

# Синтетические молекулярные системы на основе порфиринов как модели для изучения переноса энергии при фотосинтезе

Н.В.Коновалова, Р.П.Евстигнеева, В.Н.Лузгина

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова  
117571 Москва, просп. Вернадского, 86, факс (095)434–8711*

Обобщены и систематизированы данные по синтезу и фотохимическим свойствам молекулярных ансамблей на основе порфиринов, являющихся моделями светособирающих комплексов природных фотосинтетических систем. Обсуждена зависимость переноса энергии возбуждения от расстояния между донорной и акцепторной компонентами, их взаимной ориентации, электронных факторов и параметров окружающей среды. Рассмотрены два механизма реакций энергетического переноса — «через пространство» и «через связь». Библиография — 96 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	1059
II. Димеры порфиринов	1060
III. Мультипорфириновые ансамбли	1076
IV. Порфирин-каротиноидные соединения	1084
V. Заключение	1091

## I. Введение

Поглощение солнечной энергии и последующее ее преобразование, осуществляющееся клетками в процессе фотосинтеза, является основой энергообеспечения жизнедеятельности всех живых организмов. Неудивительно, что эта проблема вызывает огромный интерес с точки зрения как теории, так и практики.<sup>1–6</sup> Спектроскопические и теоретические исследования фотосинтетических процессов направлены главным образом на фундаментальное изучение фотофизических и фотохимических свойств биологических энергопреобразующих систем и создание супрамолекулярных ансамблей для применения в молекулярной фотонике и оптоэлектронике.<sup>7–10</sup>

**Н.В.Коновалова.** Кандидат химических наук, младший научный сотрудник кафедры химии и технологий тонких органических соединений МГАТХТ. Телефон: (095)434–8544, e-mail: htto: mitht@g23.relcom.ru

Область научных интересов: синтез и изучение фотохимических свойств порфиринов, аминокислотных производных порфиринов и биспорфиринов.

**Р.П.Евстигнеева.** Член-корреспондент РАН, профессор той же кафедры.

Область научных интересов: синтез и изучение молекулярных систем для искусственного фотосинтеза, синтез биологически активных соединений.

**В.Н.Лузгина.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры.

Область научных интересов: синтез порфиринов и модельных соединений на их основе для изучения первичного процесса фотосинтеза.

Дата поступления 1 июня 2001 г.

Основными компонентами природных фотосинтетических систем являются хлорофиллы и родственные им пигменты, а также хиноны и каротиноидные полиены. Взаимодействие между ними сводится к трем ключевым фотохимическим процессам: синглет-синглетному энергетическому переносу, триплет-триплетному энергетическому переносу и фотоиндуцированному электронному переносу. Например, антенные системы, состоящие из хлорофиллов, каротиноидов и некоторых других вспомогательных пигментов, улавливают свет и передают энергию возбуждения к реакционному центру посредством синглет-синглетного энергетического переноса.<sup>11,12</sup> Каротиноиды обеспечивают фотозащиту организмов от высокореакционноспособного и поэтому обладающего разрушительным для живых организмов действием синглетного кислорода с помощью быстрого тушения триплетного состояния хлорофиллов путем триплет-триплетного энергетического переноса.<sup>13</sup> В результате фотоиндуцируемого электронного переноса с участием хлорофиллов и хинонов, приводящего к образованию долгоживущего состояния с трансмембранным разделением зарядов, энергия возбуждения, полученная от антенных комплексов, преобразуется в химический потенциал.<sup>14–16</sup>

В последние годы удалось синтезировать молекулярные системы, успешно имитирующие некоторые стадии природного превращения солнечной энергии, в частности указанные выше процессы синглетного и триплетного энергетического переноса. Выбор пигментов, доноров и акцепторов для создания таких модельных систем основан на их спектральных свойствах, определяющих энергетические параметры возбужденных состояний. При этом оптимальными компонентами являются хромофоры, родственные участвующим в природном фотосинтезе пигментам.

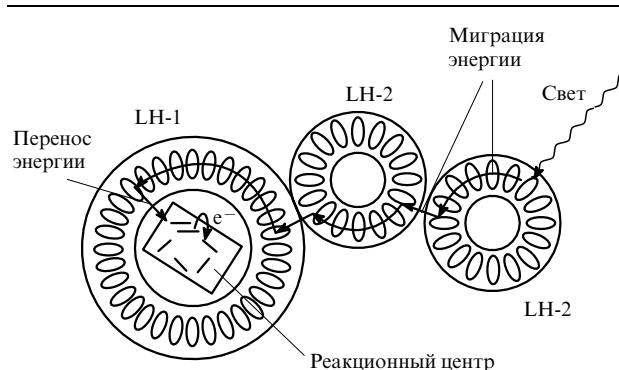
Не менее важен выбор принципа, управляющего взаимодействиями фрагментов системы. Эти взаимодействия, которые определяются пространственным расположением

компонент и природой разделяющей их среды, существенно влияют на скорость и квантовые выходы фотохимических процессов. В природных фотосинтетических системах пространственная организация пигментов, доноров и акцепторов обеспечивается взаимодействиями с белковыми субъединицами. Одна из стратегий создания искусственных фотосинтетических систем заключается в замене пигмент-белковых взаимодействий ковалентными связями.<sup>1–3, 6</sup> Другая представляет собой нековалентную сборку супрамолекулярных комплексов, главным образом за счет образования водородных и координационных связей.<sup>17</sup> В последние годы, благодаря созданию моделей, содержащих аминокислоты и пептиды в качестве связывающих мостиков (спайсеров), стало возможным изучение закономерностей процессов энергетического и электронного переноса в белковой матрице.<sup>18</sup>

Большинство описанных супрамолекулярных модельных систем при облучении светом воспроизводят стадию фотоиндуцируемого электронного переноса. Спектроскопические исследования донорно-акцепторных модельных систем позволили установить зависимость скорости фотохимического процесса разделения зарядов от структурных факторов, таких как расстояние между компонентами системы и их ориентация, от взаимодействия электронных систем донора и акцептора, термодинамической движущей силы электронного переноса и параметров окружающей среды.<sup>1–3, 6</sup>

Гораздо меньшее внимание до недавнего времени уделяли разработке модельных систем, способных имитировать некоторые стадии функционирования светособирающих антенных комплексов.

Светособирающие антенные комплексы, входящие в состав природных фотосинтетических систем, поглощают солнечный свет низкой интенсивности в интервале длин волн  $\sim 280\text{--}900\text{ nm}$  (в составе некоторых бактерий — до 1040 nm), после чего происходит перенос энергии к реакционным центрам. Эти комплексы содержат большое число молекул хлорофиллов или бактериохлорофиллов, каротиноидных полиенов и некоторых других вспомогательных пигментов, которыедерживаются в непосредственной близости друг от друга за счет нековалентных взаимодействий с белковым окружением. После поглощения фотона пигментом антенного комплекса происходит миграция энергии возбужденного состояния в ансамблях пигментов, пока возбуждение не достигает реакционного центра (рис. 1). Энергетический перенос может осуществляться на большие расстояния, имеет рекордно высокую скорость и почти количественную квантовую эффективность (квантовый выход).<sup>11, 12</sup>



**Рис. 1.** Структура бактериальных светособирающих комплексов LH-1 и LH-2, осуществляющих передачу поглощенной световой энергии к реакционному центру.<sup>11</sup>

Сложность супрамолекулярной пигмент-белковой структуры природных антенных комплексов затрудняет детальное понимание светособирающих процессов на молекулярном уровне и не позволяет дать точный ответ на следующие вопросы. Каким образом электронные, фотофизические и фотохимические свойства пигментов влияют на эффективность светособирающих процессов? Как миграция энергии зависит от трехмерной организации пигментов (от расстояния между компонентами, их ориентации, структуры пространственной упаковки)? Каковы механизмы электронного взаимодействия пигментов, как на него влияет локальное окружение и каким образом оно изменяется в синтетических ансамблях при замене пигмент-белковых взаимодействий ковалентными связями между компонентами? Каким образом многие пигменты в ансамбле способны функционировать как единая антenna система и на какие расстояния может осуществляться миграция энергии? Можно ли повысить эффективность миграции энергии в искусственных системах, изменения структуру систем или энергетические градиенты, и каковы конструкционные ограничения для достижения направленной миграции энергии? Эти вопросы являются ключевыми для понимания светособирающих процессов в фотосинтезирующих организмах и целенаправленного использования солнечной энергии. Удобными объектами для выяснения закономерностей протекания процессов энергетического переноса в природных антенных комплексах могут служить искусственные модельные системы.

В данном обзоре рассматриваются основные принципы создания модельных фотосинтетических систем на основе порфиринов и методы их синтеза. Обсуждается также использование этих систем для изучения переноса энергии в процессе фотосинтеза.

## II. Димеры порфиринов

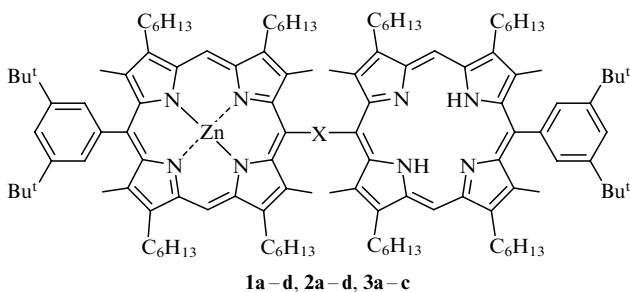
Наиболее простыми модельными системами для изучения энергетического переноса являются димеры порфиринов, которые представляют интерес для исследования парных взаимодействий пигментов в более обширных ансамблях. Эти соединения можно разделить на три группы по характеру связывания: ковалентно связанные молекулы с углеводородными спайсерами, структуры с аминокислотными и пептидными спайсерами и системы, объединенные за счет нековалентных взаимодействий.

### 1. Димеры порфиринов с углеводородными спайсерами

#### a. Методы синтеза

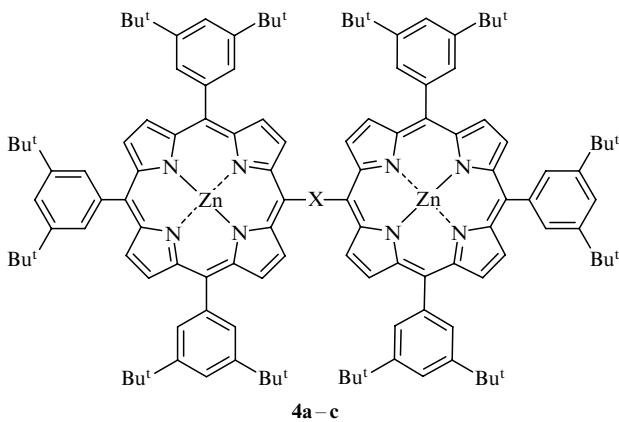
Наиболее распространенным подходом к созданию биспорфириновых модельных систем является синтез ковалентно связанных ансамблей пигментов.

В качестве удобных моделей для изучения закономерностей процессов энергетического переноса на большие расстояния могут быть использованы ковалентно связанные  $\pi$ -сопряженные донорно-акцепторные структуры. Примером таких систем являются полиин- и полиен-связанные биспорфирины **1a–d** и **2a–d**.<sup>19</sup> Величина электрон-обменных взаимодействий донора и акцептора в этих соединениях зависит прежде всего от расстояния «центр–центр» между двумя порфириновыми макроциклами, которое, в свою очередь, строго определяется числом ненасыщенных связей в полиин-связанных системах и может быть довольно точно оценено для полиен-связанных молекул с учетом вращения порфириновых циклов вокруг одинарных связей.



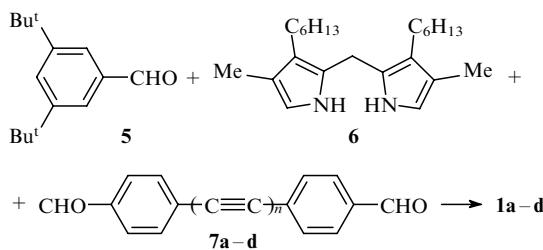
- 1:**  $X = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{---C}\equiv\text{C---}_n\text{C}_6\text{H}_4\text{---}p$ ;  $n = 1$  (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**), 4 (**d**);  
**2:**  $X = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{---CH=CH---}_n\text{C}_6\text{H}_4\text{---}p$ ;  $n = 1$  (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**), 4 (**d**);  
**3:**  $X = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C---Ar---C}\equiv\text{C---C}_6\text{H}_4\text{---}p$ ; Ar = 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**a**),  
 1,3- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**b**), 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**c**).

В димерных порфиринах **3a–c** и **4a–c**, содержащих бис(фенилтинил)фениленовые мостики, эффективность внутримолекулярного синглетного энергетического переноса определяется как расстоянием, так и взаимным расположением пигментов.<sup>20,21</sup>



- $X = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C---Ar---C}\equiv\text{C---C}_6\text{H}_4\text{---}p$ ; Ar = 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**a**), 1,3- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**b**),  
 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4$  (**c**).

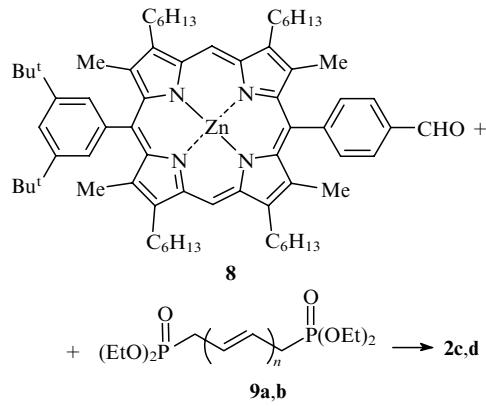
Полин-связанные биспорфирины **1a–d** получены катализируемой трихлоруксусной кислотой конденсацией 3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида (**5**), дипирролилметана **6** и диальдегидов **7a–d** с последующим окислением *n*-хлоранилом<sup>22,23</sup> и металлизированием одного из порфириновых циклов. Выходы биспорфиринов составили 13–46%.<sup>19</sup> Аналогично конденсацией диальдегидов с соединениями **5** и **6** синтезированы димеры **2a,b** и **3a,b**.<sup>19,20</sup>



- $n = 1$  (**a**), 2 (**b**), 3 (**c**), 4 (**d**).

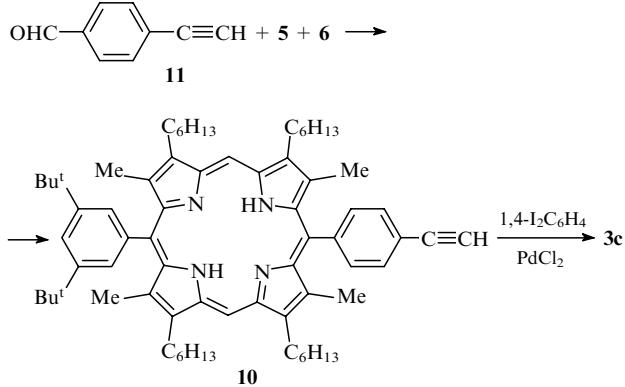
Этот «one pot» метод синтеза биспорфиринов является очень удобным и эффективным. Для подавления образования в ходе конденсации побочных полимерных продуктов используют большой избыток концевого моноальдегида, а благодаря проведению реакции в мягких условиях чувствительные к кислой среде полиновые и полиеновые группы не затрагиваются.<sup>22,23</sup>

Для получения биспорфиринов **2c,d** применяли альтернативный подход, включающий конденсацию формилзамещенного цинкпорфиринового мономера **8** с бисфосфонатами **9a,b**.<sup>19</sup>



- $n = 1$  (**a**), 2 (**b**).

