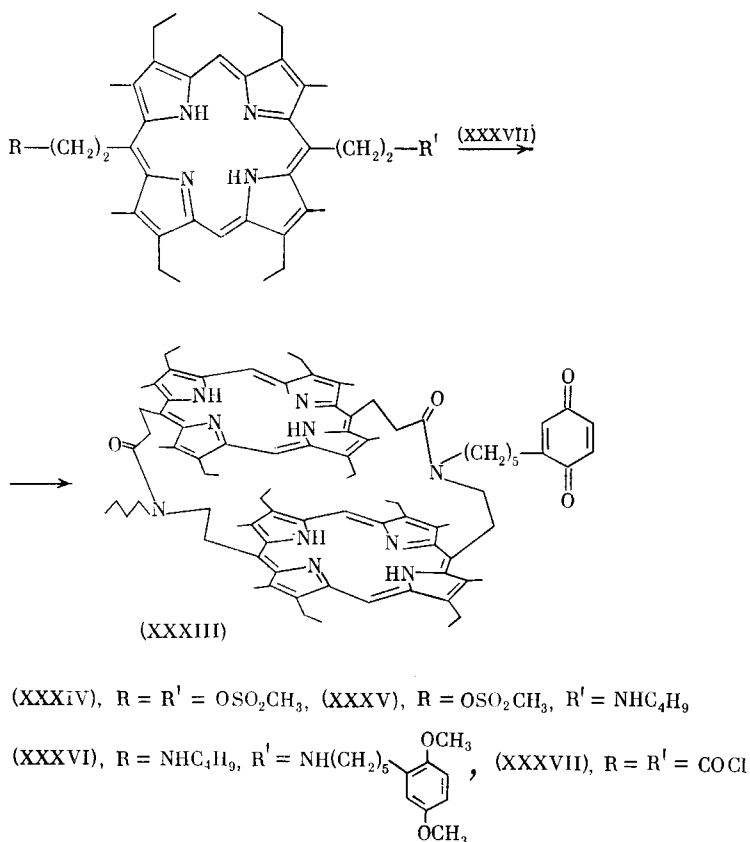
В работе [46] проведен синтез соединения (XXXI), в котором карбоксильные производные пироклорофилла *a* и 2-метилнафтохинона сконденсированы через этиленгликолевый мостик.

Известно, что в бактериальном фотосинтезе одним из первичных доноров является «специальная пара» хлорофилла [47]. В связи с этим было синтезировано модельное соединение (XXXII), в котором два производных 5-(2-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина соединены друг с другом мостиком, содержащим бензохиноновую структуру [48]. Однако стерические факторы затрудняют образование пространственной структуры дипорфирина (XXXII), аналогичной структуре природного димера хлорофилла.

Более адекватной моделью «специальной пары» представляется жесткая димерная структура типа «поверхность к поверхности», содержащая два порфириновых макроцикла, связанных двумя ковалентными связями [49—52].

Соединение (XXXIII) [53], в котором два производных этиопорфирина ковалентно связаны по мезо-положению в ориентации «поверхность к поверхности», а к боковой цепи присоединен бензохинон, позволяет, возможно, выяснить роль димерных порфиринов в стабилизации фотоиндуцируемого состояния с разделенными зарядами. Синтез был проведен по следующей схеме (схема 3):

Схема 3



Последовательная обработка димезилата (XXXIV), полученного по методу [54], бутиламином с образованием (XXXV) и 1-(5-амино)-пентил-2,5-диметоксибензолом приводила к диамину (XXXVI) (выходы на стадиях получения (XXXV) и (XXXVI) после хроматографической очистки составили 38 и 67% соответственно). После конденсации аминопроизводного (XXXVI) с хлорангидридом (XXXVII) по методу [54] (выход на стадии конденсации 42%) и снятия метильной защиты BBr_3 с последующим окислением ДДХ (выход 28%) был получен Р-Q димер (XXXIII). Очистка соединения (XXXIII) проводилась при помощи препаративной ТСХ.

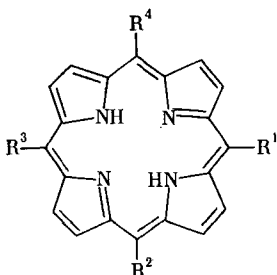
III. ПОРФИРИН-ХИНОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ЖЕСТКОЙ СВЯЗЬЮ МЕЖДУ ПОРФИРИНОМ И ХИНОНОМ

1. Модели на полимерной основе

В Р-Q соединениях с гибкой связью существует значительная конформационная подвижность, определяемая такими внешними факторами, как полярность растворителя, присутствие внешних лигандов и т. д. Это затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов по фотопереносу электрона в таких системах. В этой связи возникла необходимость создания модельных структур с заранее известной ориентацией донора и акцептора. Одним из направлений работ в этой области исследований явилось построение модели фотореакционного центра на полимерной основе [55]. В этой модели порфириновые и хиноновые группы располагаются вдоль полимерной цепи на известном расстоянии. Среднее расстояние между хромофорами можно регулировать, изменяя рН и ион-

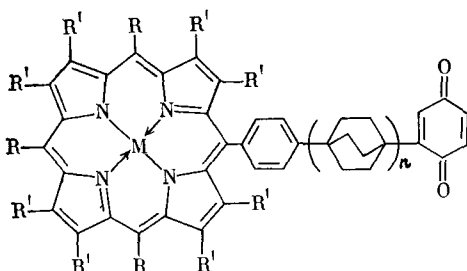
ную силу раствора. Сополимеризация акриловой кислоты с 5-(10,15,20-трисубфенилпорфиринил)фенилметакрилатом и 2-изопропенилантрахиноном приводила к соответствующему порфирин-хиноновому полимеру, содержащему в среднем одну порфириновую и три антрахиноновые группы в полимерной цепи.

2. Модели с жестким ковалентным мостиком



- (XXXVIII) $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_3O_2$;
 (XXXIX) $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = R^3 = R^4 = C_6H_3O_2$;
 (XL) $R^1 = R^2 = C_6H_5$; $R^3 = R^4 = C_6H_3O_2$;
 (XLI) $R^1 = R^3 = C_6H_5$; $R^2 = R^4 = C_6H_3O_2$;
 (XLII) $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$; $R^4 = C_6H_3O_2$;
 (XLIII) $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$; $R^4 = C_6H_3O_2$;
 (XLIV) $R^1 = R^2 = C_6H_5$; $R^3 = R^4 = C_6H_3O_2$;
 (XLV) $R^1 = R^3 = C_{15}H_{21}$; $R^2 = R^4 = C_6H_3O_2$;

Другим направлением обеспечения жесткости структуры является создание связи C—C непосредственно между порфириновой и хиноновой частями. Первые модели такого типа (XXXVIII)—(XLV) были получены конденсацией по Роземунду пиррола с эквимолекулярным количеством либо 2,5-диметоксибензальдегида (в случае (XXXVIII)), либо смеси соответствующих альдегидов (в случае (XXXIX)—(XLV)) [56—58], с последующей обработкой BBr_3 и ДДХ. Однако в отличие от природных систем, расстояние между P и Q в соединениях (XXXVIII)—(XLV) невелико.



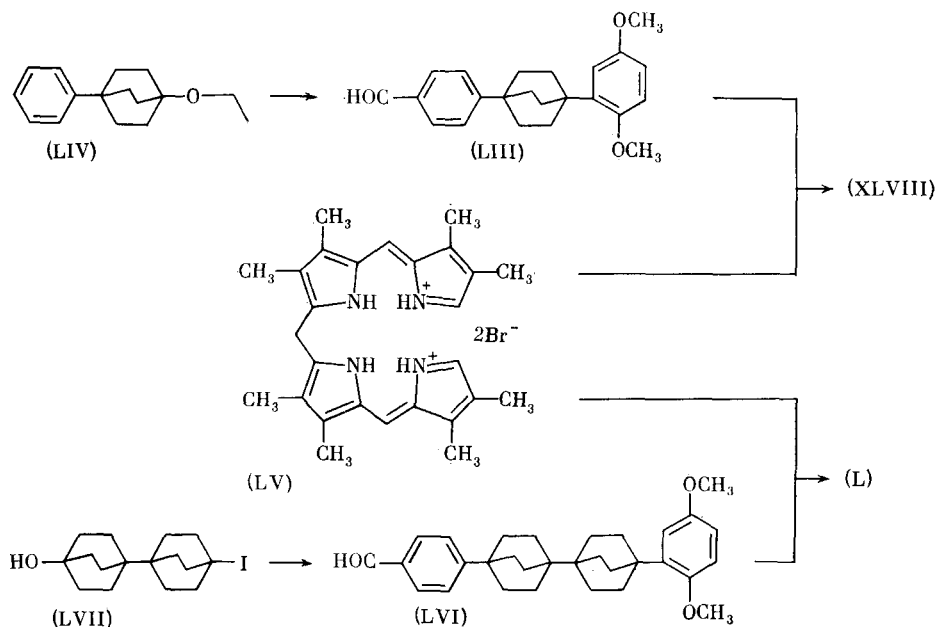
- (XLVI) $M = 2H$, $R = H$, $R' = CH_3$, $n = 0$;
 (XLVII) $M = Zn$, $R = H$, $R' = CH_3$, $n = 0$;
 (XLVIII) $M = 2H$, $R = H$, $R' = CH_3$, $n = 1$;
 (XLIX) $M = Zn$, $R = H$, $R' = CH_3$, $n = 1$;
 (L) $M = 2H$, $R = H$, $R' = CH_3$, $n = 2$;
 (LI) $M = Zn$, $R = H$, $R' = CH_3$, $n = 2$;
 (LII) $M = 2H$, $R = n-CH_3C_6H_4$, $R' = H$, $n = 1$.

Более подходящими моделями реакционных центров фотосинтеза представляются структуры (XLVI)—(LII), в которых фрагменты P и Q связаны друг с другом жестким ковалентным мостиком варьируемой длины [59, 60]. В таких соединениях возможно только вращение относительно связи C—C. Модели (XLVI)—(LII) удобны для изучения зависимости эффективности разделения зарядов от расстояния между донором и акцептором.

В основе синтеза этих соединений лежит метод конденсации линейных тетрапирролов и соответствующих альдегидов с образованием мезо-замещенных порфиринов (схема 4) [59].

(Арилбицикло[2.2.2]октил)бензальдегид (LIII), полученный из этилового эфира 4-фенилбицикло[2.2.2]октанола (LIV), конденсировали с биладиеном-ас (LV) с выходом 40%. Аналогично (арилбибицикло[2.2.2]-октил)бензальдегид (LVI), полученный из 4'-иод-1,1'-бибицикло[2.2.2]-октан-4-ола (LVII), реагировал с биладиеном-ас (LV) с выходом 30%. После снятия защиты BBr_3 , окисления PbO_2 и хроматографической очистки получены производные (XLVIII) и (L) соответственно. Аналогично синтезировано и (XLVI). Цинк был введен обработкой (XLVI), (XLVIII)

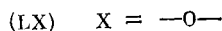
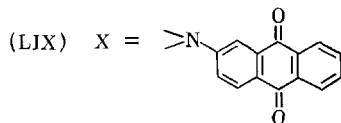
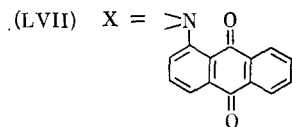
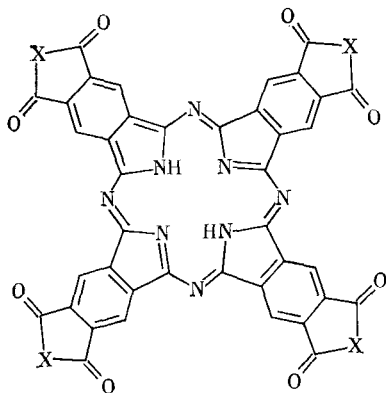
Схема 4



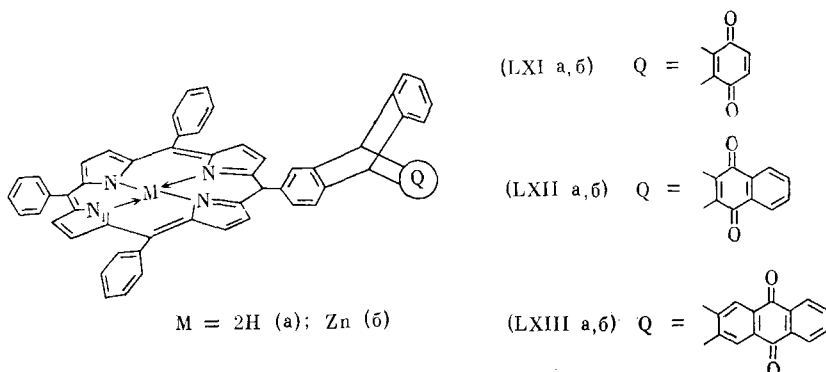
и (L) ацетатом цинка с образованием комплексов (XLVII), (XLIX) и (LI) соответственно.

Соединение (LII) [60] с таким же типом связи, но на основе тетраарилпорфирина, было получено конденсацией по Роземунду пиррола с соответствующим количеством смеси 4-метилбензальдегида и 1-(4-формилфенил)-4-(1,4-бензохинонил)бицикло [2.2.0]октана, синтезированного из 1-гидрокси-4-иодбицикло[2.2.2]октана в три стадии.

Фталоцианины, являясь структурными аналогами порфиринов, могут также выступать в роли доноров электронов в фотохимических процессах. Впервые фталоцианин-хиноновые соединения (LVIII) и (LIX) [61], обладающие только вращательной степенью свободы относительно связи C—N, были получены конденсацией тетраангидрида (LX) с 1- или 2-аминоантрахиноном с последующей очисткой с помощью трехкратного пересаживания из диметилформамида бензолом. Выходы соединений (LVIII) и (LIX) составили 38 и 77% соответственно.



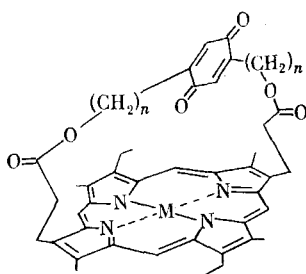
Для увеличения жесткости связи и устранения вращения хромофоров друг относительно друга были синтезированы модельные соединения (LXI)—(LXIII), в которых порфириновая и хиноновая части разделены триптиценовым мостиком [62].



5-(2-Антраценил)-10,15,20-трифенилпорфирин, полученный с выходом 25% путем конденсации смеси 2-антральдегида, бензальдегида и пиррола, кипятили в ксилоле с пятикратным избытком бензохинона, с образованием соединения (LXIa) с выходом 40%. Для синтеза соединения (LXIIa) соответствующий бициклический нафтохинон получали присоединением нафтохинона к антрацену по Дильсу—Альдеру с последующим окислением *in situ*. Полученный продукт после алкилирования дихлорметилметилловым эфиром и гидролиза до альдегида (выход 30%) конденсировали с бензальдегидом и пирролом с образованием (LXIIa) с выходом 15%. Подобным же образом по методу Роземунда было получено производное (LXIIIa) с выходом 18%. Необходимый для синтеза соединения (LXIIIa) бициклический антрахинон получали исходя из триптицена проацетилированного фталиевым ангидридом и обработанного полифосфорной кислотой.

3. «Покрытые» порфири-хиноны

Для моделирования процесса разделения зарядов при фотосинтезе значительный интерес представляют Р-Q производные, в которых хинон строго ориентирован над центром порфиринового кольца, так называемые «покрытые» порфири-хиноны. Связь фрагментов осуществляется посредством двух или четырех ковалентных мостиков, расположенных друг против друга. Преимущества таких модельных систем заключаются в возможности контроля при синтезе относительных окислительно-восстановительных потенциалов фрагментов, расстояния между ними и их взаимной ориентации.

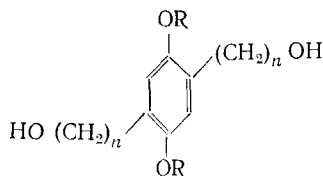


(LXVI) $M=2H, n=2$;

(LXVII) $M=2H, n=3$;

(LXX) $M=Mg, n=2$;

(LXXI) $M=Mg, n=3$.



(LXVIII) $R=CH_3, n=2$;

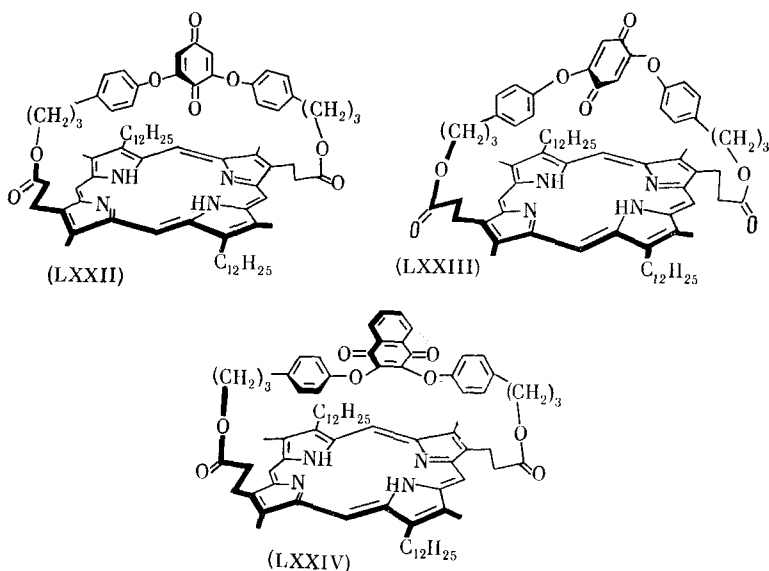
(LXIV) $R=CH_2OCH_3, n=2$;

(LXIX) $R=CH_3, n=3$;

(LXV) $R=CH_2OCH_3, n=3$.

Синтез таких P-Q соединений основан на порфиринах симметричной структуры. При конденсации хлорангидрида мезопорфирина II с соответствующими гидрохиноновыми производными (LXIV) и (LXV) в условиях высокого разбавления в CH_2Cl_2 в присутствии Et_3N были получены «покрытые» порфирины с выходами 7 и 15% соответственно. Последующее удаление защит BCl_3 и окисление PbO_2 приводит к соединениям (LXVI) и (LXVII) [63, 64]. Модификация хиноновой части проводилась следующим образом: 1,4-диметоксибензол после хлорметилирования по Фриделю — Крафтсу во 2- и 5-положениях переводят в нитрил, а последующим гидролизом и этерификацией этанолом получают диэфир, который восстанавливают до спирта (LXVIII). Для увеличения длины цепи (до $n=3$), 1,4-диметокси-2,5-дихлорметилбензол обрабатывают диэтиловым эфиром малоновой кислоты с образованием тетраэфира, затем декарбэтоксилируют в мягких условиях при кипячении в диметилсульфоксиде и восстанавливают до диольного производного (LXIX). Однако с «покрытых» порфиринов, полученных при конденсации хлорангидрида мезопорфирина II со спиртами (LXVIII) и (LXIX), не удалось снять метильную защиту известными способами без разрушения общей структуры. Решить эту проблему позволила замена метильной защиты на более лабильную метоксиметильную. После ацилирования и деметилирования спирта (LXVIII) получающийся гидрохинон защищают метоксиметильным эфиром с последующим деацилированием до диольного производного (LXIV). Аналогично проводилась модификация спирта (LXIX) в (LXV). В полученные «покрытые» порфирины (LXVI) и (LXVII) был введен магний по методу Эшенмозера [65] с образованием магниевых комплексов (LXX) и (LXXI).

Как и в случае линейных P-Q соединений (VII) и (IX) [37, 38] для создания «покрытых» порфиринов (LXXII) — (LXXIV) на основе модифицированного мезопорфирина II был применен метод фотоиндуцируемой перекрестной конденсации [66]. Порфириновая компонента была получена при конденсации 1,5-ди(2-хлоркарбоксизетил)-3,7-дидодецил-2,4,6,8-тетраметилпорфирина с 3-(4-гидроксифенил)-1-пропанолом, которая при облучении в присутствии соответствующих хиноновых производных приводила к образованию «покрытых» порфиринов (LXXII) — (LXXIV).

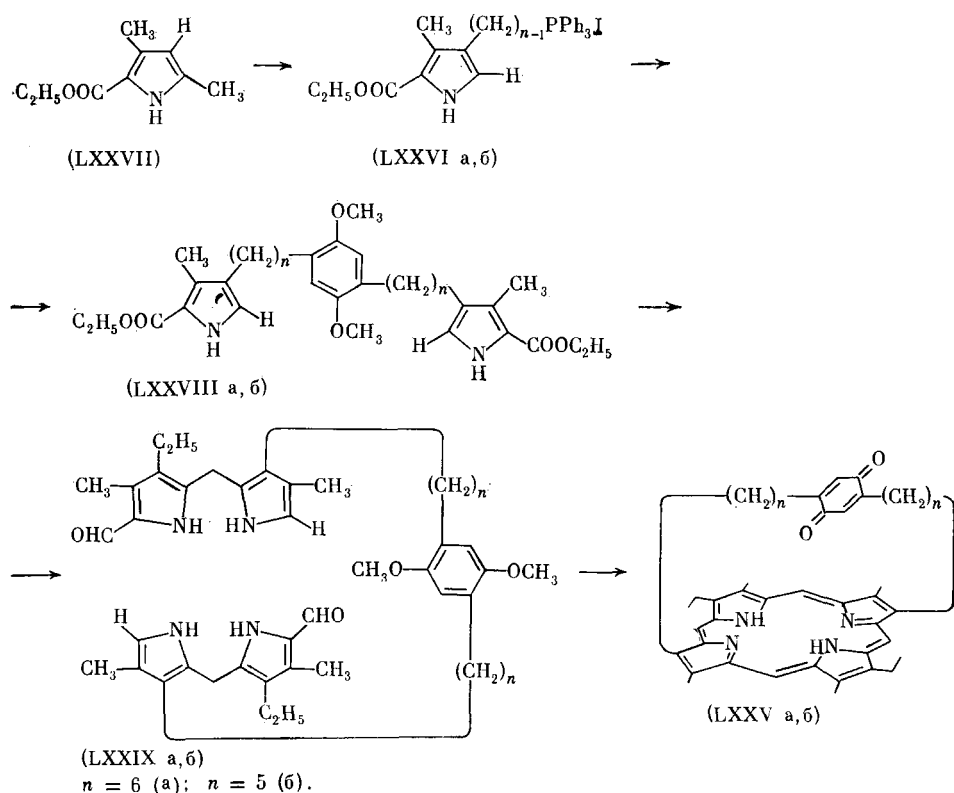


Для создания различной пространственной ориентации донора и акцептора в молекуле друг относительно друга с целью выяснения зависимости скорости переноса электрона от взаимного расположения хромофоров были выбраны соответствующие хиноны: 2,6-дихлор-1,4-бензохинон, 2,5-дихлор-1,4-бензохинон и 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон. Выходы фоторе-

акции составили 34, 42 и 8% для (LXXII), (LXXIII), (LXXIV) соответственно. Низкая степень конверсии в этих реакциях обуславливалась образованием промежуточных линейных монохиноновых производных, которые при дополнительном облучении циклизовались в «покрытые» порфирины (LXXII) и (LXXIII). При получении (LXXIV) в качестве побочного продукта с выходом 10% образовывалось дихиноновое производное.

Замена сложноэфирной связи на олигометиленовую цепочку позволила создать более прочную «покрытую» P-Q систему (LXXVa, б) [67]. Ключевой стадией синтеза (схема 5) является двойная реакция Виттига пирролфосфониевой соли (LXXVI), полученной из β-свободного пиррола (LXXII), и 1,4-диформил-2,5-диметоксибензола. Последующее восстановление соответствующих олефинов приводит к олигометиленовым мостиковым бис-(пирролам) (LXXVIIa, б) с выходами 83% (для а) и 42% (для б) (за две стадии). Конденсация α-свободных бис-(пирролов) (LXXVIIa, б) с двумя эквивалентами 2-(2,2-дицианэтилен)-3-метил-4-этил-5-хлорметилпиррола приводила после гидролиза и декарбоксилирования к замещенному бис-(дипирролилметану) (LXXIX). Выход кислотно-катализируемой циклизации в условиях высокого разбавления, способствующего внутримолекулярной реакции, после хроматографической очистки составил 20—60% в зависимости от длины олигометиленовой цепочки. Деметилирование VBr_3 , которое позволяет проводить более устойчивая связь C—C, чем сложноэфирная связь в соединениях (LXVI), (LXVII), и окисление PbO_2 приводит к порфиринам (LXXVa, б) (выход 60, 70% соответственно).

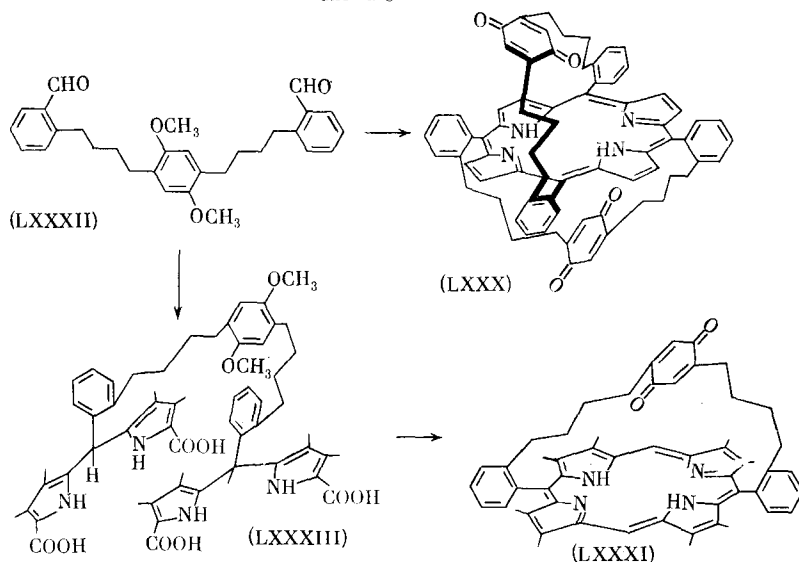
Схема 5



По стратегии синтеза порфириновая циклизация проводится на последних стадиях. Это обеспечивает значительные выходы продуктов, даже для относительно короткой цепочки ($n=5$). Отметим, что схема 5 позволяет получать «покрытые» модельные системы с различной длиной цепи ($n \geq 4$).