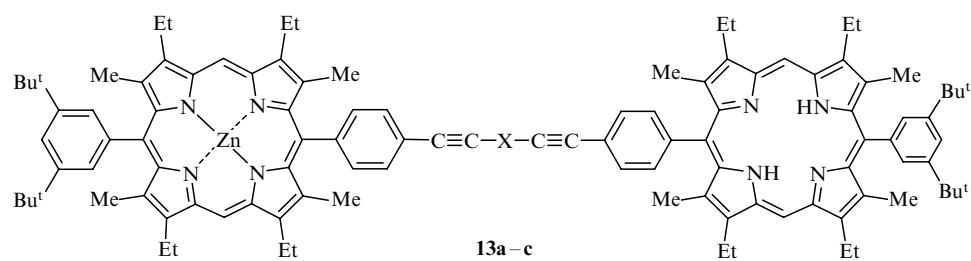
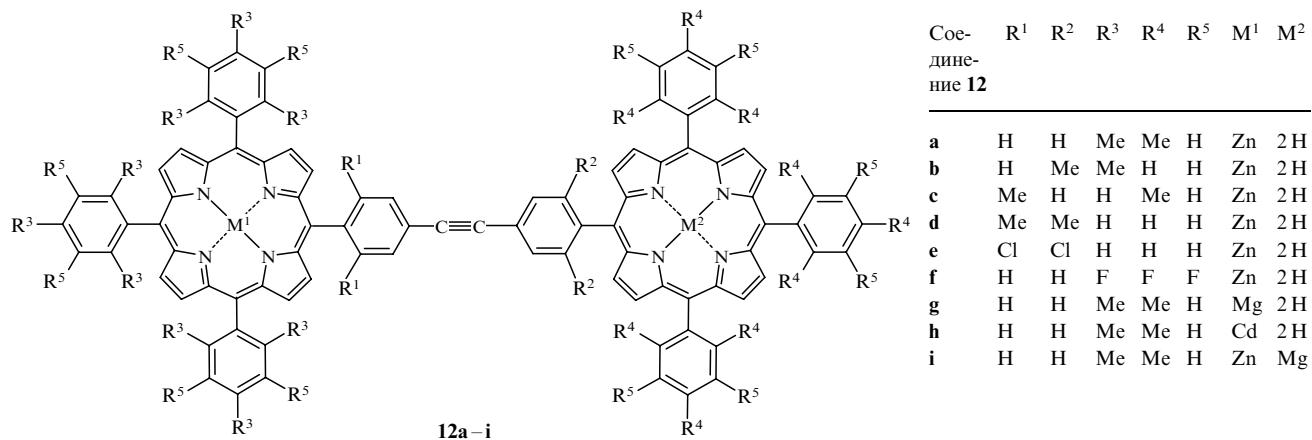
Биспорфирин **3c** синтезирован катализируемой палладием конденсацией этинилпорфирина **10** (предварительно полученного взаимодействием 4-тинилбензальдегида (**11**) с соединениями **5** и **6** и последующим окислением *n*-хлоранилом) с 1,4-диодбензолом.<sup>24,25</sup> Выход димера **3c** составил 35%.<sup>20</sup>



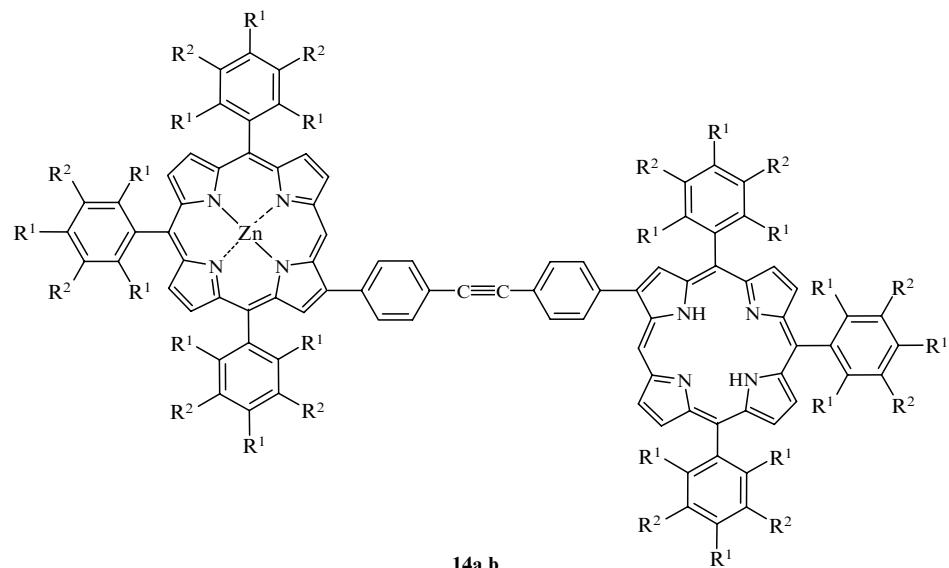
Аналогично реакцией этинилзамещенных тетраарилпорфиринов с 1,2-, 1,3- и 1,4-диодбензолом в присутствии трис(дibenзилиденакетон)дипалладия(0) и трифениларсина синтезированы биспорфирины **4a–c** с выходами 49, 55 и 84% соответственно.<sup>21</sup>

Разработан подход к созданию модельных светособирающих систем, основанный на использовании порфириновых строительных блоков. Сначала синтезируют мезо-замещенные порфирины из альдегидов-предшественников, содержащих атомы иода и этиновые группы, и пиррола или дипирролилметанов, а затем проводят катализируемую палладием конденсацию, которая оптимизирована для связывания порфириновых строительных блоков в мягких условиях. В данном случае спайсер между порфиринами образуется непосредственно на стадии конденсации.<sup>25–27</sup> Метод блочного синтеза использован для создания димерных ансамблей **12a–i**,<sup>27–31</sup> **13a–c**<sup>32</sup> и **14a,b**.<sup>33</sup> Эти модельные системы применялись для систематического исследования влияния структурных и электронных факторов на степень электронного взаимодействия между тетрапиррольными макроциклами, а также для получения амфи菲尔ных порфириновых димеров **15a,b**,<sup>34</sup> которые могут быть включены в липидную бислойную мембрану с целью изучения трансмембранных переносов энергии.

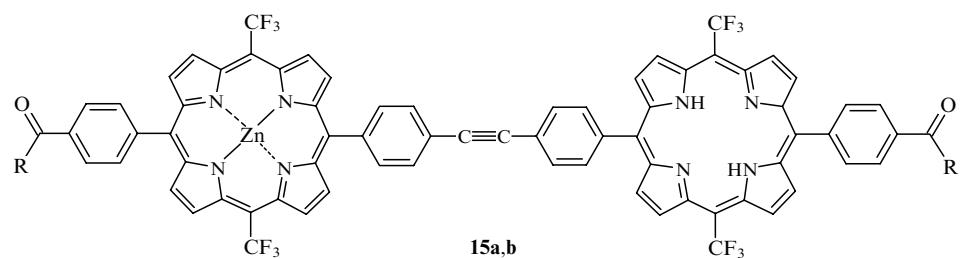
Конденсацией свободного основания иодпорфирина **16** и цинкового комплекса этинилпорфирина **17** в присутствии трис(дibenзилиденакетон)дипалладия(0) и трифениларсина



X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 1,4-нафтилен (b), 9,10-антраценилен (c).

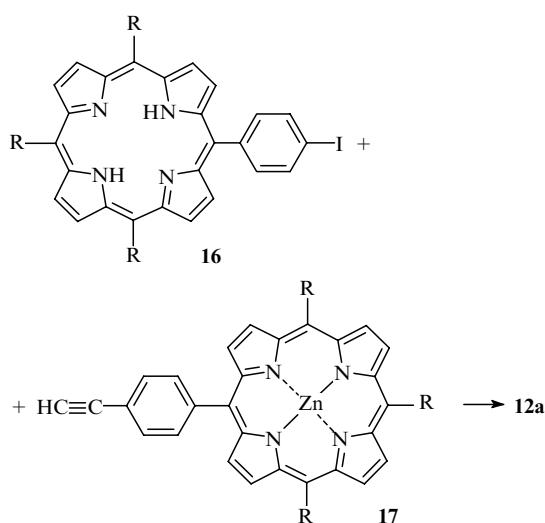


R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H (a); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = F (b).



R = OH (a), N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> (b).

в смеси толуол–триэтиламин (5:1) при 35°C с выходом > 70% получен димер **12a** с дифенилэтиновым линкером.



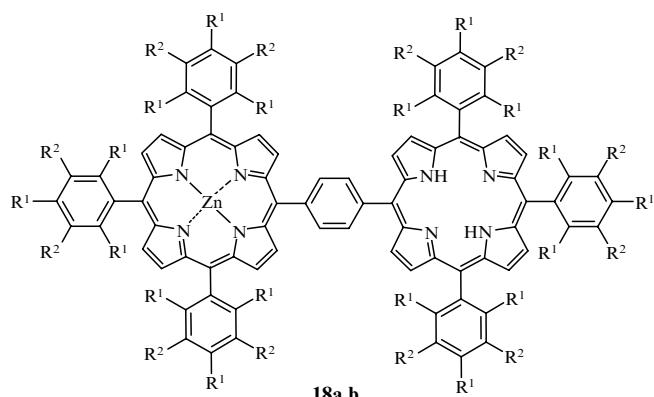
Аналогично с выходами 70–80% синтезированы биспорфирины **12b**–**h**.<sup>27–31</sup>

Находящийся в реакционной смеси палладиевый катализатор не вступает в нежелательную реакцию металлизирования, что позволяет использовать свободные основания порфиринов в данных условиях. Проведение реакции при умеренных температурах в нейтральных и слабоосновных растворителях исключает также деметаллизирование цинковых комплексов и олигомеризацию этинилзамещенных порфиринов.<sup>25, 27</sup>

В системах **12a**–**i** дифенилэтиновый линкер обеспечивает довольно большое расстояние (~20 Å) и относительно сла-

бое электронное взаимодействие между пигментами, что позволяет избежать конкурирующих с энергопереносом реакций тушения возбужденного состояния за счет переноса электрона. Однако для увеличения скорости энергетического переноса желательно сократить расстояние между порфириновыми хромофорами.

Авторы работы<sup>35</sup> показали, что при использовании парafenilenового линкера расстояние между порфириновыми составляющими димера уменьшается до 13 Å и значительно усиливается их электронное взаимодействие. Соединения **18a,b** получены «one pot» конденсацией соответствующего альдегида с терефталевым альдегидом и пиrrолом в присутствии эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора и последующим окислением образовавшегося продукта 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном.



$R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$  (**a**),  $R^1 = R^2 = \text{F}$  (**b**).

В димерах **19a,b** (схема 1) расстояние «центр–центр» между двумя порфириновыми фрагментами равно 16.5 Å, а

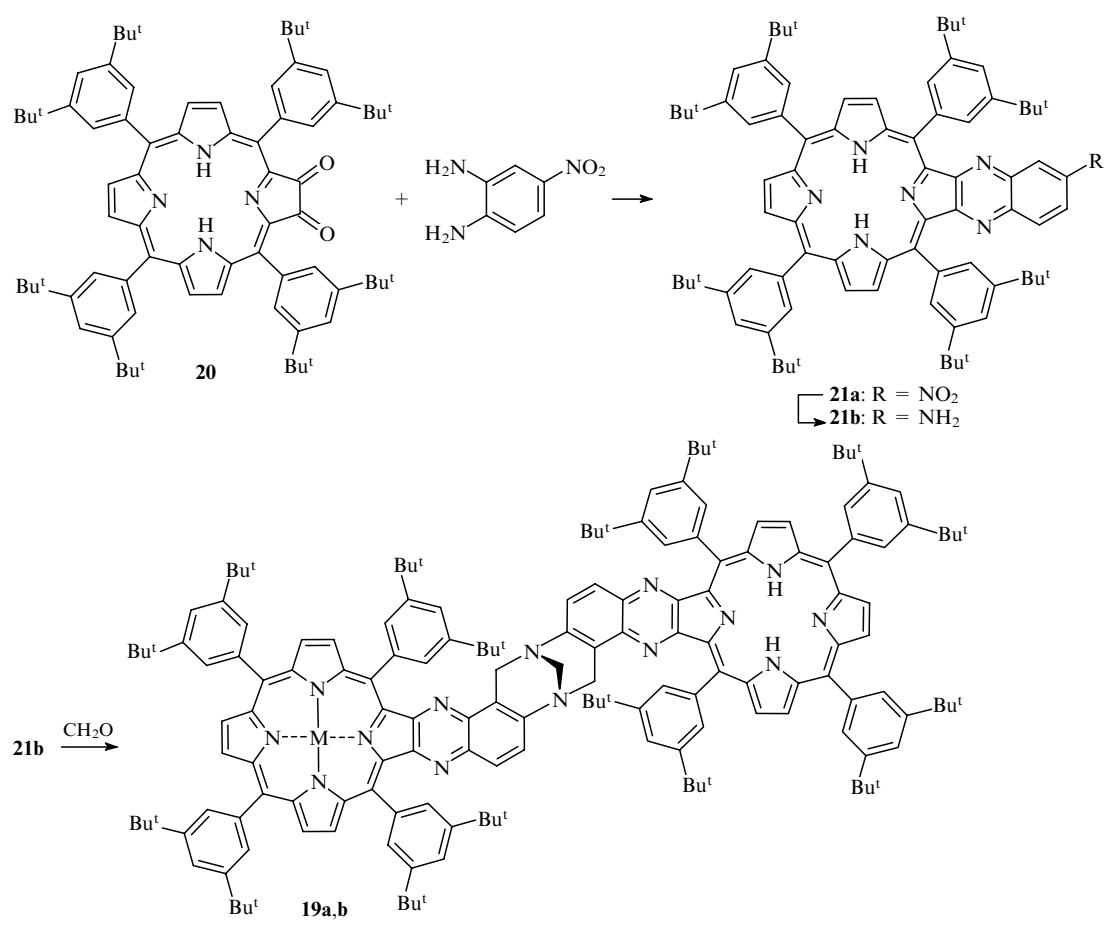
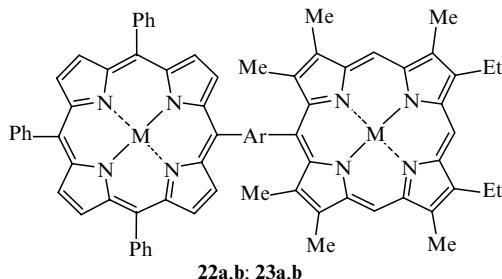


Схема 1

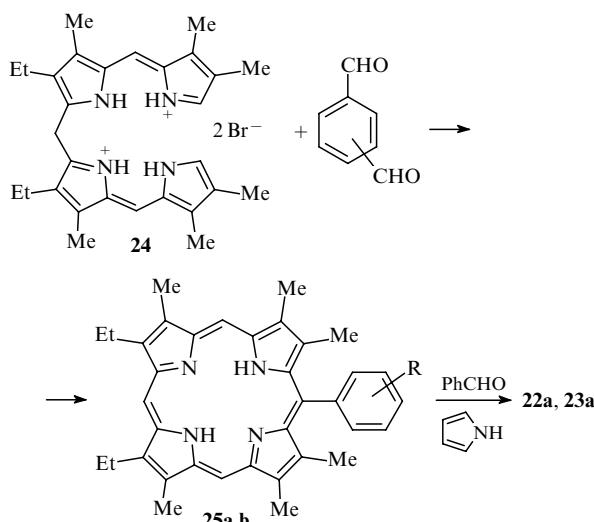
их пространственное расположение фиксируется двухточечным прикреплением каждого из макроциклов к жесткому мостику таким образом, что угол между плоскостями составляет  $96^\circ$ . Синтез этой системы включает конденсацию порфирина-2,3-диона **20** с 1,2-диамино-4-нитробензолом, приводящую к образованию нитрохиноксалинопорфирина **21a**, который восстанавливают хлоридом олова в соляной кислоте, и реакцию полученного аминохиноксалинопорфирина **21b** с формальдегидом (см. схему 1). Выход димера **19a** составляет 88%. Соединение **19b** получено с выходом 73% металлизированием биспорфирина **19a**.<sup>36</sup>

Перспективными моделями для изучения фотосинтетического переноса энергии являются несимметричные порфириновые димеры, содержащие два различных макроцикла. Исследование таких соединений позволяет получить информацию о влиянии электронных свойств порфириновых фрагментов на выход и направление процесса энергетического переноса. Так, ковалентно связанные димеры **22a,b** и **23a,b** содержат тетрафенилпорфириновую и октаалкилпорфириновую компоненты,  $\pi$ -системы которых обладают различными электронными свойствами. Это дает возможность провести их селективное облучение и выяснить пути энергетического переноса после фотовозбуждения светом с поддающей длиной волны.



**22:** Ar = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **23:** Ar = 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **M** = 2 H (a), Zn (b).

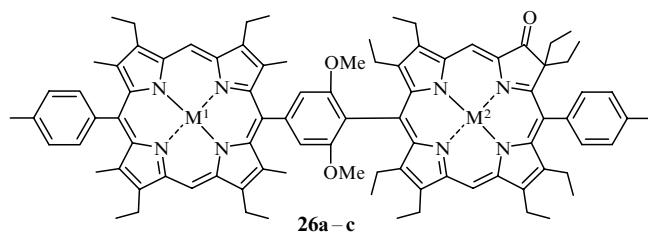
Несимметричные димеры **22a,b** и **23a,b** синтезировали следующим образом. Конденсацией дигидробромида 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилбилидена-*a,c* (**24**) с терефталевым альдегидом получали порфирины **25a** с формильной группой в *para*-положении, взаимодействие которого с пирролом и бензальдегидом привело к димеру **22a**. Аналогично при использовании на первой стадии изофталевого альдегида синтезировали биспорфирины **23a**.<sup>37</sup>



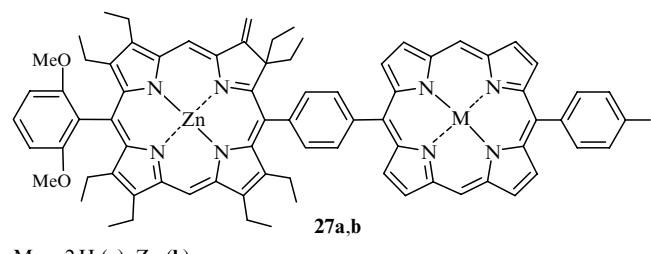
**25:** R = CHO (a), CH(OEt)<sub>2</sub> (b).