Большое разнообразие форм связывания порфириновой и хиноновой структур позволяет выбирать наиболее подходящую взаимную ориентацию хромофоров в модельной системе. Так, кроме описанных выше, осуществлен синтез «покрытых» P-Q производных (LXXX) и (LXXXI), содержащих олигометиленовую цепочку по мезо-положениям порфиринового кольца [68, 69]. Исходным веществом в синтезе соединений (LXXX) и (LXXXI) являлся диальдегид (LXXXII), полученный последовательной модификацией 3,3'-(2,5-диметоксibenзил-1,4-фенилен)-ди-1-пропанола (схема 6).

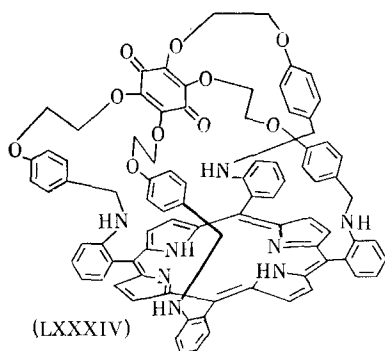
Схема 6



Конденсацией по Роземунду диальдегида (LXXXII) с двухкратным избытком пиррола получали соответствующее порфириновое производное с выходом 0,1%. Последующие деметилирование его BBr_3 и окисление ДДХ приводят к дихиноновому производному (LXXX) с выходом 41% [68]. Чрезвычайно низкий выход реакции конденсации обусловливается неоднозначностью ее протекания, приводящей к большому количеству побочных продуктов циклизации: олигомеров и полимеров.

Кроме описанного выше, диальдегид (LXXXII) конденсировали с 2-этоксикарбонил-3,4-диметилпирролом (выход 78%). После дальнейшей переэтерификации бензиловым спиртом и каталитического гидрирования получали соответствующий бис-(дипирролилметан) (LXXXIII). Декарбоксилирование и последующая конденсация проводились в дихлорметане в присутствии трихлоруксусной кислоты и триэтоксиметана (выход 11%). Деметилирование BBr_3 и окисление ДДХ порфириновой фракции хроматографически очищенной от олигомеров и продуктов разложения привело к «покрытому» P-Q соединению (LXXXI) с выходом 54%.

Для создания жесткой структуры, в которой порфириновая и хиноно-



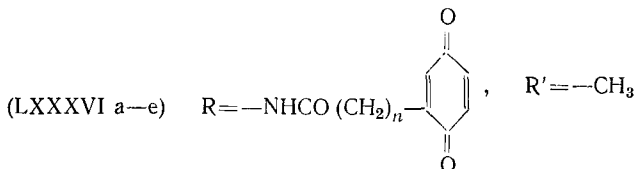
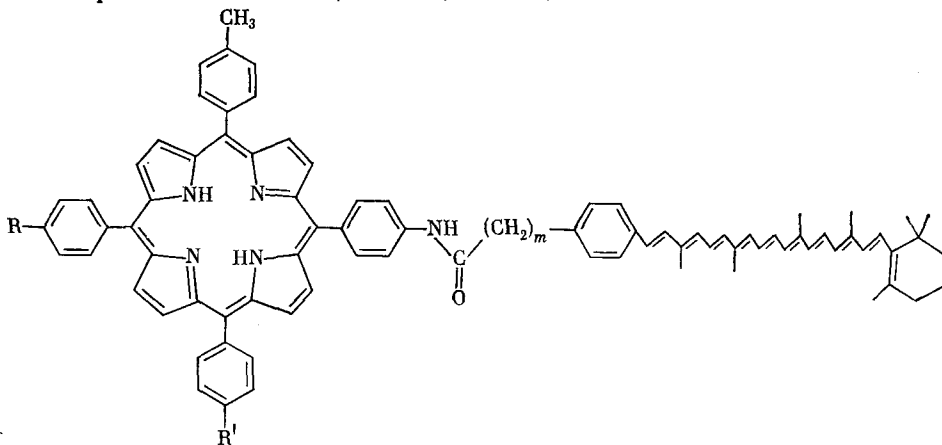
вая плоскости строго параллельны друг другу, синтезировано соединение (LXXXIV) с четырьмя ковалентными связями между Р и Q фрагментами [70].

Введение алкоксильной группы во фторанил обработкой пятью эквивалентами 4-(2-гидроксиэтокс)бензальдегида при избытке CsF привело к 2,3,5,6-тетра[2-(4-формилфенокс)этокс]бензохинону (LXXXV) (выход 47%). Энтропийно выгодная макроциклизация тетраальдегида (LXXXV) с α,α,α -атропизомером 5,10,15,20-тетра(2-аминофенил)порфирина, полученным изомеризацией соответствующих атропизомеров в присутствии силикагеля [71], в условиях катализа трифторуксусной кислотой проходила с выходом 85%. Образование основания Шиффа контролировалось спектрально при 330 нм, а кинетический анализ реакционной смеси проводился с помощью ВЭЖХ. После хроматографической очистки и восстановления NaBH_4 получалось «покрытое» Р-Q соединение (LXXXIV).

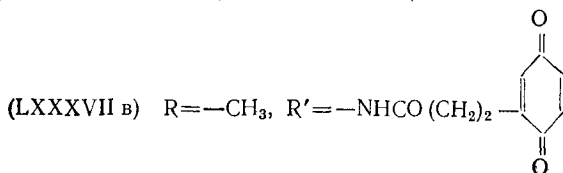
IV. МОДЕЛИ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ ДОНОРОМ (ТРИАДЫ)

Новым этапом в построении модельных систем для изучения процесса фотосинтеза явился синтез соединений, содержащих наряду с порфирином и хиноном донорный фрагмент. Как известно [1–4], при фотосинтезе первичное разделение зарядов сопровождается переносом электрона от первичного донора на окисленный фотосенсибилизатор хлорофилловой природы. Введение донора в Р-Q соединение позволило замедлить рекомбинацию разделенных светом зарядов путем темнового восстановления катион-радикала порфирина. Таким образом, триады позволяют более адекватно моделировать процессы разделения зарядов при фотосинтезе.

Подходящим донором может служить каротиноидная структура с системой сопряженных двойных связей, непосредственно участвующая в процессе фотосинтеза [3, 4]. В работах [72, 73] описан синтез триад (LXXXVIa–e) и (LXXXVIIb), состоящих из тетраарилпорфирина ковалентно связанного с каротиноидной и хиноновой структурами цепочкой атомов различной длины ($n=0\div 4$, $m=0,1$).

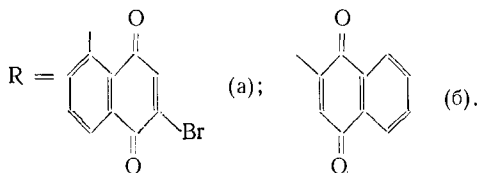
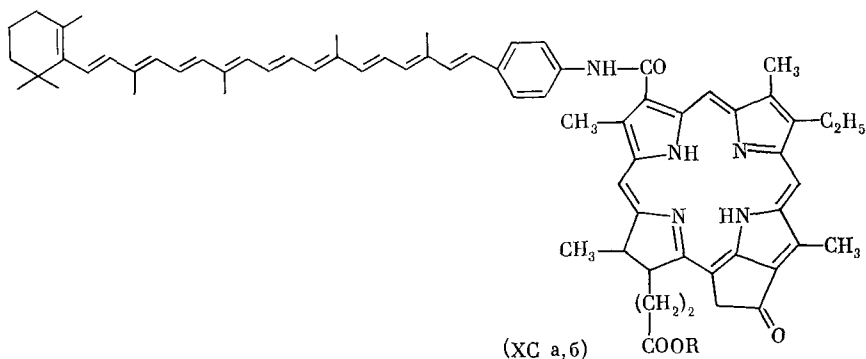


- a) $n=0$, $m=0$; б) $n=1$, $m=0$; в) $n=2$, $m=0$;
г) $n=3$, $m=0$; д) $n=4$, $m=0$; е) $n=1$, $m=1$.



4-(β -Апо-7'-каротинил)бензойную кислоту (LXXXVIII), полученную по реакции Виттига из β -апо-8'-каротиналя и соответствующей фосфониевой соли, конденсировали с 5,15-бис-(4-аминофенил)-10,20-бис-(4-метилфенил)порфирином (LXXXIX), полученным реакцией Роземунда, при использовании дициклогексилкарбодиимида и 4-диметиламинопиридина. Эти же реагенты были использованы при конденсации каротинопорфирина с 2,5-диацетоксифенилуксусной кислотой, а последующее деацилирование KBH_4 и окисление PbO_2 приводило к конечной структуре (LXXXVIб). Триады (LXXXVIa, e) получали аналогично из соответствующих модифицированных гидрохиноновых производных.

Однако данная схема синтеза не подходила для получения соединений (LXXXVIв—д) и (LXXXVIIв), поскольку соответствующие гидрохиноновые производные на стадии синтеза хиноновой компоненты легко образовывали лактоны с карбоксильной группой цепочки. Другой метод получения триад состоял в следующем: 2,5-бис-(бензилокси)бензойную кислоту метилировали CH_2N_2 , восстанавливали LiAlH_4 , бромировали PBr_3 , и после проведения малонатного синтеза и декарбэтоксирования, получали хлорангидрид обработкой SOCl_2 , который конденсировали с порфирином (LXXXIX). После снятия бензильной защиты $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ и окисления PbO_2 , полученный P-Q конденсировали с хлорангидридом кислоты (LXXXVIII) с образованием триады (LXXXVIв). Аналогично синтезировали производные (LXXXVIг, д) и (LXXXVIIв). Изменяя длину связывающего звена между порфириновой и хиноновой структурами, можно подобрать расстояние, обеспечивающее эффективное разделение зарядов.



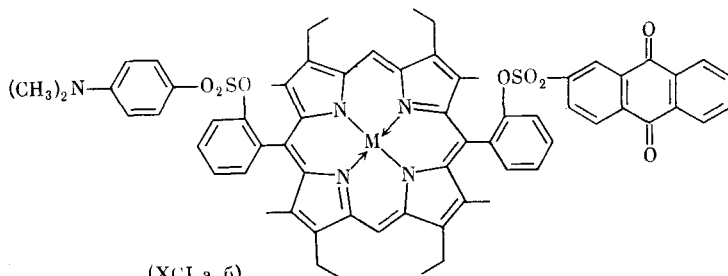
Подобные же триады (XCа, б), в основе которых лежат хлорофилловая и нафтохиноновая структуры, синтезированы методом ступенчатой конденсации фрагментов системы, аналогично соединениям (LXXXVIa, б, е). Карбоксильное производное метилпиррофеофорбида *a* конденсировали с аминокаротиноидом хлорангидридным методом. После омыления метилового эфира с помощью K_2CO_3 и этерификации 2-бромюглоном или лавсаном были получены соответствующие продукты (XCа, б) [74].

Отметим, что системам (LXXXVI), (LXXXVII) и (XC) присущи те же недостатки, что и моделям с гибкой ковалентной связью между донором и акцептором.

Аналогично дихиноновой структуре (VIa) получена триада (XCIа) [36], в которой вторичным донором является производное диметиланилина. Цинковый комплекс (XCIб) получали обработкой свободного основания (XCIа) ацетатом цинка.

Для создания трехкомпонентной системы (XCII) [75] строго определенной пространственной ориентации использован жесткий триптицено-

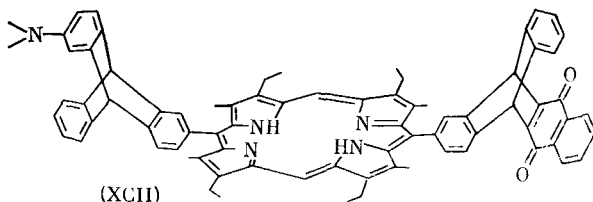
вый мостик, как и в случае соединений (LXI) — (LXIII). В качестве вторичного донора в триаде (XCII) также выбран N,N-диметиланилин. Конденсация смеси (1:1) альдегида триптиценонафтохинона, полученного по методу [62], и 2-формил-6-нитротриптицена, полученного с выходом 95% формилированием 2-нитротриптицена по Фриделю — Крафтсу дихлорметилметилловым эфиром в присутствии $AlCl_3$, с двумя эквивалента-



(XCI a, б)

M = 2H (a); M = Zn (б).

ми 3,3'-диэтил-4,4'-диметилдипирролилметана, катализируемая *n*-толуолсульфокислотой, приводила к смеси тетрагидропорфиринов, из которой, после окисления ДДХ (общий выход порфиринов 80%), восстановления нитрогруппы $SnCl_2/HCl$, хроматографического разделения (выход 63%) и метилирования аминогруппы $CH_2O/NaBH_3CN$, получали конечный продукт (XCII).



(XCII)

Методы синтеза всех рассмотренных модельных соединений чрезвычайно разнообразны. Однако среди них можно выделить две основные схемы построения ковалентной связи между фрагментами молекул. Первая — конденсация компонентов системы с одновременным созданием порфиринового цикла [36, 42, 56—60, 62, 67—69, 75]. Вторая — синтез порфирин-хинонов на основе синтетических [28, 29, 31—33, 37—39, 48, 53, 61, 63, 64, 70, 72, 73] или природных [44—46, 74] порфиринов и хлоринов. Чрезвычайно широкий набор различных порфириновых и хиновых структур для модельных систем необходим для наиболее оптимального выбора соответствующих доноров и акцепторов в реакциях фотоиндуцируемого переноса электрона. Многообразие различных форм связывания между хромофорами обусловливается поиском наиболее подходящих конформаций модельных систем и оптимальной пространственной ориентации их компонентов для высокой эффективности процесса разделения зарядов.

V. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ И ВЗАИМНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ФРАГМЕНТОВ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Как известно, эффективность переноса электрона существенным образом зависит от взаимной ориентации донора и акцептора. В этой связи значительный интерес для выяснения механизма переноса электрона в Р-Q соединениях представляет изучение пространственной организации этих молекул.

Для исследования пространственной структуры Р-Q производных используются методы: ЯМР-спектроскопии; объемно-пространственного моделирования и рентгено-структурного анализа. Применение объемно-пространственного моделирования ограничено из-за наличия большого числа конформаций для соединений с гибкой связью. Наиболее эффек-

тивно этот метод используется для определения внутримолекулярных расстояний между фрагментами в структурах с жесткой связью, в которых затруднено либо практически невозможно смещение хромофоров друг относительно друга. Такие данные позволяют рассчитать вероятность и степень перекрывания π -электронных систем компонентов, определяющей эффективность внутримолекулярного переноса электрона. Так, с помощью пространственно-объемных моделей порфирина-хинонов с жесткой связью (XLVI)—(LII), (LXI)—(LXIII) и (XCII) определены расстояния между донорным и акцепторным фрагментами. Для трех жестко связанных P-Q молекул (XLVI), (XLVIII) и (L) расстояния между хромофорами — 6, 10 и 14 Å [59], а центры в подобной структуре (LII) удалены на 16 Å [60]. Донор и акцептор в соединениях с триптициновым мостиком (LXI), (LXII) и (LXIII) удалены друг от друга на 10, 10,5 и 11 Å, а расстояние между границей π -электронной системы порфирина и хинона $>6-7$ Å. Это существенно ослабляет прямое перекрывание электронных волновых функций [62]. Для триады (XCII) расстояния между центрами порфирина и хинона 10,5 Å, между диметиланилином и порфирином 10 Å, а между диметиланилином и хиноном — 25 Å [75]. Для «покрытого» порфирина (LXXXIV) расстояние между параллельными плоскостями хромофоров было найдено равным ~ 10 Å [70].

Однако для «покрытых» структур этот метод используется редко, поскольку он не позволяет точно определить расстояние между хромофорами. Это связано с тем, что в подобных системах не исключается возможность колебания фрагментов молекулы вдоль оси связывания и наличия различных конформационных форм. Для исследования внутримолекулярной ориентации хромофоров и пространственной организации таких модельных систем используется спектроскопия ПМР. Для «покрытых» P-Q соединений (LXVI)—(LXXI), (LXXII), (LXXV), (LXXX) и (LXXXI) в спектре ПМР характерны значительные сдвиги сигналов протонов хинонового кольца в область сильного поля (до 4 м. д. для (LXVI)—(LXXI) и (LXXV), до 2,8 м. д. для (LXXII) и до 2 м. д. для (LXXX) и (LXXXI)) по сравнению с несвязанными хинонами. Это обусловлено влиянием кольцевого тока порфирина [63, 66—69, 76, 77]. Сдвиги сигналов в P-Q соединениях с более длинной цепочкой (LXVII) и (LXXVa) по сравнению с аналогами с укороченной связью (LXVI) и (LXXVb) больше на 0,2—0,65 м. д. Этот эффект объясняется тем, что более длинная и гибкая цепочка позволяет ближе подходить хиноновой структуре к порфирину и подвергаться большему влиянию его π -электронной системы [67, 76, 77]. Такое предположение подтверждается объемно-пространственным моделированием [67] и результатами, полученными для других «покрытых» порфиринов [76, 78]. Подобные изменения в ПМР спектре характерны и для сигналов протонов метиленовой цепочки, расположенных над плоскостью порфиринового кольца. Влияние кольцевого тока на химические сдвиги этих протонов уменьшается по мере приближения к порфирину [67, 76]. Так, сигналы соответствующих протонов пропионовых остатков (LXVI) и (LXVII) расположены в обычной области, однако вследствие жесткости структуры все четыре протона пропионильной цепочки неэквивалентны, и их сигналы разрешаются в виде четырех сложных мультиплетов (по 2H), а не простой AA'BB' системы [63, 76].

Дальнейшие исследования конформационной гибкости связи в молекулах (LXVI) и (LXVII) привели к обнаружению линейной зависимости химических сдвигов протонов хинонов и ближайших метиленовых групп от температуры. При повышении температуры происходит смещение сигналов протонов хинона и его окружения в область слабого поля (константа смещения $4,5 \cdot 10^{-3}$ м. д./град. для хинонового протона и $5,1 \cdot 10^{-3}$ м. д./град. для ближайшей метиленовой группы в (LXVII)). Таким образом, расстояние между фрагментами молекулы увеличивается с повышением температуры и уменьшается при охлаждении [76].

Плоскости порфирина и хинона в «покрытых» P-Q соединениях (LXVI)—(LXXI), (LXXV), (LXXX) и (LXXXI) могут быть параллель-

ны или перпендикулярны друг другу либо занимать промежуточное положение (рис. 1). Необходимую конформацию фрагментов можно создавать в ходе направленного синтеза [66]. Так, при использовании различных замещенных хинонов были получены «покрытые» Р-Q структуры с перпендикулярной (LXXII), параллельной (LXXIII) и ортогональной (LXXIV) пространственной ориентациями донора и акцептора. С помощью рентгено-структурного анализа было определено молекулярное строение «сэндвичевого» порфирина (LXXX) [79]. В соединении (LXXX), обладающем S_4 -симметрией, два хиноновых кольца строго параллельны друг другу и плоскости порфирина, а центры всех трех фрагментов совпадают. Расстояние между плоскостями порфирина и хинонов составляет 3,42 Å. Для соединений (LXVI) и (LXVII) было показано, что действительная конформация является суперпозицией обеих предельных пространственных структур [76]. Из этого следует, что в свободных основаниях (LXVI) и (LXVII) практически отсутствует координация между донорной и акцепторной частями [77]. Магнелиевые комплексы (LXX) и (LXXI) в отсутствие внешних лигандов имеют структуру, в которой карбонильная группа хинона координирует с центральным ионом металла, приводя к пентакоординационному внутримолекулярному комплексу [76, 77]. При добавлении внешнего лиганда (пиридина

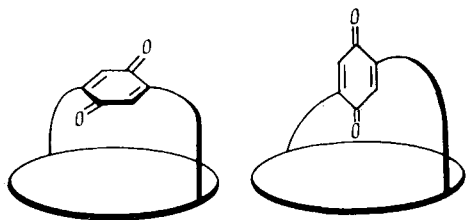


Рис. 1. Схематическое изображение двух крайних конформаций для Р и Q в «покрытых» порфиринах [76]

образуется гексакоординационный комплекс. Этот факт был подтвержден найденными значениями константы связывания. Координация лиганда со стерически незатрудненной стороны порфириновой плоскости приводит к заметным сдвигам в области сильного поля сигналов протонов хинонового кольца на 0,6 м. д. для (LXX) и на 0,3 м. д. для (LXXI) и сигналов протонов самого лиганда.

В противоположность магнелиевым комплексам, цинковые в присутствии лиганда имеют очень схожую геометрию со свободными основаниями (LXVI) и (LXVII), что обусловливается пентакоординационным ограничением самого цинка, и вероятность внутримолекулярного связывания значительно уменьшается [77].

Определение взаимной ориентации фрагментов для линейных Р-Q соединений с гибкой связью связано с большими трудностями ввиду их конформационной лабильности. Усредненные по времени конформации триад (LXXXVIa—e) и (LXXXVIIb) в растворе были определены в [73] из данных ПМР спектров путем конформационного анализа с помощью ЭВМ. При этом было установлено, что во всех случаях триады имеют линейную структуру, а хиноновые кольца располагаются под углом 90° к ковалентной связи. Пространственная организация каждой из этих молекул отличается друг от друга ориентацией хиноновой и каротиноидной частей относительно плоскости порфирина, зависящей от длины полиметиленовой цепи ($n=0 \div 4$, $m=0 \div 1$). Для ряда других линейных Р-Q соединений при помощи ПМР спектроскопии были сделаны только предположительные выводы об относительном взаимном расположении хинонового и порфиринового фрагментов. В зависимости от длины связи и ее местоположения в порфириновом кольце существует два возможных варианта пространственной структуры: 1) молекула имеет линейную форму, в которой хромофоры удалены друг от друга и 2) молекула характеризуется складчатой конфигурацией, в которой хиноновая часть находится над плоскостью порфиринового кольца. Однако во втором случае также невозможно определить точное расположение акцептора над плоскостью донора. Так, в структурах (Ia—v) [29], (IIa—v) [31], (XXXIII) [53], (XCa, б) [74], кольцевой ток порфирина не оказывает значительного влияния на химические сдвиги протонов хиноновой час-

ти. Этот факт предполагает линейную конформацию молекулы. Для соединений (V) [33], (VIa, б), (XCIa, б) [36], (VIIIa—д) [38], (X)—(XVб) [39, 42], (XXIIIa)—(XXXa, б) [44, 45] были обнаружены сдвиги сигналов протонов хинонового кольца и его ближайших заместителей в область сильного поля. Это свидетельствует о складчатой структуре молекулы P-Q. Для более жесткой структуры (V) сдвиги составляют 0,1 м. д. для H(1), 2,0 м. д. для H(2) и 3,0 м. д. для H(3). Это предполагает максимальную близость к порфирину водорода H(3) и наибольшую удаленность H(1). У моделей (VIIIa—д) максимальные сдвиги имеет соединение (VIIIб), в котором отсутствует заместитель в положении 3 нафтохиноновой части. С помощью объемно-пространственного моделирования было показано, что хинон в структуре (VIIIб) может легко вращаться вокруг C—O-связи и принимать положение, в котором порфириновая и хиноновая плоскости параллельны. При этом π — π -электронное взаимодействие между фрагментами молекулы максимально. Для производных (VIIIв—д) вращение затруднено и оптимальной является ортогональная конформация, в которой влияние кольцевого тока порфирина на хинон ослаблено.

В цинковых комплексах (XIVa—в) сигналы хиноновых протонов сдвинуты сильнее ($\Delta\delta$ 0,42—0,89 м. д., в зависимости от длины связи), чем в свободных основаниях (Xa—в) ($\Delta\delta$ 0,24—0,34 м. д.). Это, возможно, связано с дополнительной координацией хинона с ионом металла. Для дихинонового производного (XVб) эти значения меньше ($\Delta\delta$ 0,17 м. д.) из-за влияния второго хинона, который, по-видимому, препятствует локализации бензохинона над порфириновым кольцом. Подобные изменения были обнаружены и для цинковых комплексов (VIб) и (XCIб). Добавление пиридина к раствору триады (XCIб) вызывало образование пентакоординационного комплекса с внешним лигандом с одновременным разрушением взаимодействия между атомом цинка и карбонильной группой хинона. При этом сигналы протонов хиноновой части сдвигались до уровня свободного основания (XCIa). В P-Q соединениях природного типа (XXIIIa)—(XXVIa, б) $\Delta\delta$ составляет 0,23—0,47 м. д. для нафтохинонсодержащих (XXIIIa), (XXIVa, б). Величина сдвига синглетов метильных протонов хиноновых остатков (XXIIIa)—(XXVIa, б) — 0,27—1,43 м. д. Таким образом, в P-Q соединениях с гибкой связью конформация молекул может быть оценена по сдвигам сигналов протонов хиноновых остатков и ближайших заместителей.