Хотя синтетические порфирины по многим общим структурным, химическим и фотофизическим характеристикам подобны природным хлоринам, изменение симметрии и пути сопряжения из-за наличия восстановленного пиррольного кольца в составе хлоринов обуславливает различия в электронных свойствах соединений этих классов. Главное отличие порфиринов от хлорофиллов и бактериохлорофиллов, входящих в состав природных фотосинтетических антенных комплексов, заключается в том, что первые характеризуются сильным поглощением только в голубой области солнечного спектра, в то время как последние — в голубой, и в красной областях. Кроме того, в металлопорфиринах ортогональные оси N—N являются вырожденными (плоский осциллятор), а в металлокомплексах гидропорфиринов дипольный момент длинноволнового перехода поляризован вдоль одной из осей N—N (линейный осциллятор), что может облегчать направленный перенос энергии. Поэтому перспективным подходом к моделированию природного светособирающего аппарата является создание хлоринсодержащих донорно-акцепторных систем.

Описаны<sup>38,39</sup> ансамбли **26a–c** и **27a,b**, в которых порфириновый и хлориновый макроциклы удерживаются жестким ароматическим спейсером в параллельных плоскостях на фиксированном расстоянии «центр–центр», равном  $\sim 12.8 \text{ \AA}$ .

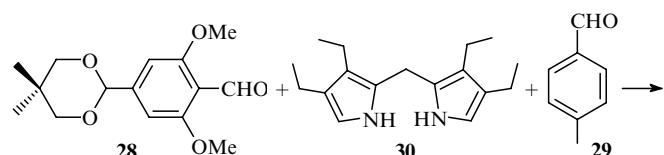


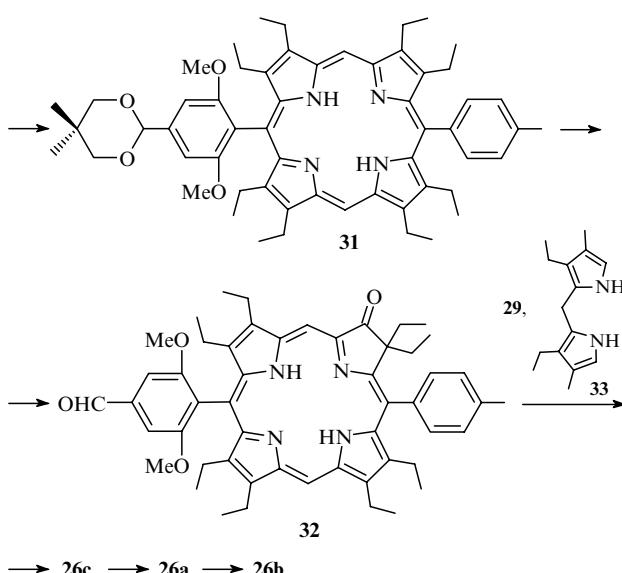
**M**<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = 2 H (a); M<sup>1</sup> = Zn, M<sup>2</sup> = 2 H (b); M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Zn (c).



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

Макроциклические ансамбли **26a–c** синтезировали следующим образом. Конденсация альдегидов **28** и **29** с 3,3',4,4'-тетраэтилдипирролилметаном (**30**) привела к порфирину **31**, гидроксилирование которого тетраоксидом осмия и обработка трифтормускусной кислотой дали оксохлорин **32**. Затем конденсацией соединения **32** с *n*-толуилальдегидом (**29**) и дипирролилметаном **33** с последующим введением цинка получили соединение **26c** (выход 18%), деметаллизование которого соляной кислотой привело к продукту **26a** с количественным выходом. Обработка безметалльного димера **26a** эквимольным количеством ацетата цинка дало селективно металлизированный биспорфирин **26b** с количественным выходом.<sup>38</sup>

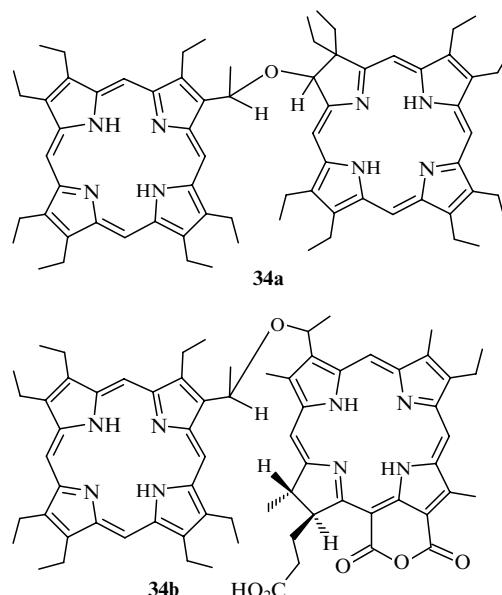




Аналогично были синтезированы димерные ансамбли **27a,b**. Для получения хлориновой компоненты тетраэтилдипирролилметан **30** конденсировали с 2,6-диметоксибензальдегидом и 4-(5,5-диметил-1,3-диоксан-2-ил)бензальдегидом. Окислением образовавшегося порфирина получили оксохлорин, который превращали в гидроксихлорин обработкой метиллитием в эфире по методу Чанга. Последующая дегидратация (кипячением с трифтормукусной кислотой в присутствии 2,2-диметил-1,3-пропандиола) привела к метилленхлорину, который после гидролиза ацетальной защитной группы вводили в конденсацию с дипирролилметаном и *n*-толуильталдегидом. Полученная безметалльная диада реагировала с ацетатом цинка с образованием смеси моно- и дицинкового комплексов **27a,b** (выходы 15 и 30% соответственно).<sup>39</sup>

Синтезированы также порфирин-хлориновые гетеродимеры **34a,b** с простой эфирной связью между макроциклами. Для получения димера **34a** 2-гидрокси-3,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-22*H*,24*H*-хлорин обрабатывали трифтормукусным ангидридом. Образовавшийся трифторацетат вводили во взаимодействие с 2-(1-гидроксиэтил)-3,7,8,12,13,17,18-гептаЭтилпорфирином.<sup>40</sup> Гетеродимер **34b** синтезировали конденсацией трифторацетата порфириновой компоненты с соответствующим гидроксихлорином в присутствии катализических количеств 4-диметиламинопиридина.<sup>41</sup> Данные тонкослойной хроматографии, спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и результаты компьютерного моделирования указывают на

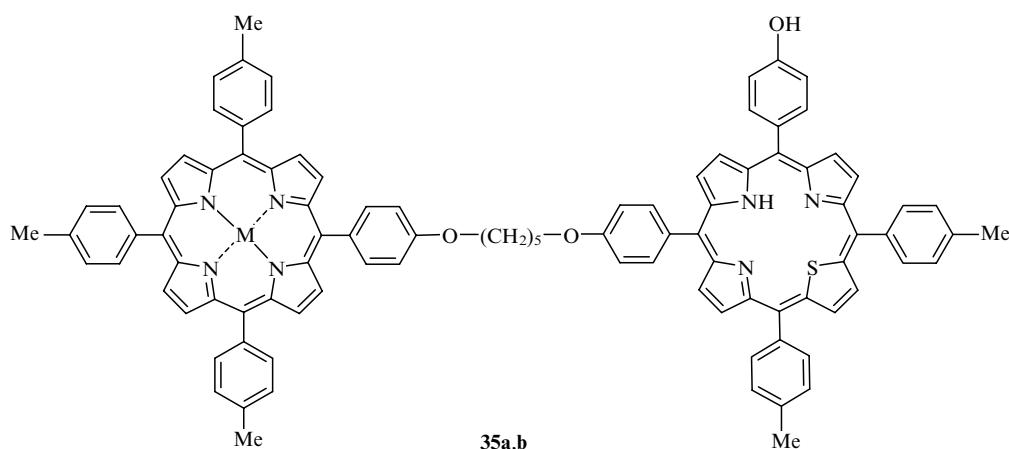
то, что эти соединения существуют в виде двух стабильных изомеров, один из которых характеризуется стерически затрудненной структурой вследствие пространственной близости порфиринового и хлоринового макроциклов, тогда как тетрапиррольные фрагменты другого изомера практически не перекрываются.<sup>40–42</sup> На примере порфирин-хлоринового гетеродимера **34a** изучено влияние конформационной подвижности на спектральные и фотофизические параметры донорно-акцепторных систем.



Синтезированы димерные ансамбли **35a,b**, содержащие нормальный порфирин и тиапорфирин.<sup>43</sup> Атом серы в одном из макроциклов вносит изменение в электронную структуру порфиринового скелета, поэтому свойства тетрапиррольных фрагментов этих систем в основном и в возбужденном состоянии значительно различаются.

Синтез биспорфиринов **35a,b** включал получение моноmericного тиапорфиринового предшественника конденсацией пиррола и 2,5-бис(*n*-толилгидроксиметил)тиофена с *n*-гидроксибензальдегидом и последующее взаимодействие образовавшегося продукта с 5-[4-(5-бромпент-1-илокси)фенил]-10,15,20-тритолилпорфирином.<sup>43</sup>

Интересными свойствами обладают ансамбли, в которых хромофоры связаны этиленовыми, этиновыми или бутадииновыми линкерами, введенными непосредственно в мезо- или  $\beta$ -положения порфиринового макроцикла. Для таких систем, в отличие от рассмотренных выше, характерны не-



$M = 2\text{H}$  (**a**),  $\text{Zn}$  (**b**).

обыкновенно сильные экситонные и электронные взаимодействия между хромофорами, о чем свидетельствуют существенные изменения в электронных спектрах поглощения (расщепление полосы Соре, значительный батохромный сдвиг).<sup>8,44–49</sup> Применительно к фотосинтезу эти соединения могут служить спектральными моделями антенных пигментов, обладающих поглощением в красной области спектра.<sup>44</sup> Однако димеры с сопряженными этиленовыми, этиновыми и бутадииновыми связями между хромофорами не используются для моделирования процесса энергетического переноса, поэтому работы по их синтезу и спектральным исследованиям в данном обзоре не рассматриваются.

## б. Фотохимические свойства

Исследование фотохимических свойств модельных соединений позволило изучить зависимость скорости и эффективности реакций энергетического переноса от расстояния между донорной и акцепторной компонентами,<sup>19–21,35</sup> их взаимной ориентации<sup>20,21,37</sup> и степени электронного взаимодействия.<sup>21,28,29</sup>

Для синглетного возбужденного состояния порфиринового донора в отсутствие акцептора возможны следующие пути затухания (рис. 2): излучательное тушение посредством эмиссии флуоресценции (с константой скорости  $k_F$ ) и нефлуоресцентное затухание, включая межсистемный переход к триплетному состоянию, неизлучательное затухание до основного энергетического состояния и т.д. (с константой скорости  $k_{NF}$ ). В используемых обычно для фотохимических исследований условиях разбавления ( $\sim 10^{-6}$  моль·л<sup>-1</sup>) межмолекулярным тушением можно пренебречь. Когда акцептор присоединяется к порфириновому донору, появляется дополнительный путь затухания возбужденного состояния последнего, а именно внутримолекулярный синглетный энергетический перенос (с константой скорости  $k_{EN}$ ).<sup>19</sup>

Важную информацию о фотопроцессах, протекающих в модельных системах, можно получить из спектров эмиссии. Тушение флуоресценции порфиринового донора, сопровождающееся увеличением интенсивности флуоресценции акцептора, служит показателем внутримолекулярного переноса синглетной энергии возбуждения.<sup>19,50,51</sup>

Обязательным условием функционирования природных светособирающих антенных комплексов является высокая эффективность переноса энергии. Для точного определения квантового выхода ( $\Phi$ ) энергетического переноса используют несколько методов. Один из них включает тщательное сравнение спектров стационарного поглощения и возбуждения флуоресценции. Однако такие факторы, как высокий квантовый выход флуоресценции, значительное перекрывание спектров флуоресценции донора и акцептора, а также присутствие остаточных количеств исходных мономеров, не позволяют достоверно определить точную величину эффективности энергетического переноса в ансамблях посредством статических измерений. Альтернативный метод ее оценки заключается в сравнении скоростей энергетического переноса

и конкурирующих каналов затухания возбужденного состояния донора (см. рис. 2).

Определение этим методом квантового выхода энергетического переноса от цинксодержащего порфирина к свободному основанию в димерных ансамблях **12a–i** показало, что процесс является чрезвычайно эффективным ( $\Phi = 87–99\%$ ),<sup>28–31,51</sup> несмотря на достаточно большое расстояние (20 Å) и слабое взаимодействие между хромофорами. Аналогичные результаты были получены при исследовании модельных систем **18a,b**, для которых квантовые выходы энергетического переноса  $\geq 99\%$ .<sup>35</sup> В димерах **22** и **23** происходит эффективный ( $\Phi = 79–99\%$ ) энергетический перенос от октаалкилпорфириновой к тетрафенилпорфириновой компоненте.<sup>37</sup> В ходе исследований этих систем не наблюдалось конкурирующих реакций электронного переноса. Таким образом, энергетический перенос является преобладающим каналом затухания возбужденного состояния порфиринового донора в этих ансамблях.

Реакции энергетического переноса могут протекать по двум основным механизмам. Первый из них — механизм Форстера («через пространство») — определяется взаимодействиями переходных дипольных моментов. При этом скорость процесса зависит от взаимной ориентации донора и акцептора, расстояния «центр–центр» между ними, а также от интеграла спектрального перекрытия эмиссии донора и поглощения акцептора. Второй — механизм Декстера («через связь») — реализуется при наличии сильных электрон-обменных взаимодействий, обусловленных тесным контактом донора и акцептора или присутствием  $\pi$ -сопряженного мостика между ними.<sup>52</sup>

Результаты исследований показывают, что линейные  $\pi$ -сопряженные полииновые и полиеновые спейсеры усиливают электрон-обменные взаимодействия «через связь» между двумя порфириновыми макроциклами в донорно-акцепторных биспорфириновых системах.<sup>19</sup>

Значения констант скорости внутримолекулярного энергетического переноса в системах **3b,c**, содержащих порфириновые макроциклы в *мета*- и *пара*-положениях арильного цикла, практически одинаковы, несмотря на различие в расстояниях «центр–центр» между хромофорами, что является очевидным доказательством электронного взаимодействия «через связь» в этих соединениях. Сравнение скоростей энергетического переноса в линейном димере **3c** ( $k_{EN} = 5.7 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup> при расстоянии «центр–центр», равном 26.2 Å) и в дифенилполиин-связанном биспорфирине **1d** ( $k_{EN} = 1.9 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup> при расстоянии «центр–центр», равном 27.0 Å) показывает, что 1,4-бис(фенилэтинил)фениленовый мостик обладает меньшей способностью к опосредованию электронных взаимодействий «через связь», чем дифенилполииновый спейсер аналогичной длины.<sup>19,20</sup>

Вместе с тем скорости энергетического переноса, наблюдаемые для биспорфиринов **13a,b**, в которых расположение порфириновых циклов и структура спейсера аналогичны таковым в димере **3c**, согласуются со значением, оцененным в рамках приближения Форстера ( $k_{EN} = 4.9 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>), что свидетельствует о возможности протекания электронного энергетического переноса в этих соединениях «через пространство».<sup>32</sup> Вероятно, в данном случае во взаимодействие электронных систем пигментов вносят вклад оба механизма.

Энергетический перенос в диарилэтин-связанных ансамблях **12a–e** протекает преимущественно по механизму «через связь», опосредованному  $\pi$ -электронной системой линкера. Это предположение подтверждается тем, что значения констант скорости энергетического переноса для всех димеров серии  $7.5 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>  $< k < 4.2 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> — намного превышают величину  $1.4 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>, предсказанную теорией Форстера для механизма «через пространство».