Как отмечалось выше, информация о взаимном расположении фрагментов молекулы P-Q представляет большой интерес для понимания механизмов разделения зарядов в этих системах.

На основании данных о структурных особенностях модельных систем можно рассматривать их фотохимические свойства.

VI. ФОТОХИМИЯ ПОРФИРИН-ХИНОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди вопросов, возникающих при изучении фотохимии порфирино-хиноновых соединений наиболее важными представляются следующие: 1) какие структурные особенности мостиковой цепочки определяют эффективность транспорта электрона; 2) каким образом должен быть устроен мостик, чтобы прямой процесс переноса электрона от *P на Q был быстрым, а обратный — медленным; 3) каким образом эффективность разделения зарядов зависит от окислительно-восстановительных свойств P и Q. Решение этих проблем фотохимии P-Q-соединений представляет интерес для ответа на главный вопрос — какие особенности организации фотосинтетического аппарата фотосинтезирующих организмов обеспечивают высокую эффективность разделения зарядов?

К настоящему времени достигнуты значительные успехи в выяснении фотохимических свойств P-Q соединений. Можно выделить три основных направления исследования фотохимии структур, различающихся особенностями внутримолекулярных процессов транспорта электрона: 1) фотохимия P-Q соединений с гибкой связью; 2) фотохимия P-Q мо-

лекул с жестким мостиком и 3) фотохимия триадных систем, содержащих порфирин, ковалентно связанный с хиноном и донором электронов. В этой последовательности шло развитие фотохимических исследований Р-Q соединений с момента их появления. Переход от систем с гибкой связью к Р-Q соединениям с жестким мостиком позволил более детально исследовать динамику разделения зарядов между порфирином и хиноном без осложняющего влияния конформационных движений, проявляющихся при изучении систем с гибкой связью. Ковалентно связанные триады явились следующим шагом на пути более адекватного моделирования реакционных центров фотосинтезирующих организмов. В этих системах удастся достичь достаточно больших величин времени жизни разделенных светом зарядов. Рассмотрим, следуя логике развития исследований Р-Q соединений, вначале фотохимические процессы в системах с гибкой связью.

1. Порфирин-хиноновые соединения с гибкой связью

В первых же работах по синтезу Р-Q соединений были предприняты попытки изучения их фотохимических свойств. Так, в [28, 29] для соединений (Ia—v) отмечалось значительное тушение флуоресценции порфиринового фрагмента хиноном в диоксане и петролейном эфире. В петролейном эфире эффективность тушения оказалась выше, чем в диоксане. Данных о механизме тушения флуоресценции в этих работах получено не было.

Предположение о том, что тушение флуоресценции порфирина хиноном в Р-Q обусловлено внутримолекулярным переносом электрона, было впервые высказано в работах [33, 56]. Поскольку в этих работах были использованы низкие концентрации Р-Q соединений, был сделан вывод о внутримолекулярном механизме тушения флуоресценции порфиринового фрагмента. Однако данных, позволяющих исключить альтернативное объяснение тушения флуоресценции, связанного с внутримолекулярным переносом энергии, в [33, 56] также получено не было.

В работе [56] обнаружено, что полоса Соре в соединении (XXXVIII) значительно шире, чем в свободном порфирине. По мнению авторов это свидетельствует об образовании в Р-Q внутримолекулярного состояния с переносом заряда. Отмечается полное тушение флуоресценции порфиринового фрагмента Р-Q (квантовый выход флуоресценции $\Phi < 10^{-3}$). Результаты экспериментов объяснены высокой эффективностью переноса электрона от синглетновозбужденного порфиринового фрагмента на хинон.

В дальнейшем гипотеза о переносе электрона, как причине тушения флуоресценции Р-Q соединений, неоднократно использовалась для объяснения неэкспоненциального характера затухания флуоресценции и зависимости эффективности тушения флуоресценции от длины мостика, соединяющего Р и Q, наличия металла в Р-Q, природы растворителя [39, 80, 81].

В принципе возможны четыре механизма тушения флуоресценции донора (D) акцептором (A): 1) перенос энергии от *D на A; 2) смешивание электронных состояний D и A, приводящее к увеличению безызлучательного перехода *D в основное состояние; 3) спин-орбитальное связывание $^1(\pi, \pi^*)$, $^3(\pi, \pi^*)$ - и S_0 -состояний донора благодаря присоединению акцептора и 4) перенос электрона от *D на A.

Рассмотрим каждый из этих механизмов тушения в случае ковалентно связанного Р-Q соединения. Перенос энергии от порфирина в состоянии S_1 ($E_{S_1} \approx 1,8$ эВ) на хинон маловероятен, ввиду того, что низшее возбужденное состояние хинона лежит достаточно высоко (2,6 эВ для бензохинона в растворе [82]). Такое различие энергий представляется достаточным и для того, чтобы исключить предположение о смешивании электронных состояний Р и Q. Спин-орбитальное связывание состояний также представляется маловероятным, поскольку эффективность тушения флуоресценции порфиринов хинонами определяется в основном окислительно-восстановительными свойствами порфиринов и хинонов

[83, 84], а не способностью к спин-орбитальному связыванию [85]. В этой связи предположение о том, что перенос электрона от P^+ на Q обуславливает значительное снижение эффективности люминесценции порфирина в P - Q представляется разумным. Как показывают измерения редокс-потенциалов P - Q соединений, энергии синглетного возбуждения порфирина в ряде случаев действительно оказывается достаточным для образования пары P^+-Q^- [86].

Первой работой, в которой прямыми экспериментами продемонстрировано образование ион-радикальной пары при облучении P - Q соединений была работа [87]. Аналогично [28, 29] в этой работе найдено, что для соединения (Iб) в метаноле при комнатной температуре наблюдается значительно меньшая интенсивность флуоресценции ($\sim 10\%$), чем для порфирина, не содержащего хинонового остатка. При низких температурах в стеклообразном метаноле удается наблюдать сигнал ЭПР продуктов фотоллиза. Сопоставление полученного спектра ЭПР с индивидуальными ЭПР спектрами P^+ и Q^- позволило авторам [87] интерпретировать индуцированный светом сигнал ЭПР, как суперпозицию ЭПР спектров P^+ и Q^- . Эффективность образования ион-радикалов для P - Q соединения во много раз превышала эффективность генерации P^+ и Q^- в гомогенном растворе порфирина и хинона с такой же концентрацией не связанных между собой реагентов, что и P - Q . Позднее образование сигналов ЭПР при облучении соединений (Iа—в) и их цинковых аналогов было показано и в [80].

При $T=160$ К вслед за образованием ион-радикальной пары P^+-Q^- наблюдается внутримолекулярная рекомбинация зарядов, кинетика которой при низких температурах описывается линейной зависимостью количества пар P^+-Q^- от логарифма времени наблюдения (рис. 2) [87]. Аналогичная зависимость наблюдалась ранее для низкотемпературной рекомбинации зарядов в реакционных центрах фотосистемы I субхлоропластов [88]. На основании того, что эффективность рекомбинации P^+-Q^- сильно зависит от температуры, логарифмический характер рекомбинации зарядов в соединении (I) авторы [87] объясняют различием энергий активации рекомбинации для разных пар P^+-Q^- . Причина этого различия может заключаться в наличии нескольких конформаций углеродной цепочки, связывающей порфирин и хинон. Однако, как отмечалось в [88], возможны и другие причины логарифмического характера кинетики рекомбинации зарядов в структурах, аналогичных P - Q . Это может быть различие расстояний переноса электрона от Q^- на P^+ (если перенос электрона идет не по мостику, а непосредственно от Q^- на P^+), различие взаимных ориентаций P^+ и Q^- или различие какого-либо другого параметра, от которого эффективность рекомбинации зарядов зависит экспоненциальным образом.

При комнатной температуре квантовый выход разделения зарядов в соединении (Iб) достигает 0,5%. Добавление перхлората тетрабутиламмония снижает скорость рекомбинации зарядов в P^+-Q^- [80]. Обнаруженная в работе [80] зависимость эффективности тушения флуоресценции от полярности растворителя (рост эффективности с ростом полярности) естественным образом объясняется в рамках современных моделей переноса электрона в конденсированной фазе зависимостью энергетики разделения зарядов от параметров среды.

В дальнейшем методом ЭПР было обнаружено индуцированное светом разделение зарядов в модельных системах (IIIа—в). Большая стабильность диамидного мостика к гидролизу позволила авторам [89] провести оптические, ЭПР и люминесцентные исследования разделения зарядов в P - Q . Было обнаружено, что в спектрах ЭПР облученных светом стеклообразных растворов P - Q проявляются спин-обменные и диполь-дипольные внутримолекулярные взаимодействия ион-радикалов P^+ и Q^- . Величина диполь-дипольного взаимодействия ($D \sim 2,0$ мТ) позволила оценить среднее расстояние между неспаренными электрона-

ми P^+ и $Q^{\cdot-}$, для соединения (IIIa) — 10—12 Å. Молекулярные модели показывают, что такое расстояние соответствует конформации P-Q, в которой хинон взаимодействует с ближайшим фенильным остатком.

Квантовый выход образования ион-радикальной пары $P^{\cdot+} Q^{\cdot-}$, измеренный методом ЭПР, зависит от температуры и сильно возрастает при понижении температуры на ~20 К ниже температуры плавления растворителя до величины $\Phi \approx 0,02$. При дальнейшем понижении температуры Φ падает. Предполагается, что квантовый выход разделения зарядов в P-Q определяется микровязкостью растворителя. При этом рост температуры замороженной матрицы увеличивает подвижность фрагментов

P-Q друг относительно друга, способствуя тем самым достижению благоприятных для переноса электрона конформаций. В области температуры плавления растворителя становится эффективной рекомбинация зарядов и, достигнув максимума, квантовый выход разделения зарядов вновь снижается.

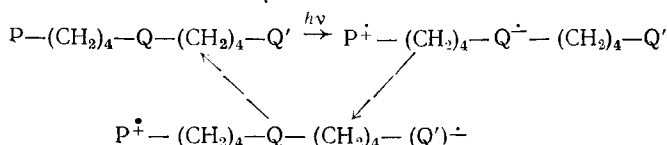
Существование различных конформаций соединений (III a—v) установлено в [90]. Наиболее эффективное тушение флуоресценции наблюдалось для производного (IIIб). Эти данные согласуются с результатами исследований ЭПР [89].

Разделение зарядов при импульсном облучении светом

производного (IV) описано в [32]. Найдена зависимость эффективности переноса электрона от порфирина к хинону от коэффициента преломления растворителя (n): с ростом n величина k_e возрастала от $1,4 \cdot 10^7$ с⁻¹ при $n=1,352$ (диэтиловый эфир) до $7,7 \cdot 10^8$ с⁻¹ при $n=1,633$ (1-хлорнафталин). Результаты работы свидетельствуют о том, что в P-Q соединениях растворитель может оказывать значительное влияние на энергетику процесса даже при незначительной длине мостика, соединяющего P и Q.

Зависимость скорости переноса электрона от электроновозбужденного порфиринового фрагмента на Q и скорости обратного процесса от длины мостика для производных (Ха—в) описана в [39, 42, 43]. Установлено, что величина, обратная времени затухания флуоресценции P-Q, равна 10^9 с⁻¹, 10^{10} с⁻¹ и 10^{11} с⁻¹ для $n=6$, 4 и 2 соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и для эффективности обратного переноса электрона от $Q^{\cdot-}$ на P^+ . Резкая зависимость скорости прямого и обратного переноса электрона от длины мостика, соединяющего P и Q, свидетельствует о том, что перенос электрона осуществляется по туннельному механизму [43].

В работах [42, 43] исследован двухступенчатый перенос электрона от порфирина на трихлорбензохинон в молекуле (XV) ($P-(CH_2)_4-Q-(CH_2)_4-Q'$). Разделение зарядов осуществляется с участием промежуточного состояния $P^{\cdot+}-(CH_2)_4-Q^{\cdot-}-(CH_2)_4-Q'$:



Двухступенчатый механизм переноса электрона обеспечивает быстрое

($\tau < 10^{-11}$ с) разделение зарядов. Это время значительно меньше времени одноступенчатого разделения зарядов в молекуле (Xв) с более коротким мостиком ($\tau > 5 \cdot 10^{-10}$ с). Большая длина мостика в молекуле (XV) обеспечивает сравнительно долгое время жизни рекомбинации зарядов $\tau = (3 \div 4) \cdot 10^{-10}$ с. Данные работ [42, 43] подтверждают результаты [91, 107] о том, что многоступенчатый перенос электрона вдоль градиента редокс-потенциала акцепторных групп обеспечивает более высокую эффективность разделения зарядов, чем одноступенчатый процесс.