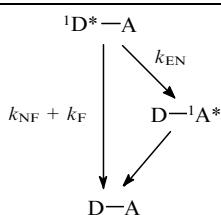


Рис. 2. Схема возможных путей затухания синглетного возбужденного состояния донора (D — донор, A — акцептор).<sup>19</sup>

Согласно гипотезе Линдсея, критической структурной характеристикой, определяющей возможность протекания энергетического переноса по механизму «через связь», является величина двугранного угла между порфириновым макроциклом и арильными кольцами линкера. Так, из-за стерических препятствий, создаваемых введением *ортопозаместителей* в состав связывающего линкера, его арильные циклы не могут располагаться в плоскости порфириновых колец, что вызывает уменьшение орбитального перекрывания и приводит к пятикратному понижению скорости энергопереноса «через связь». В димере **12e** этот эффект доминирует над другими, такими как оттягивание электронной плотности и взаимодействие *p*-орбиталей *ортопозаместителей* и *мезо*-атомов углерода порфирина.<sup>28, 51</sup>

Аналогичные результаты получены при сравнении скоростей синглет-синглетного энергетического переноса в двух сериях бис(фенилэтинил)фенилен-связанных биспорфиринов **3a–c** и **4a–c**. В димерах **3a–c** β-алкильные группы, находящиеся в соседних положениях с местом присоединения мостика, удерживают его практически перпендикулярно к плоскости порфиринов, сводя таким образом к минимуму электронные взаимодействия порфирина с мостиком. Ослабление этого конформационного ограничения в димерах **4a–c** является одной из причин усиления электронных взаимодействий между порфиринами и увеличения скорости энергетического переноса «через связь» в этих системах по сравнению с биспорфиринами **3a–c**.<sup>21</sup>

Суперобменный механизм с участием связывающего хромофора отвечает также за повышение скорости энергетического переноса в системах **19a,b**, в которых взаимное пространственное расположение порфириновых макроциклов и мостика жестко фиксируется.<sup>53</sup>

В то же время понижение степени сопряжения π-электронных систем линкера и порфиринов сопровождается некоторым возрастанием доли переноса энергии «через пространство» в общем энергетическом переносе. Так, в димерах **12d,e**, в которых заместители ограничивают вращение арильных колец линкера, вклад последнего механизма в процесс энергетического переноса превышает 10%.<sup>28, 51</sup>

Экспериментально определенные константы скорости энергетического переноса для димеров **22a** ( $2.4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ), **23a** ( $8.5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ) и **23b** ( $2.5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) хорошо согласуются со значениями, предсказанными теорией Форстера. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что в рассматриваемых моделях макроциклы не могут располагаться в одной плоскости со связывающей фенильной группой вследствие стерических ограничений, поэтому исключается непосредственное сопряжение между π-системами порфиринов и линкера и, согласно гипотезе Линдсея, увеличивается вклад механизма переноса энергии «через пространство» в общем энергетическом переносе.<sup>37</sup>

Перенос энергии в природных фотосинтетических системах протекает чрезвычайно быстро. Один из подходов для увеличения скорости энергетического переноса в синтетических ансамблях заключается в сокращении расстояния между порфиринами. Так, константа скорости энергетического переноса в биспорфирине **3a** примерно на порядок превышает значение, полученное для димера **3c** с идентичным спайсером, но вдвое большим расстоянием между хромофорами.<sup>20</sup> В димере **4a** с близко расположенными порфириновыми фрагментами скорость энергетического переноса больше, чем в системе **4c**, хотя в этом случае эффект не столь значителен.<sup>21</sup>

Скорости энергопереноса в *n*-фенилен-связанных димерах **18a** ( $2.9 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) и **18b** ( $1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) значительно больше, чем в аналогичных по структуре ансамблях с дифенилэтиновым линкером ( $4.2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  для **12a** и  $4.2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  для **12f**).

Наблюдаемое увеличение скорости происходит главным образом за счет усиления электронного взаимодействия порфириновых составляющих, которое является следствием сокращения расстояния между хромофорами в первом случае.<sup>35</sup>

Анализ спектральных свойств гетеродимера **34a** показал, что для «сложенного» конформера, характеризующегося стерической близостью двух макроциклов, расстояние между центрами которых по данным компьютерного моделирования составляет  $\sim 6 \text{ \AA}$ , эффективность переноса энергии близка к 100%. В то же время для изомера с «развернутым» расположением макроциклов и расстоянием между хромофорами  $> 10 \text{ \AA}$  квантовый выход энергетического переноса уменьшается до 74% (см. <sup>54</sup>).

Исследования показали, что при сокращении расстояния между донорной и акцепторной компонентами прямое диполь-дипольное взаимодействие «через пространство» становится преобладающим механизмом переноса энергии в ансамблях **3a**,<sup>20</sup> **18a,b**<sup>35</sup> и **34a**.<sup>54, 55</sup>

В то время как влияние стерических факторов на скорость и механизм энергетического переноса в значительной мере изучено, степень участия связывающего мостика в электронной структуре возбужденного состояния охарактеризована недостаточно. Однако известно, что сила электронного взаимодействия зависит не только от структурных параметров, таких как расстояние между составляющими систему хромофорами и их взаимная ориентация, но и от относительных энергий орбиталей донора, акцептора и спайсерной группы.

Для исследования влияния электронной структуры мостика на скорость энергетического переноса авторы работы<sup>32</sup> использовали системы **13a–c**, которые характеризуются одинаковым расстоянием между макроциклами, хорошо определенной взаимной ориентацией плоскостей двух порфириновых циклов и минимальным сопряжением донора, мостика и акцептора, что позволяет рассматривать компоненты этих систем как индивидуальные хромофоры.

В ходе спектральных исследований модельных биспорфиринов **13a–c** самое сильное тушение эмиссии донора было зарегистрировано для антраценilen-связанного димера **13c**, что указывает на более высокую эффективность процесса энергетического переноса в этом соединении. Кроме того, константа скорости энергетического переноса в димере **13c** ( $k = 10^9 \text{ с}^{-1}$ ) приблизительно в 2 раза превышает значения, полученные для биспорфиринов **13a,b** ( $5.8 \cdot 10^8$  и  $5.4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  соответственно), спайсеры которых включают фрагменты бензола и нафтилина. Приведенные результаты свидетельствуют об усиленном электронном взаимодействии в димере с антраценодержащим спайсером, что предположительно связано с близостью энергетических уровней низших синглетных возбужденных состояний донора, акцептора и антраценового хромофора ( $17\ 500$ ,  $16\ 000$  и  $21\ 600 \text{ см}^{-1}$  соответственно). Однако расцепление энергетических уровней между донором и мостиком, а также между мостиком и акцептором достаточно велико для того, чтобы воспрепятствовать ступенчатому энергетическому переносу с участием промежуточного возбужденного состояния связывающего хромофора.<sup>32</sup>

С целью исследования влияния электронных факторов на степень взаимодействия порфириновых компонент в основном и возбужденном состояниях были сопоставлены фотохимические свойства димерного ансамбля **12f**, содержащего пентафторфенильные группы во всех несвязывающих *мезо*-положениях тетрапиррольного макроцикла, и его нефтотирированного аналога **12a**. Скорость энергетического переноса в биспорфирине **12f** в 10 раз ниже, чем в димере **12a**, несмотря на то, что они оба имеют одинаковый дифенилэтиновый линкер. Меньшая скорость процесса в первом димере припи-

сывается ослабленному электронному взаимодействию между Zn-порфирином и свободным основанием в возбужденном состоянии  $S_1$ .

Степень протекания энергетического переноса «через связь» между составляющими димерных ансамблей определяется электронным и колебательным матричными элементами. В димерах **12a,f**, содержащих идентичные мостики, колебательные вклады одинаковы и взаимодействие между порфириновыми компонентами определяется прежде всего электронным фактором. Величина последнего зависит от природы и распределения электронной плотности молекуллярных орбиталей, участвующих в образовании связи. В молекуле соединения **12a**, как в большинстве *мезо*-замещенных порфиринов, ВЗМО имеет симметрию  $a_{2u}$ , характеризующуюся существенной электронной плотностью на *мезо*-атомах углерода, включая те, к которым присоединяется линкер. Напротив, в димере **12f** пентафторфенильные группы стабилизируют орбиталь симметрии  $a_{2u}$ , что приводит к изменению симметрии ВЗМО на  $a_{1u}$ . Это изменение орбитального упорядочения вызывает уменьшение электронной плотности на периферических *мезо*-атомах макроцикла, где присоединяется линкер, понижая тем самым электронный матричный элемент. Следовательно, скорость энергетического переноса между цинкодержащим порфирином и свободным основанием в димере уменьшается. Дополнительным фактором, вызывающим значительное снижение скорости энергетического переноса в димере **12f**, является перераспределение электронной плотности от *мезо*-атомов углерода орбитали  $a_{2u}$  к пентафторфенильным кольцам вследствие сильной электроноакцепторной природы последних.<sup>29</sup>

Для фторсодержащего димера **18b** также было обнаружено трехкратное понижение скорости энергетического переноса по сравнению с нефтотированым аналогом **18a** ( $1 \cdot 10^{11}$  и  $2.9 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  соответственно). Этот эффект согласуется с фториндцированными изменениями орбитальных характеристик порфириновых компонент, обсужденными выше для *мезо*-диарилэтин-связанных димеров.<sup>35</sup>

Противоположное явление наблюдалось для  $\beta$ -связанных димеров **14a,b**, в которых присутствие пентафторфенильных групп в несвязывающих *мезо*-положениях вызывает усиление электронного взаимодействия. Как следствие, скорость энергетического переноса в димере **14b** ( $k = 4.2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) более чем в 2 раза выше, чем в мезитилзамещенном ансамбле **14a** ( $k = 1.8 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ). Это также обусловлено увеличением вклада орбитали  $a_{1u}$ , имеющей значительную электронную плотность на присоединяющих линкер  $\beta$ -пиррольных атомах, в волновую функцию возбужденного электронного состояния в случае пентафторфенилзамещенных димеров.<sup>33</sup>

Электронные факторы, определяемые различиями в орбитальном упорядочении, являются главным источником 17-кратного уменьшения скорости энергетического переноса в *мезо*-дифенилэтин-связанном  $\beta$ -алкилизамещенном биспорфирином **1a** (см.<sup>19</sup>) по сравнению с *мезо*-арилзамещенным биспорфирином **12a** с идентичным линкером.<sup>29</sup> В частности, восемь  $\beta$ -алкильных заместителей и две арильные группы в *мезо*-положениях каждого из порфириновых фрагментов в димере **1a** обусловливают симметрию ВЗМО  $a_{1u}$ , которая характеризуется отсутствием электронной плотности на *мезо*-атомах углерода, присоединяющих линкер. К тому же метильные группы в  $\beta$ -пиррольных положениях порфиринового макроцикла стерически ограничивают вращение арильных колец линкера, препятствуя их расположению в одной плоскости с порфириновыми макроциклами. Это уменьшает сопряжение их  $\pi$ -электронных систем и таким образом вно-

сит дополнительный вклад в ослабление электронного взаимодействия между компонентами димера.

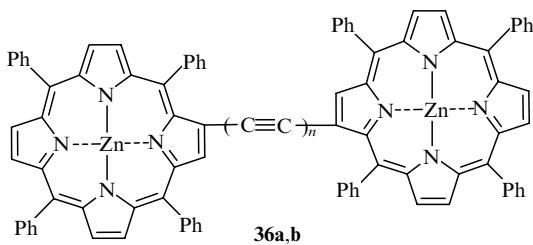
Аналогично объясняется усиление электронных взаимодействий «через связь» и увеличение скорости синглетного энергетического переноса при замене 10,20-диарилоктаалкилпорфириновой составляющей в димерах **3a–c** на тетраарилпорфириновую компоненту в системах **4a–c**.<sup>21</sup>

Таким образом, для того чтобы достигалось наибольшее электронное взаимодействие, место присоединения линкера следует выбирать в соответствии с общим характером замещения тетрапиррольного макроцикла. Для порфиринов, имеющих симметрию ВЗМО  $a_{2u}$ , самое сильное электронное взаимодействие обеспечивают линкеры, ковалентно связывающие *мезо*-положения макроциклов, в то время как для порфиринов с симметрией ВЗМО  $a_{1u}$  более сильное электронное взаимодействие между пигментами должны обуславливать спайсеры, присоединенные в  $\beta$ -пиррольные позиции. Следует также учитывать, что электронная плотность на восьми  $\beta$ -пиррольных атомах углерода при симметрии орбитали  $a_{1u}$  гораздо меньше, чем на четырех *мезо*-атомах при симметрии орбитали  $a_{2u}$ . Следовательно, электронное взаимодействие через спайсер, соединяющий  $\beta$ -положения порфириновых макроциклов, должно быть менее эффективным, чем через идентичный линкер, связывающий *мезо*-атомы углерода.<sup>29,33</sup>

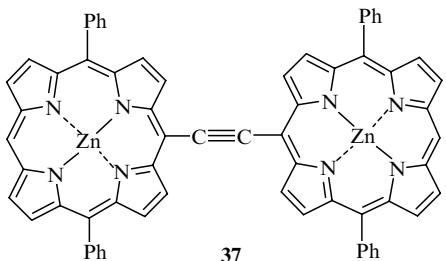
Характеристики НВМО также вносят вклад в опосредованное линкером электронное взаимодействие между хромофорами. Электронный фактор определяется перекрыванием орбиталей  $e_g$  порфирина с  $d_\pi$ -орбиталью металла. Так, увеличение скорости энергетического переноса в кадмийсодержащем ансамбле **12h** (константа скорости  $k = 6.7 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) по сравнению с магнийсодержащим димером **12g** ( $k = 3.2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) отражает возможное участие  $d$ -орбиталей кадмия в электронном взаимодействии.<sup>31</sup> Более сильное взаимодействие «через связь» в цинкодержащем дипорфирине **19b** по сравнению с его неметаллизированным аналогом **19a**, по мнению авторов работы<sup>53</sup>, является результатом взаимодействия  $d_\pi$ -орбиталей металла с порфириновым циклом, которое увеличивает электронную плотность на пиррольных атомах углерода, присоединяющих спайсер.

Влияние топологии связывающего мостика на электронное взаимодействие между порфиринами в основном и возбужденном состояниях исследовалось на примере сопряженных димеров **36** и **37**. Значения энергий максимумов поглощения в области Q-полос  $\beta,\beta$ -связанных ансамблей **36a,b**, по существу, сходны с таковыми в случае изолированного цинкового комплекса тетрафенилпорфирина, что указывает на слабое электронное взаимодействие хромофоров в основном и низшем синглетном электронно-возбужденном состояниях. Напротив, существенный батохромный сдвиг и увеличение интенсивности низкоэнергетического поглощения в области Q-полос, наблюдавшиеся для *мезо,мезо*-связанного димера **37**, свидетельствуют о наличии сильных электронных взаимодействий порфириновых макроциклов. Эти данные согласуются с предсказанным на основании приведенного выше анализа электронной структуры порядком изменения величины электронного взаимодействия ( $\text{мезо,мезо} > \text{мезо,}\beta > \beta,\beta$ ) для *мезо*-замещенных порфиринов при фиксированном значении угла закручивания между тетрапиррольными плоскостями. Кроме того, по сравнению с  $\beta,\beta$ -связанными димерами барьер вращения относительно этинового линкера для *мезо,мезо*-связанного ансамбля **37** является минимальным. Это позволяет предположить, что при комнатной температуре в растворе преобладают конформеры, в которых компоненты *мезо,мезо*-связанного

димера имеют плоскую структуру и максимальное сопряжение.<sup>44, 45</sup>



$n = 1$  (a), 2 (b).



Приведенные данные указывают на то, что электронная структура в сочетании со стерическими факторами играет важную роль в достижении эффективного электронного взаимодействия и высокой скорости энергетического переноса в димерных ансамблях.

В фотосинтетических модельных системах широко используются цинковые комплексы порфиринов, которые по своим структурным, химическим и фотофизическими характеристикам аналогичны хлорофиллам и бактериохлорофиллам. Однако природные фотосинтетические пигменты содержат магний в хлориновом цикле. Для исследования влияния замещения металла на фотодинамическое поведение биспорфиринов были сопоставлены спектральные свойства ансамблей **12a,g,h**, содержащих в одном из макроциклов цинк, магний и кадмий соответственно. Скорости энергетического переноса для трех димеров близки, что, по-видимому, обусловлено одинаковым электронным взаимодействием хромофоров в магний-, цинк- и кадмийсодержащих биспорфиринах. Однако из-за большего времени жизни возбужденного состояния Mg-порфирина (10 нс) по сравнению с Zn-порфирином (2 нс) квантовый выход энергетического переноса для магнийсодержащего димера ( $\Phi = 99.7\%$ ) несколько выше, чем для цинксодержащего ( $\Phi = 99\%$ ). Хотя это различие незначительно для изолированного димера, оно может усиливаться в мультипорфириновых ансамблях, для которых наблюдается большое число стадий энергетического переноса.<sup>30</sup> Более существенное уменьшение эффективности энергетического переноса в случае кадмийсодержащего димера ( $\Phi = 87\%$ ) почти полностью объясняется очень коротким временем жизни возбужденного состояния Cd-порфирина (~100 пс), что, в свою очередь, может быть связано с ускорением конкурирующего с энергетическим переносом синглет-триплетного межсистемного перехода из-за присутствия тяжелого металла.<sup>31</sup> Кроме того, магний- и особенно кадмийсодержащие биспорфирины более лабильны по отношению к деметаллированию и photoхимическому окислению, а также в большей степени подвержены электронному переносу, в то время как цинксодержащие димеры достаточно устойчивы к этим побочным реакциям.

Полученные результаты показывают, что способные к высокoeffективному энергетическому переносу синтетические ансамбли могут быть построены как из Mg-, так и из Zn-содержащих порфиринов, при этом выбор металла дол-

жен осуществляться с учетом всех упомянутых выше фактов.<sup>30</sup> Кроме того, крайне высокая скорость ( $k = 1.1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) и почти количественная эффективность энергетического переноса в димере **12i**, содержащем цинковый и магниевый комплексы тетраарилпорфирина, обуславливают привлекательность сочетания этих металлокомплексов в одном ансамбле. Вместе с тем использование кадмииевых комплексов в искусственных энергопреобразующих системах ограничивается заниженной эффективностью энергетического переноса и лабильностью этих соединений.<sup>31</sup>

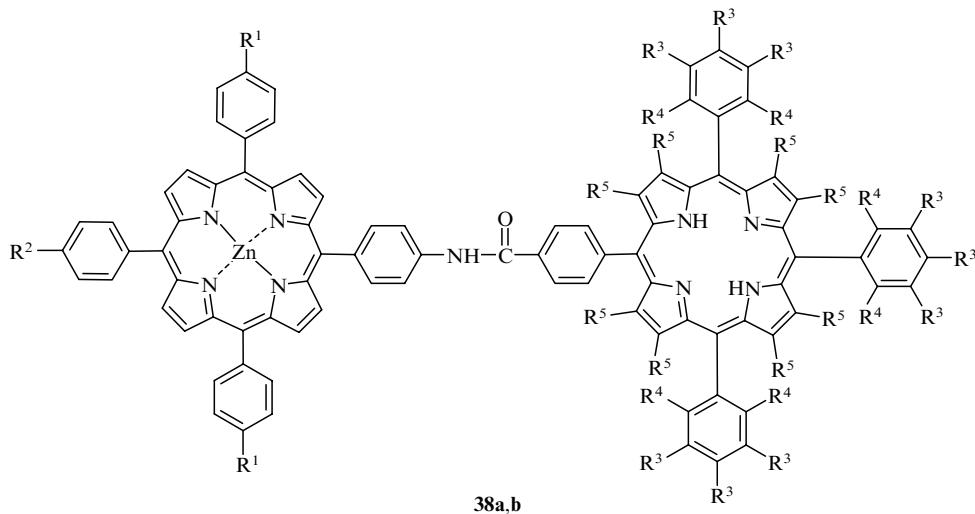
Обсуждено влияние параметров окружающей среды, таких как вязкость, полярность растворителя и температура, на фотодинамическое поведение диарилэтин-связанных ансамблей **12a–d**.<sup>51</sup> Исследования показали, что скорости энергетического переноса в вязкой среде — касторовом масле — в 1.3–1.9 раза меньше, чем в толуоле. Это объясняется тем, что большая вязкость среды, возможно, ограничивает вращение арильных колец линкера вокруг одинарной связи, не позволяя им располагаться в одной плоскости с порфиринами, и, следовательно, уменьшает электронное взаимодействие «через связь» между порфириновыми макроциклами.

При понижении температуры до 150 К скорости энергетического переноса в рассматриваемых димерах несколько уменьшаются. По-видимому, замерзание растворителя также ограничивает подвижность арильной группы. Возможно, понижение температуры приводит и к изменению величины среднего двугранного угла между линкером и порфирином. Степень термоиндуцированных конформационных изменений зависит от наличия вращательных ограничений в линкере. Поэтому наибольшее уменьшение скорости энергетического переноса (в 2.5 раза) наблюдается для димера **12a**, в котором из-за отсутствия торсионных ограничений возможен широкий диапазон двугранных углов, в то время как для ансамбля **12d** не обнаружено изменения скорости процесса с понижением температуры.<sup>51</sup>

В порфирин-хлориновой системе **34a** с простой эфирной связью между макроциклами динамика синглет-синглетного энергетического переноса меняется в зависимости от температуры. При 293 К энергия возбуждения многократно мигрирует между взаимодействующими донорной и акцепторной компонентами в пределах времени жизни флуоресценции акцептора, поскольку скорости прямого и обратного энергетического переноса более чем на порядок превосходят скорости дезактивации состояний  $S_1$  порфирина и хлорина. Напротив, при 77 К перенос энергии возбуждения от порфириновой к хлориновой компоненте является необратимым, так как рассчитанная скорость обратного переноса в этом случае гораздо меньше скорости дезактивации состояния  $S_1$  акцептора.<sup>55</sup>

Как было показано, полярность растворителя слабо влияет на эффективность и скорость энергетического переноса в диарилэтин-связанных димерах. Однако в полярном растворителе — диметилсульфоксиде — наблюдалось значительное тушение флуоресценции свободного основания порфирина в димерах **12a,b**, которое приписывают переносу заряда от соседнего металлокомплекса.<sup>51</sup> Еще в большей степени этому процессу подвержены магнийсодержащие ансамбли вследствие увеличения движущей силы переноса электрона.<sup>30</sup>

Подобный фотоиндуцируемый электронный перенос к возбужденному синглетному состоянию описан также для гибридного порфирин-хлоринового димера **26b** (см.<sup>38</sup>) и для биспорфиринов **38a,b** (см.<sup>36</sup>). Необходимо подчеркнуть, что перенос заряда происходит после того, как возбуждение достигает акцептора, и не оказывает ощутимого влияния на энергетический перенос между донорной и акцепторной компонентами в рассматриваемых ансамблях.<sup>51</sup>



$R^1 = Me$ ,  $R^2 = NHCOMe$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = R^5 = Cl$  (**a**);  $R^1 = R^2 = NMe_2$ ,  $R^3 = R^4 = F$ ,  $R^5 = H$  (**b**).

Для биспорфиринов, связанных гибкой углеводородной цепью, спектры флуоресценции могут быть интерпретированы с точки зрения существования в растворе двух конформаций: «открытой», для которой тушение флуоресценции донора является относительно неэффективным, и «сложенной», характеризующейся эффективным тушением эмиссии донора за счет синглетного энергетического переноса к акцептору.<sup>57–59</sup> При изменении полярности растворителя одна форма превращается в другую. В частности, для растворов биспорфиринов **35** в толуоле преобладает «открытый» конформер, в то время как в диметилформамиде предпочтительной является «сложенная» конформация, в которой расстояние «центр–центр» между двумя порфириновыми компонентами составляет 18.7 Å. Результатом такого конформационного превращения является увеличение эффективности и скорости энергетического переноса в полярном растворителе.<sup>59</sup>

Знание рассмотренных в этом разделе закономерностей протекания энергетического переноса в зависимости от структурных и электронных факторов, а также параметров окружающей среды полезно для дальнейшего создания более сложных модельных донорно-акцепторных систем.

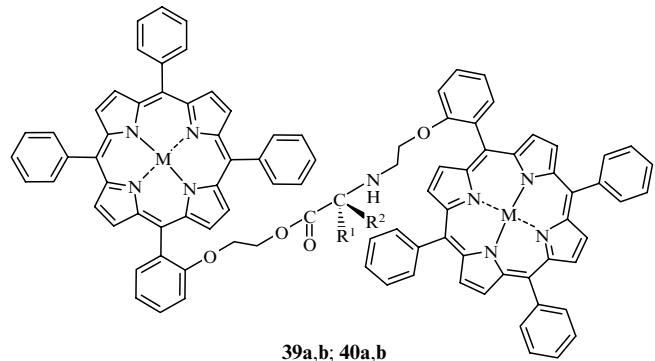
## 2. Димеры порфиринов с пептидными спейсерами

Все описанные выше биспорфирины содержат в качестве спейсеров углеводороды, однако в фотосинтетических антеннальных системах молекулы хлорофиллов и бактериохлорофиллов находятся в белковом окружении, влияющем на их фотофизические свойства.<sup>11,12,60</sup> Синтетические димеры порфиринов, в которых макроциклы соединены друг с другом аминокислотными или пептидными спейсерами, являются удобными объектами для изучения природы и степени внутримолекулярного взаимодействия и реализации транспорта энергии между тетрапиррольными хромофорами в составе природных пигмент–белковых комплексов.

### a. Методы синтеза

В качестве моделей для исследования спектральных свойств хромофоров в биологических фотосинтетических системах были получены димеры порфиринов **39a,b** и **40a,b**, связанные аминокислотным мостиком.<sup>61</sup> Эти соединения синтезировали конденсацией 5-*o*-(2-бромэтокси)фенил-10,15,20-трифенилпорфирина с глицином или рацемическим фенилала-

нином в диметилформамиде в присутствии катализатора межфазного переноса. Выходы димеров **39a,b**, **40a,b** составили 10–15%.

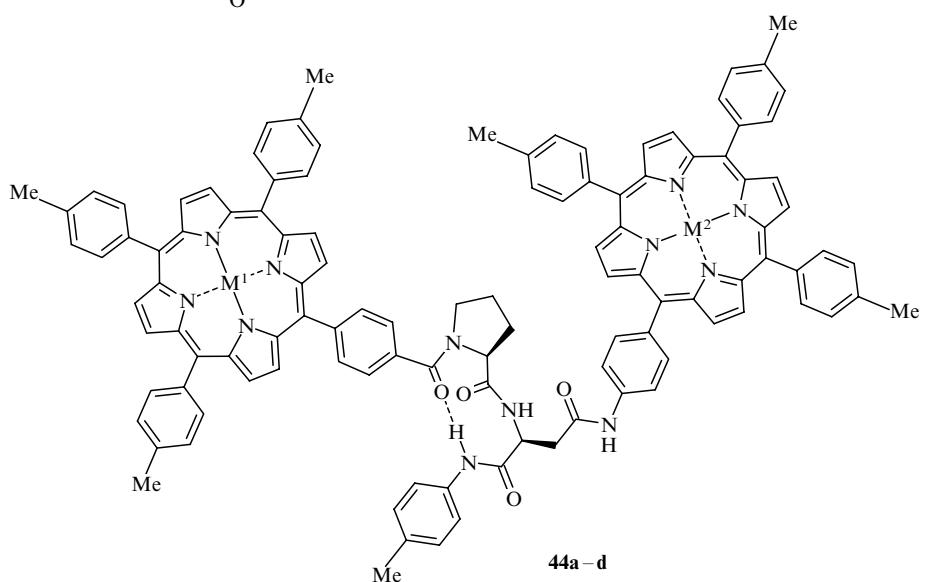
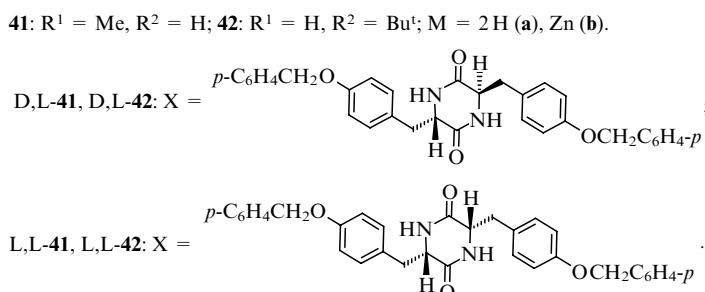
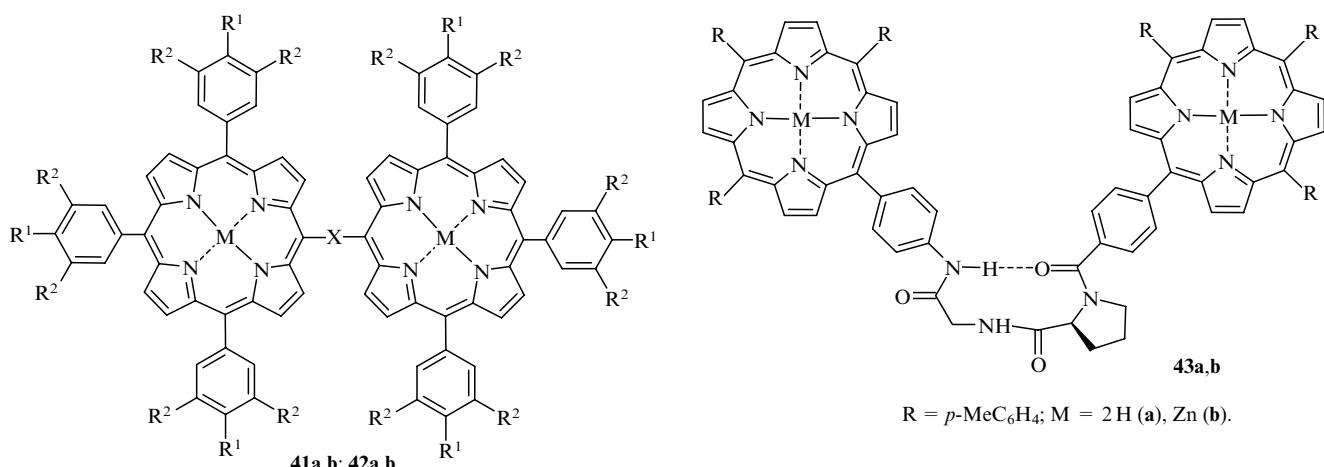


**39:**  $R^1 = R^2 = H$ ; **40:**  $R^1 = Bn$  ( $H$ ),  $R^2 = H$  ( $Bn$ );  $M = 2H$  (**a**),  $Zn$  (**b**).

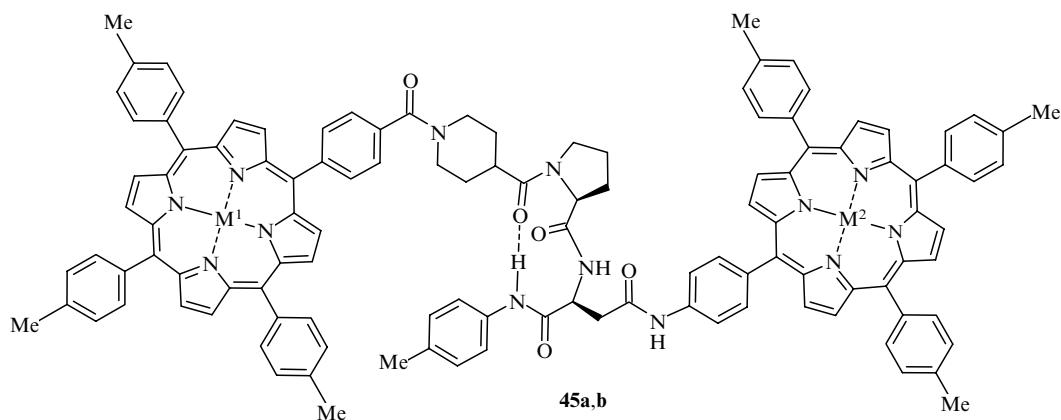
Для изучения внутримолекулярных взаимодействий и энергетического переноса между порфириновыми компонентами были получены димеры порфиринов, в которых макроциклы ковалентно связаны циклическими дипептидами — 2,5-пиперазинионами (соединения **41a,b** и **42a,b**),<sup>62</sup>  $\beta$ -складчатыми олигопептидами (димеры **43a,b**, **44a–d**, **45a,b**)<sup>63</sup> и олиго-L-пролиновыми спейсерами **46a–i**, **47a–i**.<sup>64</sup>

В этих димерах два порфириновых цикла удерживаются в определенной конформации благодаря жестким пептидным спейсерам. Так, в молекулах **43a,b**, **44a–d** и **45a,b** жесткая  $\beta$ -складчатая структура дипептидов обусловлена образованием водородных связей между карбонильными группами в составе порфиринов и аминогруппами аминокислотных остатков пептидов.<sup>63</sup> В димерах **46a–i** и **47a–i**, благодаря циклической структуре боковых цепей, олиго-L-пролиновый спейсер принимает достаточно стабильную спиральную конформацию при условии, что в его состав входит не менее четырех аминокислотных остатков.<sup>18,64</sup>

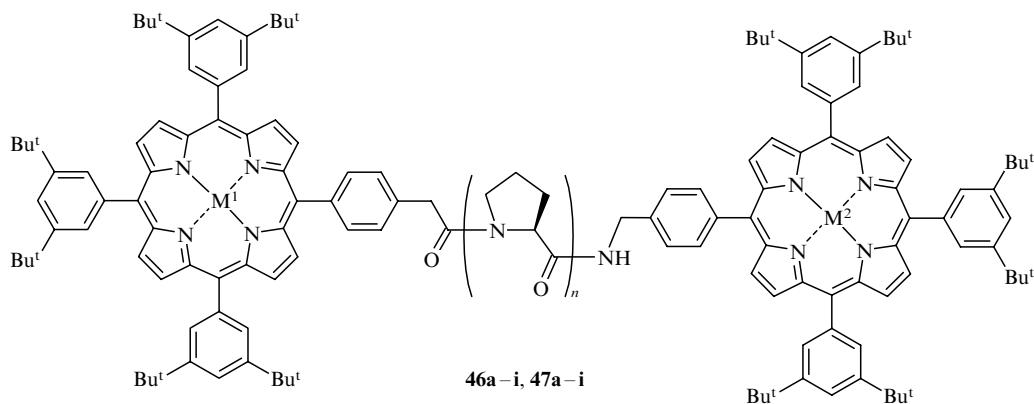
Общая стратегия создания этих соединений основана на использовании стандартных методов пептидного синтеза. Симметричные биспорфирины **41a,b** и **42a,b**, ковалентно связанные эфирной связью с остатками тирозина, образующими 2,5-пиперазинион, синтезировали из цинксодержащих порфиринов **48a,b**, которые, в свою очередь, были получены конденсацией соответствующих ароматических альдегидов с метоксикарбонилбензальдегидом и пирролом, последую-



M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = 2 H (**a**), Zn (**b**); M<sup>1</sup> = Zn, M<sup>2</sup> = 2 H (**c**); M<sup>1</sup> = 2 H, M<sup>2</sup> = Zn (**d**).