2. Порфирин-хиноновые соединения с жестким мостиком

Значительная конформационная подвижность Р-Q соединений с гибкой связью препятствует выяснению детального механизма внутримолекулярного переноса электрона. Одним из способов решения этой проблемы явился синтез «покрытых» Р-Q структур.

Так, параллельное друг другу расположение фрагментов в соединении (LXXXIV) обеспечило значительный (более 30%) квантовый выход $P^+ \cdot Q^-$ для его Zn-комплекса [92]. Для безметалльного производного (LXXXIV) внутримолекулярный перенос электрона не наблюдался. Появление дополнительного канала тушения люминесценции привело к снижению квантового выхода и двухкомпонентному характеру кривой затухания флуоресценции Р-Q. Величины констант скорости переноса электрона, оцененные из двухэкспоненциальной кривой равны $k_1 = 3 \cdot 10^8$ с⁻¹ и $k_2 = 1,5 \cdot 10^3$ с⁻¹. Перенос электрона на хинон наблюдается и при участии триплетно-возбужденного состояния порфиринового фрагмента.

В работе [79] изучено дихиноновое соединение (LXXX). Небольшое расстояние между плоскостями порфирина и хинона является, по-видимому, причиной практически полного отсутствия люминесценции производного (LXXX) по сравнению с нехиноидным аналогом этого соединения. Аналогичный эффект наблюдается и для монохинонового аналога (LXXX) [69]. Тушение флуоресценции молекул (LXXX) и (LXXXI) объясняется переносом электрона от синглетно возбужденного порфиринового фрагмента на хинон.

Большие возможности для выяснения факторов, определяющих эффективность фотопереноса электрона в Р-Q системах, представляют также соединения линейной структуры с жестким мостиком (XLVI) — (LII), (LXI) — (LXIII) [59, 60, 62, 93]. Для этих соединений характерно отсутствие в спектрах поглощения каких-либо проявлений взаимодействий порфиринового и хинонового фрагментов, типичных для систем с гибким мостиком. Жесткая структура препятствует возникновению взаимодействий фрагментов в основном состоянии. Другой особенностью систем с жестким мостиком является моноэкспоненциальный характер кривой затухания флуоресценции, свидетельствующий о существовании лишь одной конформации Р-Q, в которой происходит эффективный перенос электрона.

Для соединений (LXI) — (LXIII) обнаружено, что квантовый выход флуоресценции порфиринового фрагмента Р-Q ниже, чем для индивидуального порфирина [62]. При этом обнаружена корреляция между величиной изменения свободной энергии реакции переноса электрона от донора на акцептор ($-\Delta G^0$) и эффективностью тушения (таблица). Величина $-\Delta G^0$ рассчитывалась по формуле:

$$-\Delta G^0 = E(S_1) - E(P/P^+) + E(Q/Q^-),$$

где $E(S_1)$ — энергия возбуждения синглетного состояния S_1 порфиринового фрагмента, $E(P/P^+)$ — окислительный потенциал порфирина, $E(Q/Q^-)$ — восстановительный потенциал хинона.

Аналогичная корреляция найдена для двух других растворителей: толуола и бутиронитрила. Рост величины $-\Delta G^0$ при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя приводил к увеличению эффективности тушения люминесценции. Такой характер зависимости квантового выхода люминесценции от величины изменения свободной энергии

Величины изменения свободной энергии — ΔG^0 реакции переноса электрона от Р на Q и квантового выхода флуоресценции (Φ) для Р-Q соединений в CH_2Cl_2 [62]

Соединение	Φ	$-\Delta G^0$, эВ
Тетрафенилпорфирин (ТФП)	0,14	—
(LXIIIa)	0,119	0,02
(LXIIa)	0,001	0,29
(LXIa)	$<0,001$	0,47
Zn-комплекс ТФП	0,023	—
(LXIIIб)	0,002	0,43
(LXIIб)	$<0,001$	0,70
(LXIб)	$<0,001$	0,88

свидетельствует о том, что тушение люминесценции обусловлено переносом электрона от $^*\text{P}$ на Q [91, 94—97]. В пользу такого предположения свидетельствуют и данные пикосекундной абсорбционной спектроскопии. Авторам [62] удалось зарегистрировать в спектре поглощения облученного импульсом света раствора цинкового комплекса (LXIIб) в толуоле характерные полосы поглощения P^+ и Q^- . Время внутримолекулярной рекомбинации зарядов $\text{P}^+-\text{Q}^- \rightarrow \text{P-Q}$ в этом соединении составляет $3,7 \cdot 10^{-10}$ с.

Для этого процесса величина константы скорости переноса электрона снижается с ростом величины $-\Delta G^0$ [93]. Этот факт также находит объяснение в рамках современных теорий переноса электрона. Действительно, величины $-\Delta G^0$ для рекомбинации зарядов в молекулах (LXI)—(LXIII), исследованных в [93], превышают 1 эВ. Снижение величины k_e с ростом $-\Delta G^0$ обусловлено, по-видимому, тем, что величина $-\Delta G^0$ превышает энергию реорганизации (λ — параметр, определяющий наряду с $-\Delta G^0$ ядерный сомножитель k_n в выражении для константы скорости переноса электрона).

$$k_n = \exp \left(- \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda RT} \right) \quad (1)$$

Как видно из (1), рост $-\Delta G^0$ приводит при этом к снижению ядерного сомножителя, а следовательно, и константы скорости переноса электрона.

Отметим, что в отличие от рассмотренных выше «покрытых» Р-Q соединений, наблюдаемый в работе [62] эффективный перенос электрона между фрагментами Р и Q осуществляется на значительное расстояние в конформации, затрудняющей перекрывание π -орбиталей реагентов.

Для модельных систем (XLVI)—(LII) обнаружена зависимость эффективности переноса с $^*\text{P}$ на Q от диэлектрической проницаемости и коэффициента преломления используемого растворителя [59, 60]. Константа скорости переноса электрона достигает максимального значения при промежуточной (а не максимальной) полярности растворителя и меняется от $k_e = 3,3 \cdot 10^7$ с $^{-1}$ в пропионитриле ($\epsilon = 27,2$, $n = 1,3659$) до $k_e = 1,6 \cdot 10^6$ с $^{-1}$ в 2-метилтетрагидрофуране (МТГФ) ($\epsilon = 7,6$, $n = 1,4060$) и практически до нуля в дибутиловом эфире ($\epsilon = 3,04$, $n = 1,3992$) и ацетонитриле ($\epsilon = 37,5$, $n = 1,3441$). Такая зависимость связана с тем, что энергия сольватации состояния P^+-Q^- , определяющая энергетику процесса разделения зарядов, зависит как от величины диэлектрической проницаемости растворителя, так и (в большей степени) от коэффициента преломления среды [98]. Для растворителей, близких друг к другу по своему строению, удается получить количественное соответствие между величинами k_e , ϵ и n [60].

В работе [99] с целью количественного определения параметров туннелирования были изучены Р-Q соединения (XLVIII) и (L). Константа скорости переноса электрона от $^*\text{P}$ на Q оценивалась уменьшением времени затухания люминесценции. Типичные кривые затухания флуоресценции Р-Q представлены на рис. 3. Видно, что переход от структуры

(LI) к соединению (XLIX) приводит к резкому снижению времени затухания флуоресценции. Величина k_e при этом возрастала от $k_e^2 \leq 10^7 \text{ с}^{-1}$ до $k_e^1 = 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Используя для производного (LI) максимальную величину k_e , из экспоненциальной зависимости k_e от расстояния R между донором и акцептором $k_e = v_e \exp(-2R/a_e)$ [97], нетрудно получить: $a_e \leq 1,4 \text{ \AA}$ и $v_e \geq 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Если вместо межцентрового расстояния использовать наименьшее расстояние между Р и Q, то для v_e можно сделать следующую оценку $v_e \geq 10^{10} \text{ с}^{-1}$.

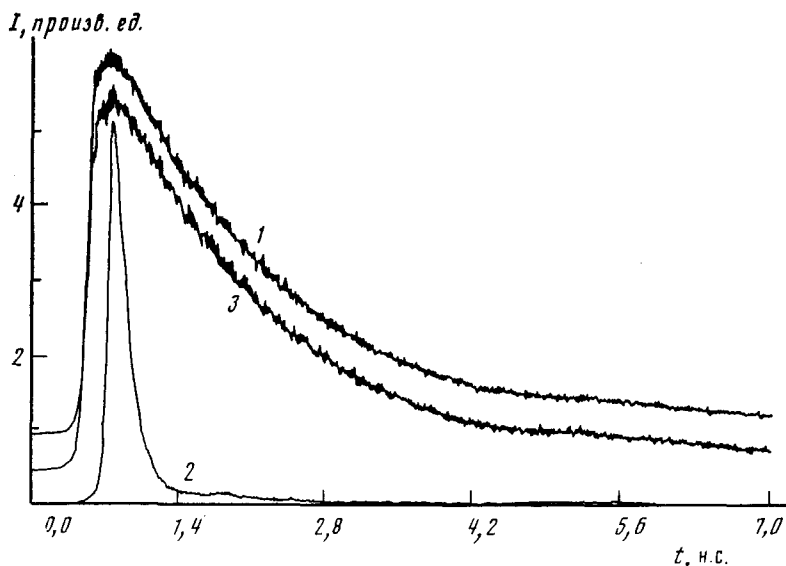


Рис. 3. Кривые затухания флуоресценции соединений (XLIX) (1), (LI) (2) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметил-5-фенилпорфирина (3); $T = 298 \text{ K}$, I — интенсивность, [99]

При $T = 77 \text{ K}$ в стеклообразном МТГФ кинетика затухания флуоресценции соединения (XLIX) имеет неэкспоненциальный характер. Этот эффект обусловлен существованием в замороженном растворе нескольких вращательных конформаций молекулы. Моноэкспоненциальный характер кривой затухания при 298 K свидетельствует о том, что при этой температуре скорость вращения превышает k_e . Время затухания основной компоненты кинетической кривой $\tau = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ практически совпадает с величиной τ при 298 K . Таким образом, скорость переноса электрона от *Р на Q в структуре (XLIX) практически не зависит от температуры.

3. Модельные системы строгой пространственной ориентации, не содержащие ковалентной связи между порфирином и хиноном

Наряду с ковалентным связыванием порфирина и хинона, фиксированное расстояние между Р и Q можно обеспечить, в принципе, и рядом других способов. Так, в работе [100] описан синтез порфирина ковалентно связанного с β -циклодекстрином (РС). В растворе, содержащем акцепторные добавки, циклодекстрин координирует молекулы акцептора внутри себя. При облучении светом $\lambda > 550 \text{ нм}$ стеклообразного раствора РС с добавками бензохинона при 77 K наблюдаются парамагнитные продукты разделения зарядов, количество которых в 3—4 раза превышает контроль (раствор Р+Q). Эффективность разделения зарядов зависит от окислительно-восстановительного потенциала акцептора электронов. При величине ОВП ниже $-0,3 \text{ эВ}$ относительно нормально-водородного электрода обнаружено резкое падение, более, чем на порядок при изменении ОВП от $-0,3 \text{ эВ}$ к $-0,6 \text{ эВ}$, интенсивности сигнала ЭПР продуктов разделения зарядов. Такое падение эффективности раз-

деления зарядов обусловлено, согласно [100], быстрой обратной рекомбинацией зарядов.

Еще одним интересным примером структуры, позволяющей исследовать перенос электрона между порфирином и хиноном, находящимся на фиксированном расстоянии друг от друга, являются планарные молекулярные ансамбли, полученные методом Ленгмюра — Блоджет [101—103]. Планарные молекулярные ансамбли представляют собой многослойные структуры, в которых слой акцептора отделен от донорного слоя, как правило, монослоем из молекул насыщенных жирных кислот. Толщина монослоя, а значит и расстояние от донора до акцептора может варьироваться путем увеличения числа $-\text{CH}_2$ -фрагментов в молекуле кислоты.

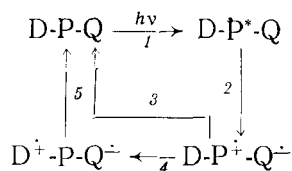
В работах [104, 105] исследован фотоперенос электрона хлорофилла на хинон в многослойной структуре, в которой на слой молекул хлорофилла *a* нанесен слой хлоранила, броманила или *N,N*-дистеароил-1,4-диаминоантрахинона. Организация структуры была такова, что фитольные фрагменты молекул хлорофилла обращены в сторону слоя молекул хинона. Таким образом, изолирующим слоем был слой, состоящий из фитольных фрагментов молекул хлорофилла. Обнаружено, что облучение светом такой структуры приводит к переносу электрона от хлорофилла на хинон и образованию соответствующих ион-радикалов. Разделение зарядов осуществлялось по двухквантовому механизму. Причиной неэффективности одноквантового канала реакции являются, по-видимому, малое время жизни возбужденного состояния хлорофилла *a* и значительное расстояние между донорным фрагментом молекулы хлорофилла и хиноном. После выключения света наблюдалась рекомбинация зарядов, время которой ($\tau_{1/2}$) составляло $6 \cdot 10^{-4}$ с и практически не зависело от температуры в интервале 100—300 К.