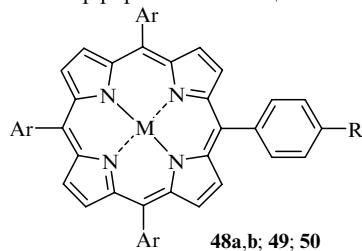


M<sup>1</sup> = 2 H, M<sup>2</sup> = Zn (**a**); M<sup>1</sup> = Zn, M<sup>2</sup> = 2 H (**b**).



**46:**  $M^1 = Zn$ ,  $M^2 = 2H$ ; **47:**  $M^1 = 2H$ ,  $M^2 = Zn$ ;  $n = 0$  (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e), 5 (f), 6 (g), 7 (h), 8 (i).

щим восстановлением сложноэфирной группы до спиртовой, замещением гидроксильной группы на бром и введением цинка в порфириновое кольцо.<sup>62</sup>



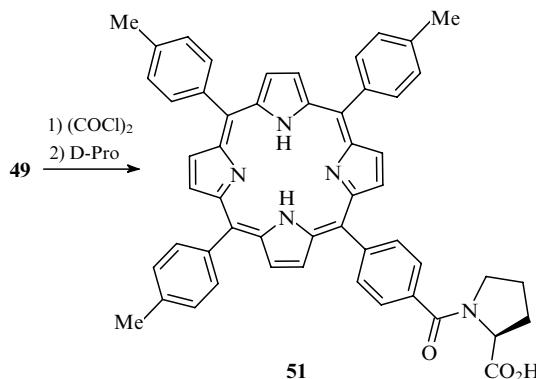
**48:**  $R = CH_2Br$ ,  $M = Zn$ ,  $Ar = 4-MeC_6H_4$  (a),  $3,5-Bu^t_2C_6H_3$  (b);

**49:**  $R = CO_2H$ ,  $M = 2H$ ,  $Ar = 4-MeC_6H_4$ ;

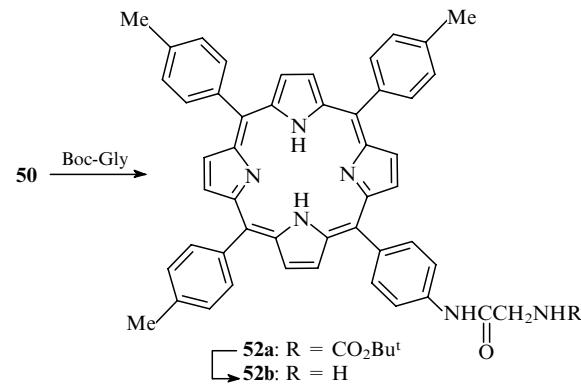
**50:**  $R = NH_2$ ,  $M = 2H$ ,  $Ar = 4-MeC_6H_4$ .

Конденсацией бензилоксикарбонилзашитенного L- или D-тироцина с метиловым эфиром L-тироцина были получены дипептиды, которые после удаления защитных групп превратились в 2,5-пиперазиндионы. В результате взаимодействия последних с порфиринами **48a,b** образовались диастереомерно чистые цинкодержащие димеры **41b** и **42b**, деметаллирование которых привело к соединениям **41a** и **42a**.<sup>62</sup>

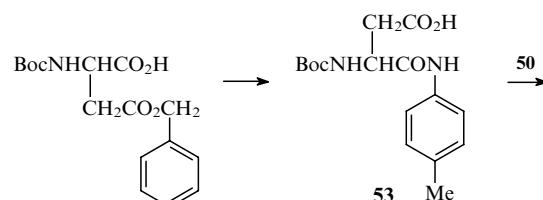
Для синтеза димеров порфиринов **43a,b**, **44a-d** и **45a,b**, связанных β-складчатыми пептидами, применяли альтернативный подход. В качестве порфириновых компонент использовали 5-(n-карбоксифенил)-10,15,20-три-n-толилпорфирин (**49**) и 5-(n-аминофенил)-10,15,20-три-n-толилпорфирин (**50**), а в качестве β-складчатого пептидного спейсера — последовательности аминокислот D-Pro-Gly и D-Pro-L-Asp. Кислоту **49** переводили в хлорангидрид, который реагировал с D-пролином с образованием соединения **51**.

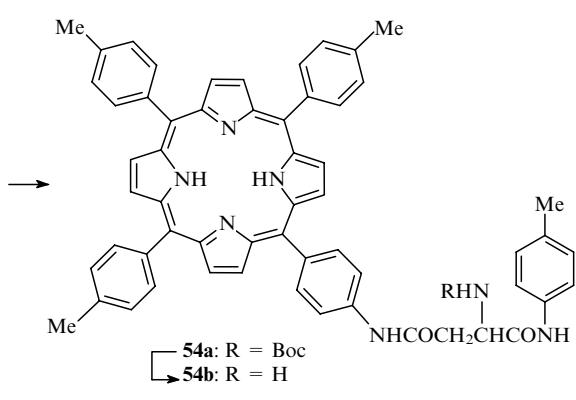


Реакцией амина **50** с *tert*-бутокси carbонилглицином (Boc-Gly) с использованием дициклогексилкарбодиимида (DCC) в качестве конденсирующего агента получали производное **52a**. На последней стадии осуществляли конденсацию кислоты **51** с амином **52b** при действии DCC в присутствии 1-гидроксибензотриазола, которая с выходом 76% привела к порфириновому димеру **43a**, связанному β-складчатым дипептидом. Биспорфирин **43a** был легко превращен в цинковый комплекс **43b** действием избытка ацетата цинка.<sup>63</sup>



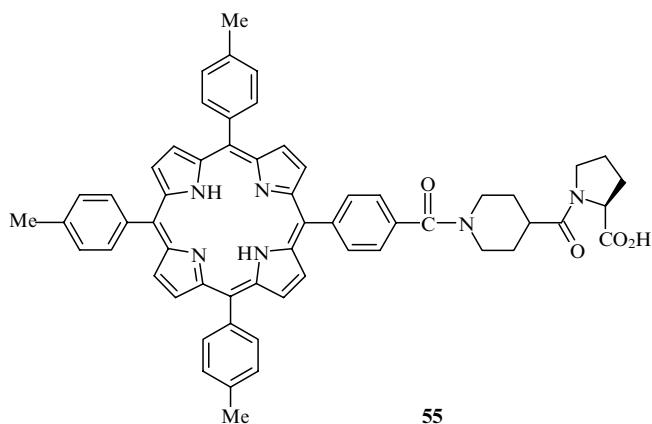
Димеры, в которых оба остатка порфирина связаны с аспарагиновой кислотой, получали следующим образом. Селективная защита β-карбоксильной группы Boc-L-Asp(OH)—OH, последующая защита α-карбоксильной группы и гидролиз бензилового эфира привели к аминокислоте **53** со свободной β-карбоксильной группой. Взаимодействие последней с аминокомпонентой **50** дало производное **54a**. В результате конденсации кислоты **51** с амином **54b** (полученным после удаления защиты в соединении **54a**) с выходом 66% образовался димер **44a**, из которого с выходом 58% был получен комплекс **44b**.





Селективно металлизированные димеры **44c,d** синтезировали конденсацией цинкодержащей порфириновой компоненты со свободным основанием порфирина.<sup>63</sup>

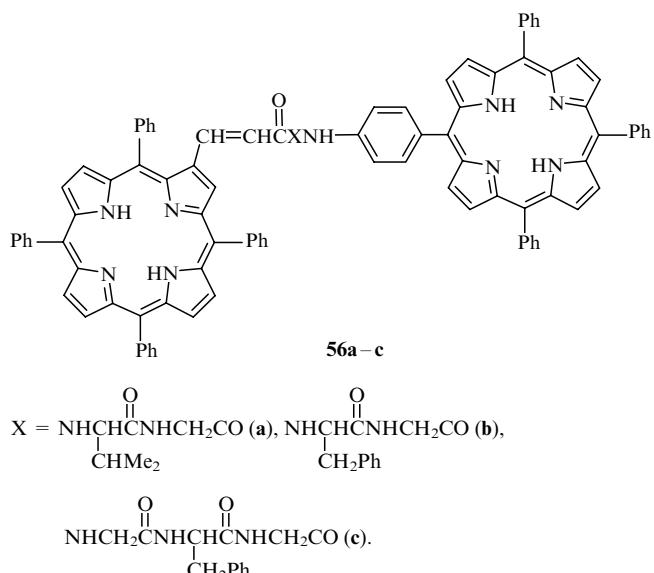
Синтез димера **45a** включал конденсацию 5-(*n*-карбоксифенил)-10,15,20-три-*n*-толилпорфирина (**49**) с пиперидин-4-карбоновой кислотой, взаимодействие полученного продукта с D-пролином с образованием аминокислотного производного **55** и конденсацию последнего с цинковым комплексом порфирина **54b** в присутствии DCC.<sup>63</sup>



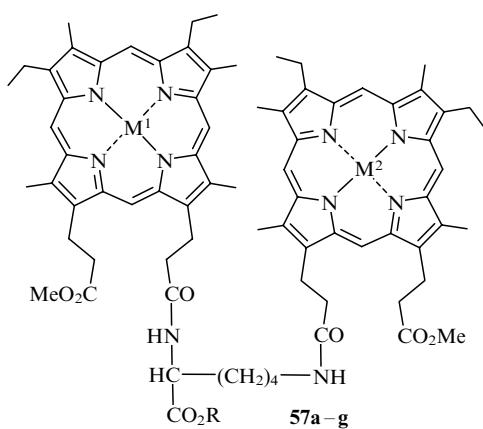
Биспорфирины **45b** синтезировали по аналогичной схеме из цинкового комплекса соединения **55** и свободного основания порфирина **54b**.<sup>63</sup> Такую же стратегию использовали для получения биспорфириновых донорно-акцепторных модельных систем **46a–i** и **47a–i**, соединенных олигопролиновыми спейсерами.<sup>64</sup>

Для создания пептид-связанных биспорфиринов авторы работ<sup>65,66</sup> применяли порфириновые компоненты, различающиеся положением функциональных групп, что позволило получить мезо-β-связанные ансамбли **56a–c**. Интересная особенность этих систем состоит в том, что в составе спейсера присутствует ароматическая аминокислота — фенилаланин. Включение ароматических аминокислот в модельные фотосинтетические системы представляется довольно важным, поскольку установлено, что такие ароматические аминокислоты, как тирозин и триптофан, способны опосредовать взаимодействие между тетрапиррольными хромофорами за счет электронного связывания их молекулярных орбиталей. Замена ароматической аминокислоты на алифатическую позволяет определить степень зависимости силы межхромофорного взаимодействия и эффективности фотоиндуцируемых процессов от природы составляющих спейсер аминокислот. Биспорфирины **56a–c** синтезировали из аминокислотных производных 5-(*n*-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и 2-(2-карбокси-

винил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина дициклогексилкарбодиимидным методом.



С целью изучения хлорофилл-белковых взаимодействий были получены ковалентно связанные димеры мезопорфирина **57a–g**, содержащие в качестве спейсера остаток лизина. Методами электронной спектроскопии и спектроскопии кругового дихроизма показано, что эти димеры способны образовывать комплексы с полипептидами природных светособирающих систем за счет аксиальной координации атомов цинка и никеля с гистидином, а также возникновения водородных связей между карбоксильной группой в составе димера и полярными аминокислотными остатками пептидов. Для синтеза димеров **57a–g** монометиловый эфир мезопорфирина IX был введен в конденсацию с Boc-L- или Boc-D-лизином с использованием в качестве активирующего агента системы *N*-гидрокисукцинимид–DCC. Полученный продукт реагировал со второй молекулой монометилового эфира мезопорфирина в аналогичных условиях.<sup>67</sup>



Соединение <b>57</b>	M <sup>1</sup>	M <sup>2</sup>	R
<b>a</b>	2 H	2 H	OH
<b>b</b>	Zn	2 H	OH
<b>c</b>	Zn	Zn	OH
<b>d</b>	Zn	Zn	OH (D-изомер)
<b>e</b>	2 H	2 H	OMe
<b>f</b>	Zn	Zn	OMe
<b>g</b>	Zn	Ni	OH

## 6. Фотохимические свойства

Фотохимические исследования 2,5-пиперазиндион-связанных систем **41a,b** и **42a,b** показали, что в L,L-димерах **41a,b** с *n*-толильными заместителями наблюдается более сильное взаимодействие хромофоров, чем в L,L-димерах **42a,b** с 3,5-ди-*трет*-бутилфенильными заместителями. Такое различие обусловлено тем, что более объемистые 3,5-ди-*трет*-бутильные группы в молекулах **42a,b** нарушают взаимодействие порфириновых циклов.

Было также замечено, что порфириновые компоненты в L,L-димерах **41a,b** и **42a,b** взаимодействуют сильнее, чем в D,L-димерах. Это объясняется тем, что в L,L-изомерах обе фениловые группы тирозина располагаются по одну сторону от плоскости 2,5-пиперазиниона, в то время как в D,L-изомерах они размещаются по разные стороны этой плоскости. Поэтому порфириновые компоненты L,L-димера находятся на меньшем расстоянии друг от друга, чем хромофоры D,L-димера. Таким образом, сила внутримолекулярного взаимодействия зависит от расстояния между центрами порфириновых циклов.<sup>62</sup>

Результаты, свидетельствующие о зависимости взаимодействий между хромофорами от расстояний «центр–центр», были получены также для димеров **43a,b** и **44a–d**.<sup>63</sup>

Эффективность внутримолекулярного переноса энергии от цинковых комплексов к безметалльным основаниям порфиринов в несимметричных димерах **44c,d** ( $\Phi = 86\%$ ) и **45a,b** ( $\Phi = 76\%$ ) определяется расстоянием между тетрапиррольными компонентами и не зависит от природы связывающего спейсера. В молекулах **46** и **47** эффективность тушения возбужденного состояния цинковых комплексов порфиринов за счет энергетического переноса уменьшается при увеличении числа пролиновых остатков, т.е. при возрастании среднего расстояния между хромофорами, и не зависит от направления переноса. На основании этих результатов было сделано предположение, что в димерах, связанных пептидными спей-

серами, синглетный энергетический перенос осуществляется главным образом «через пространство».<sup>63,64</sup>

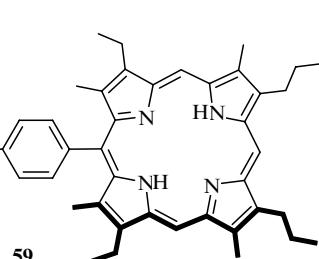
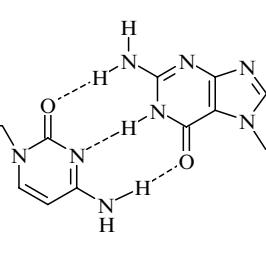
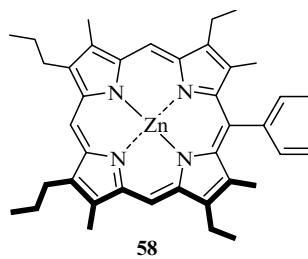
Самым вероятным механизмом энергетического переноса от цинкового комплекса к никельсодержащему порфирину в димере **57g** также является описываемое приближением Форстера диполь–дипольное взаимодействие «через пространство». Наиболее эффективно осуществлялся перенос энергии между порфириновыми циклами, образующими координационные и водородные связи с полипептидами природных светособирающих комплексов. Этот результат показывает, что полипептиды способны индуцировать эффективный внутримолекулярный перенос энергии между пигментами в соединениях, моделирующих фотосинтез.<sup>67</sup>

## 3. Нековалентно связанные биспорфириновые системы

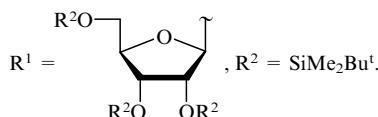
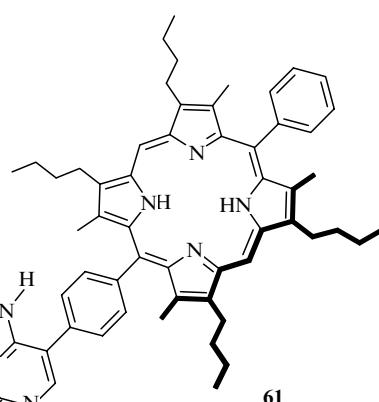
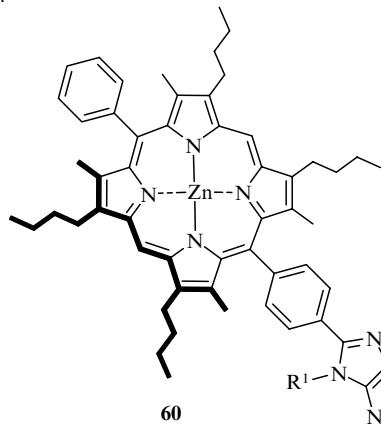
Описанные выше методы конструирования модельных фотосинтетических систем, основанные на образовании ковалентных связей между хромофорами, не всегда подходят для создания многокомпонентных ансамблей. Альтернативный подход включает сборку супрамолекулярных агрегатов посредством нековалентных взаимодействий, таких как образование водородных связей, солевых мостиков, координационных связей между металлом и лигандом.<sup>17</sup>

Стратегия создания нековалентно связанных ансамблей состоит в первоначальном синтезе хромофоров, имеющих специальные участки узнавания, которые затем в результате самосборки образуют упорядоченные многокомпонентные структуры. Полученные таким способом модельные системы по типу связывания аналогичны ансамблям, обнаруженным в светопоглощающих антенных.

Нековалентно связанные супрамолекулярные комплексы могут быть, в частности, сконструированы с использованием парных взаимодействий между комплементарными гетероциклическими основаниями. Одним из первых описанных ансамблей такого рода является комплекс **58–59**, стабилизи-



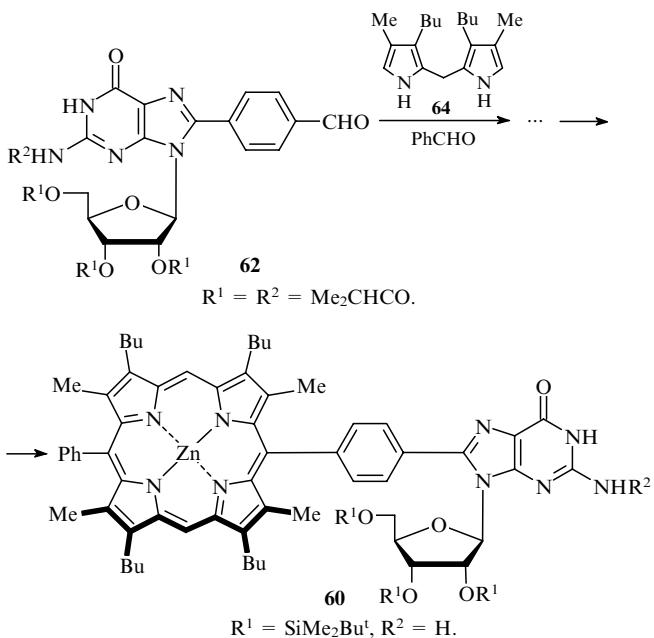
$R = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ .



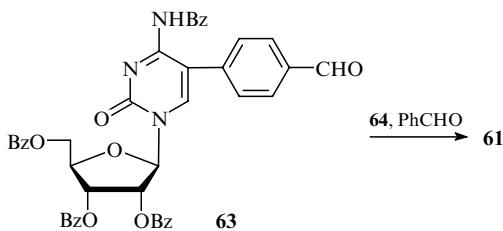
рованный водородными связями между гуанином и цитозином.<sup>68</sup>

Однако эта система первого поколения оказалась очень гибкой, что затрудняло детальное изучение механизма наблюдаемого энергетического переноса. В работе<sup>69</sup> описан синтез жесткого димерного порфиринового ансамбля **60–61**, в котором донор и акцептор соединены через фенильные группы непосредственно с гуанозином и цитидином. Два порфирина располагаются таким образом, что угол между плоскостями их макроциклов составляет  $\sim 90^\circ$ , а расстояние «центр–центр» по оценкам<sup>69</sup> равно  $\sim 22.5 \text{ \AA}$ . При этом каждый порфириновый фрагмент может поворачиваться на  $\sim 45^\circ$  вокруг связи C–C, соединяющей фенильное кольцо и гетероциклическое основание.

Нуклеозидзамещенный порфирин **60** получали конденсацией гуанозинодержащего бензальдегида **62** с бензальдегидом и 4,4'-диметил-3,3'-дибутилпирролилметаном (**64**) по Линдсею с последующим удалением изобутирильной и введением *трет*-бутилдиметилсилильной защиты и металлизированием.



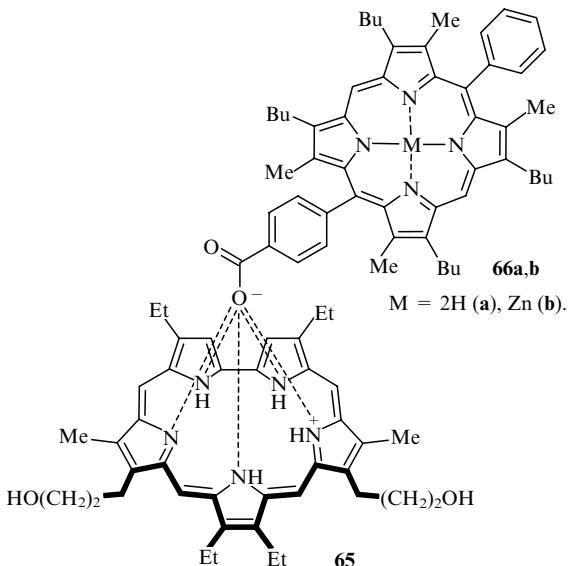
Нуклеозидзамещенный безметалльный порфирин **61** получали по аналогичной схеме исходя из цитидинодержащего бензальдегида **63**.



Взаимодействие цитидинпорфирина **61** с раствором гуанозинодержащего цинкового комплекса **60** в хлористом метилене приводит к образованию трехточечной водородной связи между комплементарными основаниями. Константа связывания гуанозинового и цитидинового производных в ансамбле **60–61** по данным спектроскопии ЯМР<sup>1</sup>H составляет  $22\,000 \pm 2000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  (см.<sup>69</sup>).

Фотоактивные нековалентные комплексы **65–66a** и **65–66b** (см.<sup>70</sup>) собраны из карбоксилатсодержащих порфиринов и монопротонированного пентапиррольного хромофора — сапфира — за счет формирования солевого мостика. Эти системы образуются при смешивании в хлористом метилене порфирина и сапфира в формах свободной кислоты и свободного основания соответственно (константы связывания, оцененные методом спектроскопии ЯМР<sup>1</sup>H, составляют  $\sim 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). В полученных ансамблях два хромофора ориентированы перпендикулярно друг другу, причем порфирин располагается над плоскостью сапфира, и расстояние «центр–центр» между ними равно  $12.5 \text{ \AA}$ .

Составленные модели показывают, что в комплексе **66a,b** сапфирин и порфирин находятся в антипараллельном расположении, в то время как в комплексе **65** — в параллельном. Взаимодействие сапфира с порфирином включает в себя образование водородных связей между гуанином и сапфирином, а также между цитидином и сапфирином. Стабильность комплекса **65** обусловлена солевым мостиком, образованным между цинковым комплексом порфирина и карбоксилатом сапфира.



Показано,<sup>69, 70</sup> что описанные выше нековалентно связанные биспорфириновые системы могут быть использованы в качестве моделей для изучения фотондуцируемого энергетического переноса между пигментами.

Синглет–синглетный энергетический перенос от цинкового комплекса к свободному основанию порфирина в ансамбле **60–61** осуществляется на расстояние  $\sim 22.5 \text{ \AA}$  и характеризуется константой скорости  $k \approx 9.1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  и эффективностью 60%, что согласуется с параметрами, вычисленными на основе приближения Форстера. Полученные результаты показывают, что наиболее вероятным механизмом синглетного энергетического переноса является диполь–дипольное взаимодействие «через пространство». В этом случае водородные связи между комплементарными основаниями служат только для соединения хромофоров и не содействуют протеканию синглетного переноса энергии.

В то же время триплетный энергетический перенос внутри объединенного водородными связями ансамбля **60–61**, доказательством которого служит появление поглощения при 545 нм, характерного для триплетного состояния безметалльного порфирина, по-видимому, осуществляется через водородные связи, играющие в данном случае более активную посредническую роль.<sup>69</sup>

Облучение порфириновой субъединицы в ансамблях **65–66a** и **65–66b** приводит к внутрикомплексному синглет–синглетному энергетическому переносу от порфирина к сапфиру, который характеризуется более низкоэнергетическим первым возбужденным синглетным состоянием. Оцененные константы скорости энергетического переноса для систем, включающих в качестве донора безметалльное основание и цинковый комплекс порфирина, составили  $4.3 \cdot 10^{10}$  и  $1.1 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  соответственно, что согласуется с механизмом Форстера. Быстрый перенос энергии в ансамблях **65–66a** и **65–66b** обусловлен большими значениями интегралов спектрального перекрывания эмиссии порфирина и поглощения сапфира.<sup>70</sup>

Описанные в настоящем разделе донорно-акцепторные ансамбли могут быть включены в состав более сложных многокомпонентных систем, моделирующих природные светособирающие антенные комплексы.

### III. Мультипорфириевые ансамбли

Природные фотосинтетические светособирающие комплексы состоят из нескольких сотен пигментов, участвующих в процессах миграции и переноса энергии возбуждения к реакционным центрам. Поэтому идеальная модельная система должна включать большое и строго определенное число хромофоров с известными фотофизическими свойствами. Молекулярная организация такой системы должна предоставлять возможность для точного контроля взаимной ориентации пигментов целостного ансамбля. Это позволит обеспечить протекание эффективного переноса энергии возбужденного состояния.

Одна из главных проблем, возникающих при создании мультипорфириевых ансамблей, — их ограниченная растворимость. Подходы к решению этой проблемы включают введение длинных алкильных групп в  $\beta$ -пиррольные положения, а также алкильных, 3,5-ди-*трет*-бутилфенильных или орто-дизамещенных фенильных групп в более доступные мезо-положения тетрапиррольных макроциклов. Замещенные таким образом порфирины менее подвержены агрегации и, следовательно, лучше растворимы в органических растворителях, что облегчает синтез, химический и спектроскопический анализ полученных на их основе мультипорфириевых ансамблей.<sup>27</sup>

Другая трудность связана с возможностью тушения возбужденного состояния посредством фотоиндуцируемого электронного переноса, конкурирующего с переносом энергии. Одним из способов ограничения протекания электронного переноса является создание порфириевых ансамблей со значительными фиксированными расстояниями «центр–центр», при которых электронные взаимодействия между пигментами относительно слабы.

#### 1. Методы синтеза

Для создания мультипорфириевых ансамблей могут быть применены два перспективных подхода, а именно блочный синтез ковалентно связанных систем и самосборка пигментов, имеющих специальные участки узнавания. Метод блочного синтеза, включающий конденсацию замещенных иодарил- и этиниларилпорфиринов в мягких условиях в присутствии палладиевого катализатора, был использован для получения линейных тримеров **67**<sup>25</sup> и **68**,<sup>27</sup> линейного амфи菲尔ного ансамбля **69**<sup>34</sup> и звездообразного ансамбля из пяти порфиринов **70**,<sup>30,71</sup> в которых макроциклы связаны диарилэтиновыми спейсерами.

Сообщается<sup>72</sup> о получении дитиапорфиринового ( $N_2S_2$ ) строительного блока и использовании его для построения модельной светособирающей системы **71**. Синтез  $N_2S_2$ -порфирина включает реакцию двух эквивалентов 4-(триметилсилилэтинил)бензальдегида с одним эквивалентом дилитиевого производного тиофена, последующую конденсацию образовавшегося 2,5-бис[4-(триметилилилэтинил)фенилгидроксиметил]тиофена с пирролом в присутствии эфириата трехфтористого бора и удаление триметилилильных защитных групп. Взаимодействие полученного таким образом дитиапорфирина с 5-(4-иодфенил)-10,15,20-три(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирином в присутствии палладиевого катализатора и трифениларсина с выходом 37% приводит к пентамеру **71**.

Одной из задач фотосинтетического моделирования является, как было упомянуто выше, создание молекулярных

ансамблей, которые, подобно природным антенным комплексам, наряду со значительным перекрыванием спектров поглощения акцептора и эмиссии донора характеризуются высокими молярными коэффициентами поглощения как в голубой, так и в красной области спектра. Этими свойствами обладают системы, состоящие из порфиринов и фталоцианинов, которые различаются по своим электронным характеристикам. Кроме того, привлекательной чертой комбинации порфиринового и фталоцианинового хромофоров в одном ансамбле является то, что энергия первого синглетного возбужденного состояния фталоцианина ниже энергии соответствующего состояния порфирина.

Светособирающие ансамбли **72** и **73** содержат соответственно четыре и восемь порфириевых компонент, ковалентно связанных с фталоцианином в звездообразную структуру. Использование фенилэтинового линкера между порфириновой и фталоцианиновой составляющими приводит к сокращению расстояния и усилению межхромофорного электронного взаимодействия в этих системах по сравнению с аналогичными по структуре дифенилэтин-связанными пентамерами **70** и **71**.

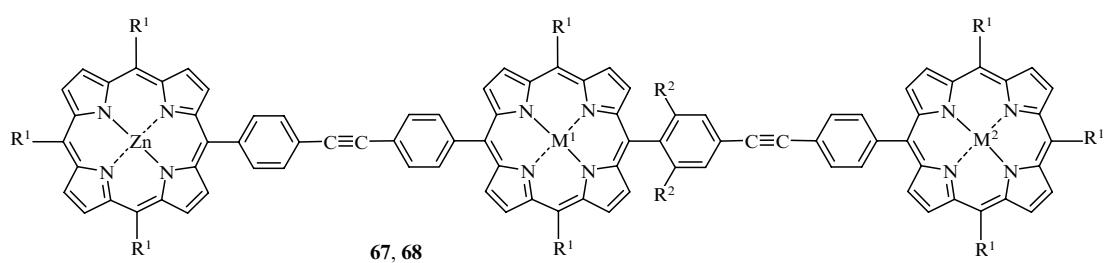
Ансамбли **72a,b** синтезированы с выходами 45 и 15% циклотетрамеризацией этин-связанного порфирифтalonитрила в пентан-1-оле в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундеп-7-ена и хлорида магния или ацетата цинка соответственно. В результате последующих реакций селективного деметаллирования и металлирования получены пентады **72c–e**, содержащие различные металлы в тетрапиррольных макроциклах.<sup>73</sup>

Аналогичный подход использовали для синтеза ансамблей **73a–c**. В этом случае стадии циклотетрамеризации предшествовало катализируемое палладием получение порфиринового димера, содержащего фталонитрильный фрагмент.<sup>74</sup>