Введение в систему убихинона, пластохинона или сквалена — молекул с ненасыщенной цепью, приводило к десятикратному увеличению эффективности разделения зарядов при равной интенсивности света. Перенос электрона становился одноквантовым и осуществлялся с участием первого триплетновозбужденного состояния хлорофилла *a*. Обнаруженный эффект был объяснен изменением формы барьера для туннелирования электрона, обусловленным внедрением в изолирующий слой молекул или фрагментов молекул с полиизопреновой цепью. Использование в контрольных экспериментах молекул с насыщенной цепью не приводило к ускорению процесса фотопереноса электрона. Результаты работ [104, 105] показывают плодотворность использования планарных молекулярных ансамблей для изучения механизмов туннелирования электрона в порфирин-хиноновых системах. Однако неоднозначность трактовки результатов экспериментов с молекулярными слоями, обусловленная нежестким характером связи реагирующих частиц между собой, делает ковалентно связанные P-Q соединения более предпочтительным объектом для моделирования фотосинтеза и исследования механизмов фотопереноса электрона от порфирина на хинон.

4. Ковалентно связанные триады

Как уже отмечалось выше, следующим шагом в моделировании процесса разделения зарядов при фотосинтезе явилось исследование трифункциональных молекул (D-P-Q), содержащих порфирин, хинон и донорный фрагмент [72, 73, 75, 106].

По аналогии с фотосинтезом можно было ожидать, что в трифункциональных соединениях за счет двухступенчатого механизма разделения зарядов удастся достичь значительного увеличения времени жизни разделенных зарядов по сравнению с бифункциональными P-Q молекулами. Так, возбуждение триад (LXXXVI) импульсом света приводит к быстрому (менее, чем за 10^{-10} с) образованию $\text{D}^+ \text{-P-Q}^-$ [72, 73, 106]:



Разделение зарядов осуществляется путем переноса электрона от синглетновозбужденного порфирина на хинон с образованием $\text{D-P}^+\text{-Q}^-$ (реакция (2)). Образование $\text{D}^+\text{-P-Q}^-$ (реакция (4)) конкурирует с процессом рекомбинации зарядов (реакция (3)). Квантовый выход генерации $\text{D}^+\text{-P-Q}^-$ достигает 0,25. При этом запасается энергия, равная 1 эВ. Время рекомбинации зарядов в $\text{D}^+\text{-P-Q}^-$ (реакция (5)) составляет несколько микросекунд. Эта величина в 10^6 раз превышает время рекомбинации зарядов по сравнению с аналогом, не содержащим донорный фрагмент.

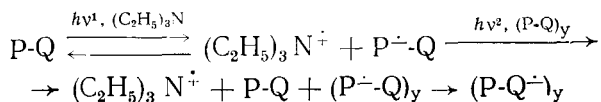
Как и в рассматриваемой выше ковалентно связанной триаде, образование $\text{D}^+\text{-P-Q}^-$ в соединении (XСII) осуществлялось за время $< 10^{-10}$ с [75]. Однако квантовый выход разделения зарядов и запасаемая энергия были выше $\Phi = 0,7$, $\Delta G = 1,4$ эВ. Время рекомбинации зарядов (реакция (5)) составляло $2,45 \cdot 10^{-6}$ с.

Таким образом, двухступенчатый механизм переноса электрона от донора на акцептор обеспечивает быстрое разделение зарядов и позволяет достичь значительных величин квантового выхода и времени жизни разделенных зарядов. Результаты работ [72, 73, 75, 106] служат доводом в пользу теоретических моделей транспорта электронов при фотосинтезе [91, 107], согласно которым именно ступенчатый характер процесса обеспечивает большую эффективность разделения зарядов в реакционных центрах фотосинтеза.

VII. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СТАДИИ ПЕРВИЧНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ ПРИ ФОТОСИНТЕЗЕ С ПОМОЩЬЮ ПОРФИРИН-ХИНОНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Простая система для моделирования заключительной стадии первичного разделения зарядов предложена и изучена в работах [108, 109]. В этой работе исследованы фото- и темновые реакции переноса электрона в замороженных стеклообразных матрицах растворов ковалентно связанных Р-Q соединений (XXIII) — (XXVI) в электронодонорном растворителе. Растворителем служил триэтиламин. Наличие мостикового гетероатома служило дополнительным рычагом управления эффективностью процессов внутримолекулярного переноса электрона. Обнаружено, что облучение светом при 77 К растворов Р-Q в области длинноволновых полос поглощения Р приводит к образованию ион-радикалов $\text{P}^{\dot{-}}$ и $\text{Q}^{\dot{-}}$, регистрируемых по их характерным спектрам ЭПР. На рис. 4 в качестве примера приведены экспериментальные спектры ЭПР облученных светом растворов соединения (XXIIIa) (рис. 4, а), спектры ЭПР индивидуальных анион-радикалов $\text{P}^{\dot{-}}$ и $\text{Q}^{\dot{-}}$ (рис. 4, б) и спектр ЭПР, представляющий суперпозицию сигналов $\text{P}^{\dot{-}}$ и $\text{Q}^{\dot{-}}$ (рис. 4, в). Анион-радикалы $\text{P}^{\dot{-}}$ и $\text{Q}^{\dot{-}}$ генерировались облучением светом при 77 К пигмента в триэтиламине ($\text{P}^{\dot{-}}$) или путем восстановления на натриевом зеркале ($\text{Q}^{\dot{-}}$). Из рис. 4 видно, что расчетный спектр ЭПР хорошо описывает экспериментально наблюдаемый сигнал облученного светом раствора.

Проведенный в работе анализ возможных механизмов образования анион-радикалов $\text{P}^{\dot{-}}$ и $\text{Q}^{\dot{-}}$ показал, что образование этих частиц осуществляется по следующей схеме:



При поглощении первого кванта света происходит восстановление $P\cdot\dot{Q}$ ближайшей молекулой растворителя $[(C_2H_5)_3N]$. Образующиеся анион-радикалы $P\cdot\dot{Q}$ термодинамически не стабильны и, наряду с рекомбинацией зарядов, возможен переход электрона от $P\cdot\dot{Q}$ на Q . При поглощении анион-радикалом $P\cdot\dot{Q}$ второго кванта света происходит перенос электрона на удаленные частицы $(P-Q)_y$. Электрон локализуется при этом вначале на порфириновом фрагменте молекулы $P\cdot\dot{Q}$. Вслед за этим происходит темновой внутримолекулярный перенос электрона от порфиринового фрагмента молекулы на хиноновый фрагмент. Кинетика этого

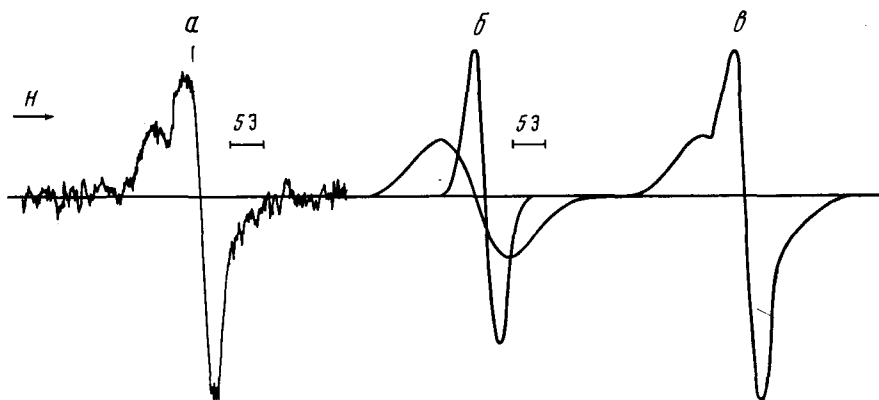


Рис. 4. а — Спектр ЭПР, облученного светом лампы ДКСШ 1000 (светофильтр КС 10) стеклообразного раствора соединения (XXIIIa) (10^{-3} М) в триэтиламин; время облучения 600 с; мощность светового потока $2 \cdot 10^{-3}$ Вт/см²; $T=77$ К; вертикальная черта указывает положение линии ЭПР поликристаллического α, α' -дифенил- β -пикрилгидразила [108, 109]; б — спектры ЭПР анион-радикалов $P\cdot\dot{Q}$, полученного фотовосстановлением в триэтиламин и $Q\cdot\dot{Q}$, полученного восстановлением на Na-зеркале; в — расчетный спектр ЭПР, представляющий суперпозицию спектров ЭПР анион-радикалов $P\cdot\dot{Q}$ и $Q\cdot\dot{Q}$; соотношение количеств $P\cdot\dot{Q}:Q\cdot\dot{Q} = 3:1$

процесса для соединения (XXIIIa) представлена на рис. 5. Видно, что внутримолекулярный перенос электрона $P\cdot\dot{Q} \rightarrow P\cdot\dot{Q}$ описывается близкой к линейной зависимостью концентрации частиц $P\cdot\dot{Q}$ от логарифма времени наблюдения. Это свидетельствует о различии для разных молекул $P\cdot\dot{Q}$ вероятностей переноса электрона от $P\cdot\dot{Q}$ на Q . Причины такого различия пока не ясны. Это может быть, например, несовпадение в замороженном растворе конформаций $P\cdot\dot{Q}$, приводящее к различию расстояний переноса электрона и (или) к разным взаимным ориентациям фрагментов молекул друг относительно друга.

Использование хиноновых фрагментов $P\cdot\dot{Q}$, различающихся электронодонорными свойствами и вариация гетероатома в мостике, соединяющем P и Q , позволяет управлять эффективностью внутримолекулярного переноса электрона от $P\cdot\dot{Q}$ на Q . Найдено, что увеличение ОВП хинонового фрагмента $P\cdot\dot{Q}$ приводит к снижению эффективности восстановления Q . Этот результат можно объяснить, если предположить, что в исследованных системах энергия реорганизации меньше величины $-\Delta G^0$ процесса [97] (см. также формулу (1)).

Результаты работ [108, 109] показывают принципиальную возможность использования растворов $P\cdot\dot{Q}$ соединений в электронодонорных растворителях для моделирования одной из «элементарных» стадий процесса разделения зарядов при фотосинтезе — стадии переноса электрона от феофитина на первичный акцептор. Как известно, при фотосинтезе перенос электрона от электроновозбужденного фотосенсибилизатора на первичный акцептор осуществляется не непосредственно, а с участием промежуточных акцепторов, одним из которых является феофитин [110].

Сформулируем кратко основные результаты экспериментальных работ по изучению внутримолекулярного фотопереноса электрона в Р-Q соединениях, являющихся удобными моделями реакционных центров фотосинтеза.

Возможность синтеза таких соединений с фиксированным расстоянием между донором и акцептором и определенной взаимной ориентацией позволяет, как показано выше, исследовать влияние различных факторов на эффективность транспорта электрона. Как и в фотосинтезе, перенос электрона в Р-Q соединениях происходит в основном с участием синглетновозбужденных состояний пигментов на расстояния, достигающие 15—20 Å. Перенос электрона проявляется в эффективном тушении флуоресценции порфиринового фрагмента и регистрируется по появлению характерных сигналов ЭПР соответствующих ион-радикалов и возникновению новых полос поглощения в оптических спектрах облученных светом растворов. В соответствии с существующими моделями туннелирования электрона вероятность процесса экспоненциально падает при увеличении длины цепочки и зависит от взаимной ориентации порфирина и хинона и определяется величиной свободной энергии реакции. Вариации длины и природы мостика и взаимной ориентации порфирина и хинона путем направленного синтеза позволяет управлять процессом транспорта электрона в Р-Q соединениях. Неэффективность в разделении зарядов ка-

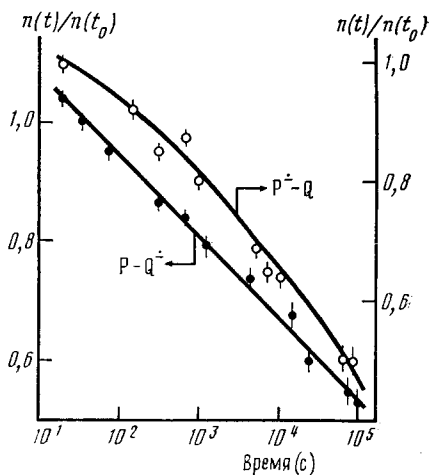


Рис. 5. Кинетика темновой гибели $P^{\dot{-}}-Q$ и $P-Q^{\dot{-}}$ в облученном стеклообразном растворе соединения (XXIIIa) в триэтиламинe; время отсчитывается от момента окончания облучения; $T=77$ К [108, 109], $n(t)$ и $n(t_0)$ — концентрация радикалов в момент времени t и t_0

нала реакции, связанного с участием триплетновозбужденного состояния порфирина, обусловлено, по-видимому, меньшей энергией триплетных состояний по сравнению с синглетными. При $-\Delta G^0 < 1 \div 2$ эВ это, согласно теоретическим представлениям о механизмах реакций переноса электрона, должно приводить к меньшим величинам констант скорости процессов с участием триплетновозбужденных состояний порфирина. Отметим в этой связи работы [110—112], в которых изучены процессы внутримолекулярного переноса электрона и разделения зарядов в ковалентно связанных порфирин-виологеновых и порфирин-тринитроарильных соединениях. Согласно предварительным данным, разделение зарядов в этих соединениях осуществляется, в основном, с участием триплетных состояний порфиринов. Дальнейшее исследование зависимости эффективности переноса электрона от спинового состояния пигмента представляет значительный интерес для теории окислительно-восстановительных реакций переноса электрона.

Растворитель, по-видимому, играет важную роль в переносе заряда в Р-Q соединениях. Полученные к настоящему времени данные позволяют говорить о влиянии среды лишь на энергетику процесса. Можно ожидать, однако, участия среды и в диссипации энергии дефекта резонанса. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты работы [113] о влиянии изотопного состава среды на эффективность процесса разделения зарядов при фотосинтезе. Ковалентно связанные Р-Q соединения являются удобными объектами для изучения этого, интересного и важного для теории переноса электрона и понимания механизмов разделения зарядов при фотосинтезе, явления.

Значительный рост времени жизни разделенных зарядов достигается при переходе от Р-Q соединений к ковалентно связанным триадам. Ступенчатый характер разделения зарядов в таких молекулах обеспечивает высокую скорость разделения зарядов и низкую скорость их темновой рекомбинации.

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в изучении процессов переноса электрона в Р-Q соединениях. Результаты исследований способствуют правильной интерпретации данных по кинетике переноса электрона при фотосинтезе. Синтез и исследование ковалентно связанных триад с различными донорными фрагментами и мостиковыми цепочками, других модельных структур, содержащих Р-Q фрагменты, позволит глубже понять механизмы транспорта электрона в биологических структурах и будет способствовать прогрессу в разработке искусственных молекулярных фотокаталитических систем утилизации солнечной энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фотосинтез. Т. 1/Под ред. Говинджи. М.: Мир, 1987. 728 с.
2. Фотосинтез. Т. 2/Под ред. Говинджи. М.: Мир, 1987. 470 с.
3. Клейтон Р. Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели/Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 350 с.
4. Холл Д., Рао К.//Фотосинтез/Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 134 с.
5. Пшежецкий В. С., Лебедева Т. С., Ярославов А. А. и др.//Биофизика. 1985. Т. 30.
6. Nosaka Y., Kuwabara A., Miyama H.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1465.
7. Mandal K., Hoffman M. Z.//Ibid. 1984. V. 88. P. 5632.
8. Sakata T.//J. Synth. Org. Chem. Japan. 1981. V. 39. P. 909.
9. Dolphin D., Hiom J., Paine J. B., Zingari W. A.//Heterocycles. 1981. V. 16. P. 417.
10. Matsuo T.//J. Photochem. 1985. V. 25. P. 41.
11. Fendler J. H.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 2730.
12. Holten D., Gouterman M., Parson W. W. et al.//Photochem. Photobiol. 1976. V. 23.
13. Huppert D., Rentzepis P. M., Tollin G.//Biochim. Biophys. acta. 1976. V. 440. P. 356.
14. Harriman A., Porter G., Searle N.//J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1979. V. 75. P. 1514.
15. Ivanizkaya I. N., Dilung I. I.//Biofizika. 1974. V. 19. P. 647.
16. Kemp D. R., Porter G.//Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1971. V. 326. P. 117.
17. Tollin G., Green G.//Biochim. Biophys. acta. 1962. V. 60. P. 524.
18. Tollin G.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 2274.
19. Natarajan L. V., Humphreys L. R., Chang R.//Spectrosc. Lett. 1985. V. 18. P. 219.
20. Harriman A., Porter G., Wilowska A.//J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1983. V. 79.
21. Mataga N., Karen A., Okada T. et al.//Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4650.
22. Maruyama K., Furuta H.//Chem. Lett. 1986. P. 473.
23. Degani Y., Willner I.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5685.
24. Costa S. M. B., Aires de Barros M. R., Conde J. P.//J. Photochem. 1985. V. 28. P. 153.
25. Joshi N. B., Lopez J. R., Tien H. T. et al.//Ibid. 1982. V. 20. P. 139.
26. Tabushi I., Kinnaird M., Kugimiya S.-I.//Ibid. 1985. V. 29. P. 217.
27. Gonzalez M. C., Weedon A. C.//Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 602.
28. Kong J., Loach P. A.//Frontiers of Biological Energetics: From Electrons to Tissues. 1978. V. 1. P. 73.
29. Kong J. L. Y., Loach P. A.//J. Heterocycl. Chem. 1980. V. 17. P. 737.
30. Anton J. A., Kong J., Loach P. A.//Ibid. 1976. V. 13. P. 717.
31. Ho T.-F., McIntosh A. R., Weedon A. C.//Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 967.
32. Schmidt J. A., Siemiarczuk A., Weedon A. C., Bolton J. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6112.
33. Tabushi I., Koga N., Yanagita M.//Tetrahedron Lett. 1979. V. 20. P. 257.
34. Collman J. P., Gagne R. R., Reed C. A. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97.
35. Sanders G. M., van Dijk M., Koning G. P. et al.//Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1985. V. 104. P. 243.
36. Sanders G. M., van Dijk M., van Veldhuizen A., van der Plas H. C.//J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986 P. 1311.
37. Maruyama K., Furuta H., Osuka A.//Chem. Lett. 1986. P. 475.
38. Osuka A., Morikawa S., Maruyama K. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987.
39. Nishitani S., Kurata N., Sakata Y. et al.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 2099.
40. Arnold D., Johnson A. W., Winter M.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1977. P. 1643.
41. Arnold D. P., Gaete-Holmes R., Johnson A. W. et al.//Ibid. 1978. P. 1660.
42. Nishitani S., Kurata N., Sakata Y. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7771.
43. Mataga N., Karen A., Okada T. et al.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5138.
44. Евстигнеева Р. П., Боровков В. В., Филиппович Е. И., Свиридов С. И.//Докл. АН СССР 1987. Т. 293. С. 1130.
45. Боровков В. В., Филиппович Е. И., Евстигнеева Р. П.//Химия гетероцикл. соединений. 1988. № 5. С. 608.
46. Chidsey C. E. D., Boxer S. G.//Biophys. J. 1981. V. 33. P. 172a.
47. Deisenhofer J., Epp O., Miki K. et al.//J. Mol. Biol. 1984. V. 180. P. 385.

48. Tabushi I., Koga N., Yazaki A.//Kokusogan Kagaku Toronkai Koen Yoshishu XII. 1979. P. 246.
49. Wasielewski M. R., Svec W. A., Cope B. T.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 1961.
50. Bucks R. R., Boxer S. G.//Ibid. 1982. V. 104. P. 340.
51. Chang C. K., Abdalmuhdi I.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 5388.
52. Cowan J. A., Sanders J. K. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 1214.
53. Sakata Y., Nishitani S., Nishimizu N. et al.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 5207.
54. Collman J. P., Chong A. O., Jameson G. B. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103.
55. Guillet J. E., Takahashi Y., McIntosh A. R., Bolton J. R.//Macromolecules. 1985. V. 18.
56. Dalton J., Milgrom L. R.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 609.
57. Chan A. C., Dalton J., Milgrom L. R.//J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1982. P. 707.
58. Milgrom L. R.//J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1984. P. 1483.
59. Joran A. D., Leland B. A., Geller G. G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106.
60. Bolton J. R., Ho T.-F., Liaw S. et al.//J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. P. 559.
61. Kobayashi N., Nishiyama Y., Ohya T., Sato M.//Ibid. 1987. P. 390.
62. Wasielewski M. R., Niemczuk M. P.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5043.
63. Ganesh K. N., Sanders J. K. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 1129.
64. Ganesh K. N., Sanders J. K. M.//J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1982. P. 1611.
65. Iserning H. P., Zass E., Smith K. et al.//Helv. Chim. acta. 1975. V. 58. P. 2357.
66. Osuka A., Furuta H., Maruyama K.//Chem. Lett. 1986. P. 479.
67. Morgan B., Dolphin D.//Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1985. V. 24. P. 1003.
68. Weiser J., Staab H. A.//Ibid. 1984. V. 23. P. 623.
69. Weiser J., Staab H. A.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 49. P. 6059.
70. Lindsey J. S., Mauzerall D. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4498.
71. Lindsey J.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 5215.
72. Moore T. A., Gust D., Mathis P. et al.//Nature. 1984. V. 307. P. 630.
73. Gust D., Moore T. A., Liddell P. A. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 846.
74. Liddell P. A., Barrett D., Makings L. R. et al.//Ibid. 1986. V. 108. P. 5350.
75. Wasielewski M. R., Niemczyk M. P., Svec W. A., Pewitt E. B.//Ibid. 1985. V. 107.
76. Ganesh K. N., Sanders J. K. M., Waterton J. C.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982.
77. Leighton P., Sanders J. K. M.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. P. 24.
78. Baldwin J. E., Crossley M. J., Debernadis J. E. et al.//Tetrahedron 1981. V. 37.
79. Krieger C., Weiser J., Staab H. A.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 6055.
80. Kong J. L. Y., Spears K. G., Loach P. A.//Photochem. Photobiol. 1982. V. 35. P. 545.
81. Migita M., Okada T., Mataga N. et al.//Chem. Phys. Lett. 1981. V. 84. P. 263.
82. Gleicher G. I.//The Chemistry of the Quinoid Compounds. Pt 1. N. Y.: John Wiley and Sons, 1974. P. 24.
83. Quinlan K. P.//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1797.
84. Иляхердов И. А.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. С. 1141.
85. Bergkamp M. A., Dalton J., Netzel T. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 253.
86. Wilford J. H., Archer M. D., Bolton J. R. et al.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5395.
87. Ho T.-F., McIntosh A. R., Bolton J. R.//Nature. 1980. V. 286. P. 254.
88. Ke B., Demeter S., Zamaraev K. I., Khairutdinov R. F.//Biochim. Biophys. acta. 1979. V. 545. P. 264.
89. McIntosh A. R., Siemiarczuk A., Bolton J. R. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105.
90. Siemiarczuk A., McIntosh A. R., Ho T.-F., et al.//Ibid. 1983. V. 105. P. 7224.
91. Fortner J.//Ibid. 1980. V. 102. P. 6676.
92. Lindsey J. S., Mauzerall D. C., Linschitz H.//Ibid. 1983. V. 105. P. 6528.
93. Wasielewski M. R., Niemczyk M. P., Svec W. A., Pewitt E. B.//Ibid. 1985. V. 107.
94. Miller J. R., Peeples J. A., Schmitt M. J., Closs G. L.//Ibid. 1982. V. 104. P. 6488.
95. Marcus R. A.//J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966.
96. Brunschwig B. S., Logan J., Newton M. D., Sutin N.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 5798.
97. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П.//Туннелирование электрона в химии. Химические реакции на больших расстояниях. Новосибирск: Наука, 1985.
98. Mataga N., Ottolenghi M.//Molecular Associations./Ed. Foster R. L.: Acad. Press, 1979. P. 40.
99. Leland B. A., Joran A. D., Felker P. M. et al.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5571.
100. Gonzalez M. C., McIntosh A. R., Bolton J. R., Weedon A. C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1138.
101. Mobins D.//Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 848.
102. Kuhn H.//Pure Appl. Chem. 1979. V. 51. P. 341.
103. Kuhn H.//Thin Solid Films. 1983. V. 99. P. 1.
104. Janzen A. F., Bolton J. R., Stillman M. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6337.
105. Janzen A. F., Bolton J. R.//Ibid. 1979. V. 101. P. 6342.
106. Gust D., Moore T. A.//J. Photochem. 1985. V. 29. P. 173.
107. Vorotincev M. A., Itskovich E. M.//J. Theor. Biol. 1980. V. 86. P. 223.
108. Стрекова Л. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 487.
109. Хайрутдинов Р. Ф., Стрекова Л. Н., Боровков В. В. и др.//Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. С. 520.
110. Harriman A., Porter G., Wilowska A.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1984. V. 80.
111. Blondcel G. et al.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. P. 77.
112. Nakamura H., Motonaga A., Ogata T. et al.//Chem. Lett. 1986. P. 1615.
113. Стрекова Л. Н. и др.//Биофизика. 1988. Т. 33. С. 495.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
Институт химической физики АН СССР, Москва