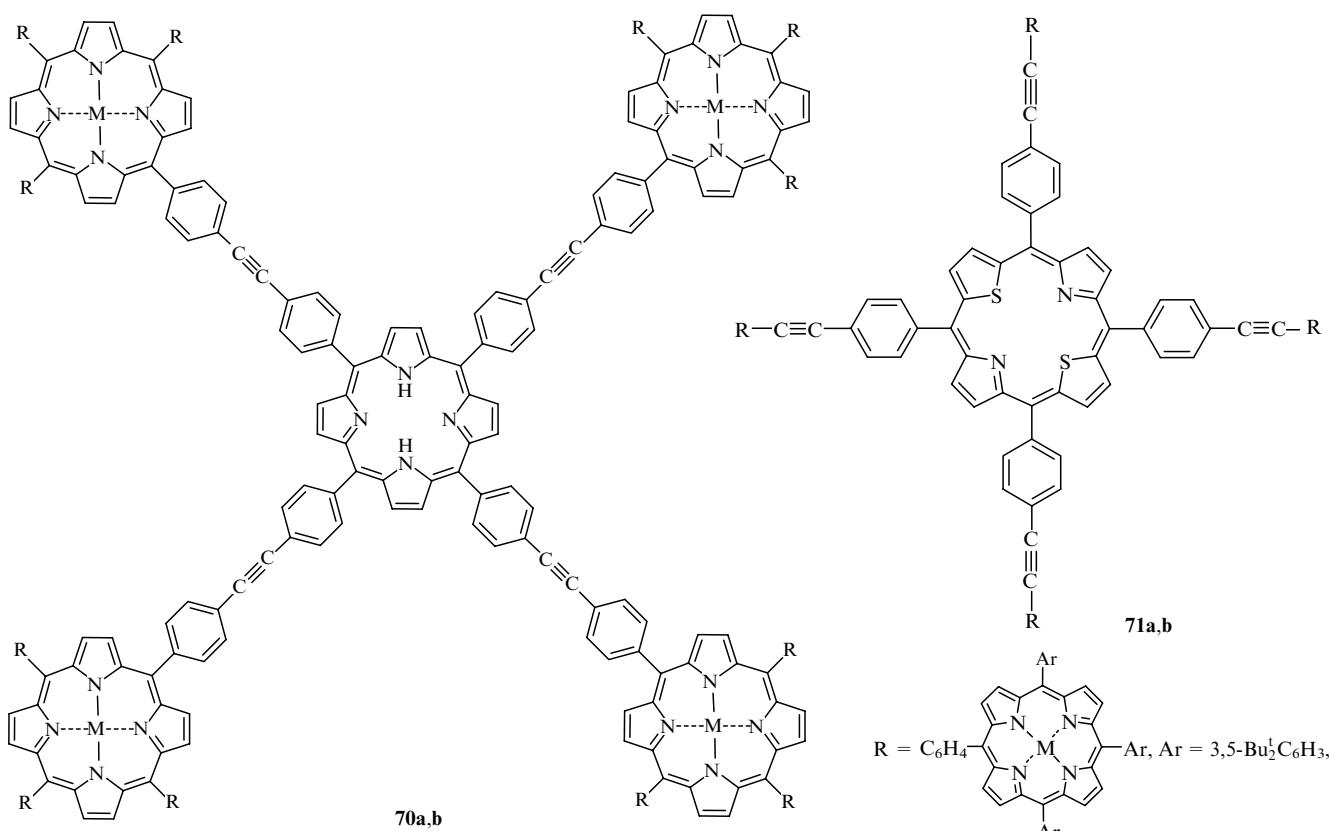
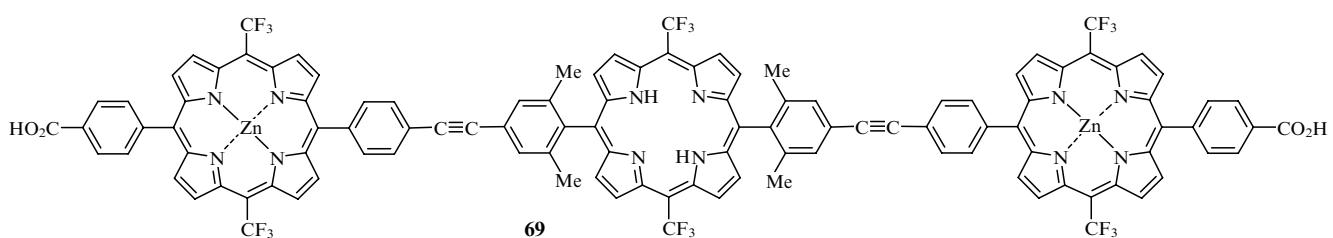
Авторы работы<sup>75</sup> синтезировали линейный ансамбль хромофоров **74**, состоящий из периленовой, биспорфириновой и фталоцианиновой компонент и обладающий повышенной светособирающей способностью вследствие сильного поглощения во всей видимой области спектра. Эта система может функционировать как каскад, направленно передающий энергию возбужденного состояния к акцептору. Ансамбль **74** получали в четыре стадии: 1) синтез трансзамещенных  $AB_2C$ -порфириновых строительных блоков, каждый из которых имеет одну незамещенную мезо-позицию; 2) окислительная мезо,мезо-конденсация порфириновых мономеров с образованием биспорфирина, содержащего фталонитрильную и иодфенильную группы; 3) получение биспорфирифтalonитрилового ансамбля смешанной циклизацией биспорфирина и 4-*трет*-бутилфталонитрила и 4) катализируемая палладием конденсация образовавшегося продукта с этинилпериленом.

Рентгенографическое исследование структур антенных комплексов фотосинтезирующих бактерий показало, что они состоят из двух концентрических круговых ансамблей молекул бактериохлорофилла, нековалентно связанных с апопротеинами (см. рис. 1).<sup>11</sup> Во внутреннем кольце, которое содержит две трети хромофоров, плоскости перекрывающихся молекул бактериохлорофилла *a* ориентированы перпендикулярно поверхности тилакоидной мембранны, тогда как наружном кольце плоскости хромофоров почти параллельны поверхности мембранны. Такое пространственное расположение обеспечивает максимально эффективный энергетический перенос через индуцированное диполь-дипольное резонансное взаимодействие между пигментами в фотосинтетической единице.

Мультипорфириновый ансамбль **75** был сконструирован с целью моделирования пространственного расположения хромофоров во внутренних кольцах природных антенных комплексов. В этой модели шесть порфириновых макро-



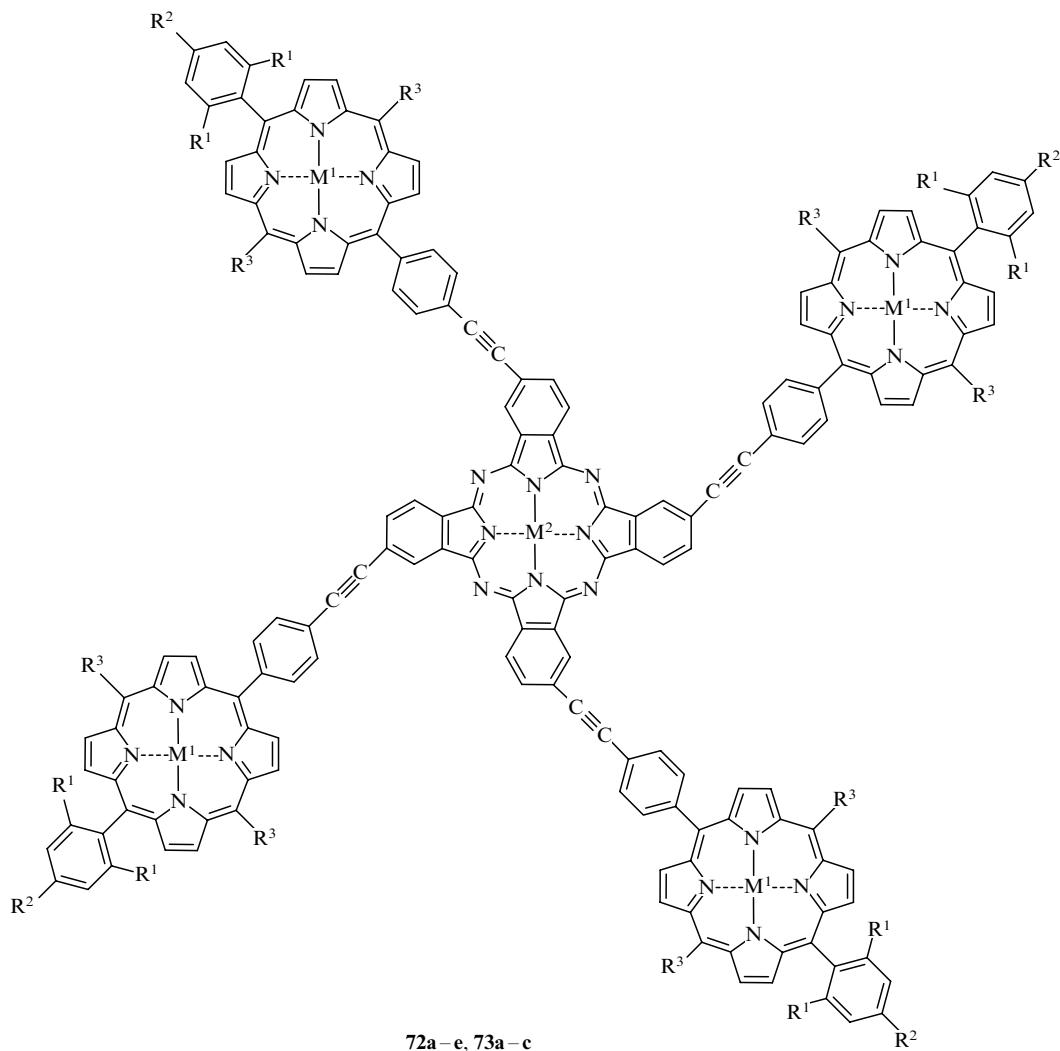
**67:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H, M<sup>1</sup> = 2 H, M<sup>2</sup> = Zn; **68:** R<sup>1</sup> = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Me, M<sup>1</sup> = Zn, M<sup>2</sup> = 2 H.



R = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; M = Zn (**a**), Mg (**b**).

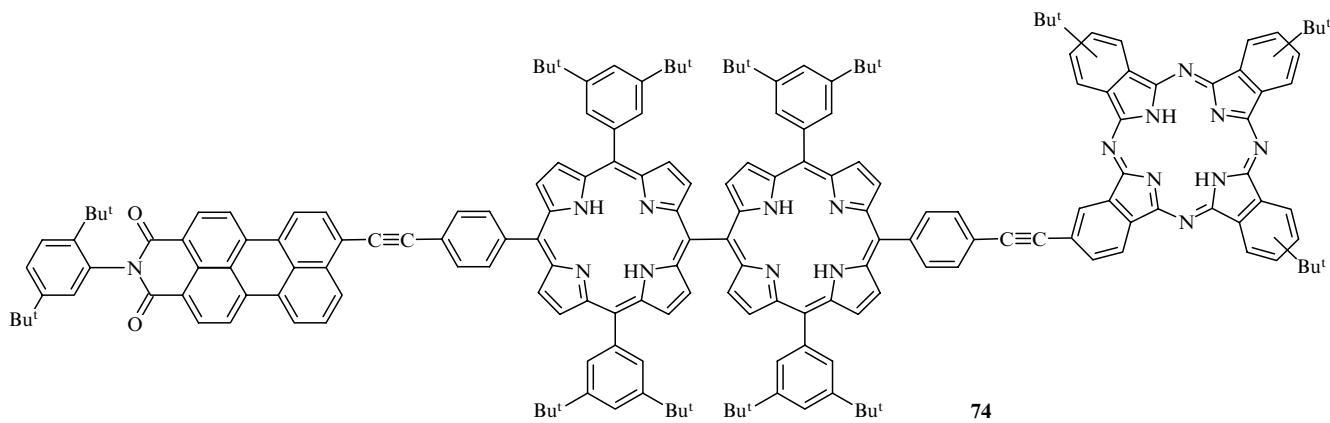
M = 2 H (**a**), Zn (**b**).

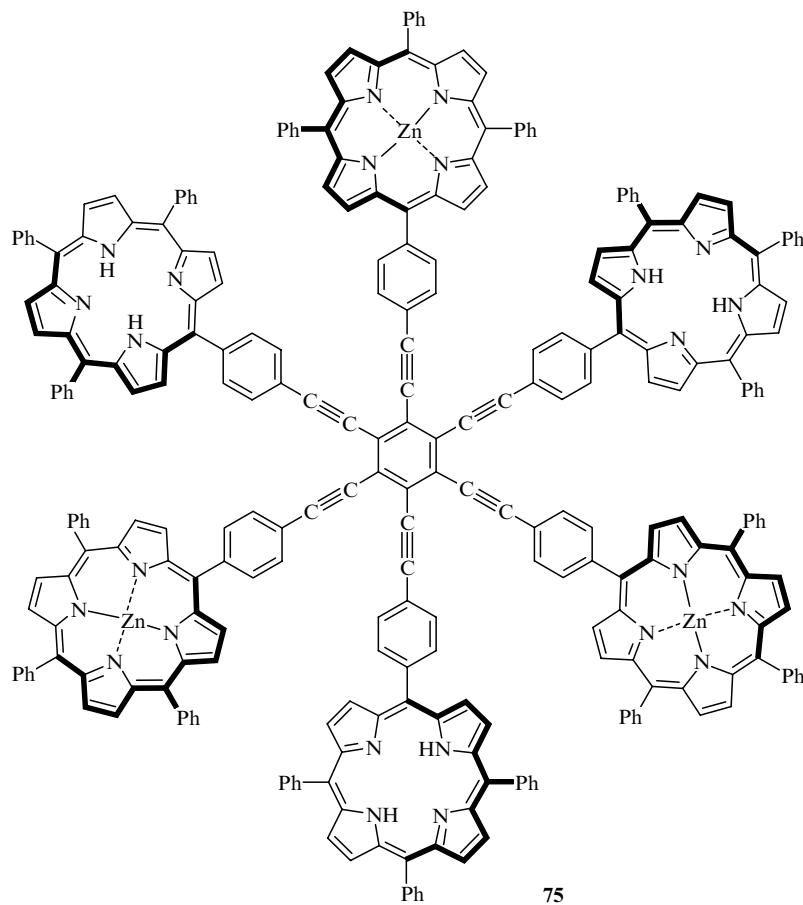
R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Ar, Ar = 3,5-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>,



**72:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me, R<sup>3</sup> = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; **73:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = —C≡C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C≡C—, R<sup>3</sup> = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>;

M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Mg (**a**), Zn (**b**), 2 H (**c**), M<sup>1</sup> = 2 H, M<sup>2</sup> = Mg (**d**), M<sup>1</sup> = Zn, M<sup>2</sup> = Mg (**e**).





циклов ковалентно присоединены через жесткие этинильные линкеры в шесть положений бензольного кольца, которое функционально заменяет белковую матрицу природных комплексов. Диаметр циклического ансамбля **75** равен 46.7 Å, а межхромофорное расстояние «центр–центр» составляет 13.2 Å, что несколько больше среднего расстояния между магниевыми ионами бактериохлорофиллов (~9 Å) в природных системах.

Трехстадийный последовательный синтез гексапорфиринового ансамбля **75** включает реакцию цинкового комплекса 5-(4-иодфенил)-10,15,20-трифенилпорфирина с 1,3,5-трис(триметилсилил)защищенным производным гексаэтилベンзола в присутствии палладиевого катализатора в стандартных условиях, последующее удаление защитных групп и взаимодействие полученного звездообразного тримера с большим избытком безметаллического порфирина. Общий выход ансамбля **75** составляет 11%.<sup>76</sup>

Описаны<sup>77</sup> гексагональные циклические структуры **76a,b**, в которых шесть порфириновых колец, жестко связанных шестью *meta*-диэтилфенильными мостиками, образуют полость с внутренним диаметром ~46 Å. Многостадийный синтез этих ансамблей осуществлен с использованием единственного строительного блока **77**, в котором два защищенных реакционноспособных положения — этинильная группа и атом углерода фенильного цикла — могут быть селективно активированы (схема 2). Так, кросс-конденсация порфиринов **78a** и **79**, которые легко получаются из соединения **77** под действием метилиодида или гидроксида натрия соответственно, в присутствии палладиевого катализатора дает биспорфирин **80a**. Повторение этой трехстадийной последовательности реакций позволяет получить порфириновые тетramerы, конденсация которых с димерными фрагментами и последующая циклизация приводят к образованию гексамерных ансамблей **76a,b**.

В системе **81** восемь хромофоров связаны с полипептидной цепью, которая, по-видимому, после достижения определенной степени олигомеризации образует вторичную  $\alpha$ -спиральную структуру. Такая конформация, обусловленная природной склонностью порфиринов к агрегации, характеризуется перекрыванием хромофоров, что может обеспечивать достаточное электронное взаимодействие для ускоренной миграции энергии возбуждения в пределах ансамбля.

Синтез октамера **81** основан на использовании L-лизин-содержащего порфирина **82**, который с выходом 94% получен конденсацией карбоксильной и аминокомпоненты в присутствии DCC и 1-гидроксибензотриазола (НОВТ). Стrатегия синтеза олигомеров включает селективное удаление *tert*-бутилоксикарбонильной и аллильной защитных групп в мягких условиях (схема 3). Так, обработка порфирилинлина **82** раствором (1 моль·л<sup>-1</sup>) триметилсилхлорида и фенола в дихлорметане приводит к удалению защитной Вос-группы (выход 91%). Снятие аллильной защиты с карбоксильной группы соединения **82** осуществляли в смеси диметилацетамида–пиперидин в присутствии тетракис(трифенилфосфин)палладия с выходом 84%. Димер **83** получали конденсацией амина и кислоты в присутствии DCC и НОВТ. Повторение этого трехстадийного синтеза приводит к образованию тетрамера **84** и октамера **81** с выходами 86 и 80% соответственно.<sup>78</sup>

Стратегию, основанную на упорядоченной сборке хромофоров с помощью специфических нековалентных взаимодействий, применяли для создания модельной фотосинтетической системы **85**. Последняя образуется за счет парных взаимодействий между комплементарными гетероциклическими основаниями при смешивании гуанозинового и цитидинового производных порфирина в хлористом метилене.<sup>69</sup>

Схема 2

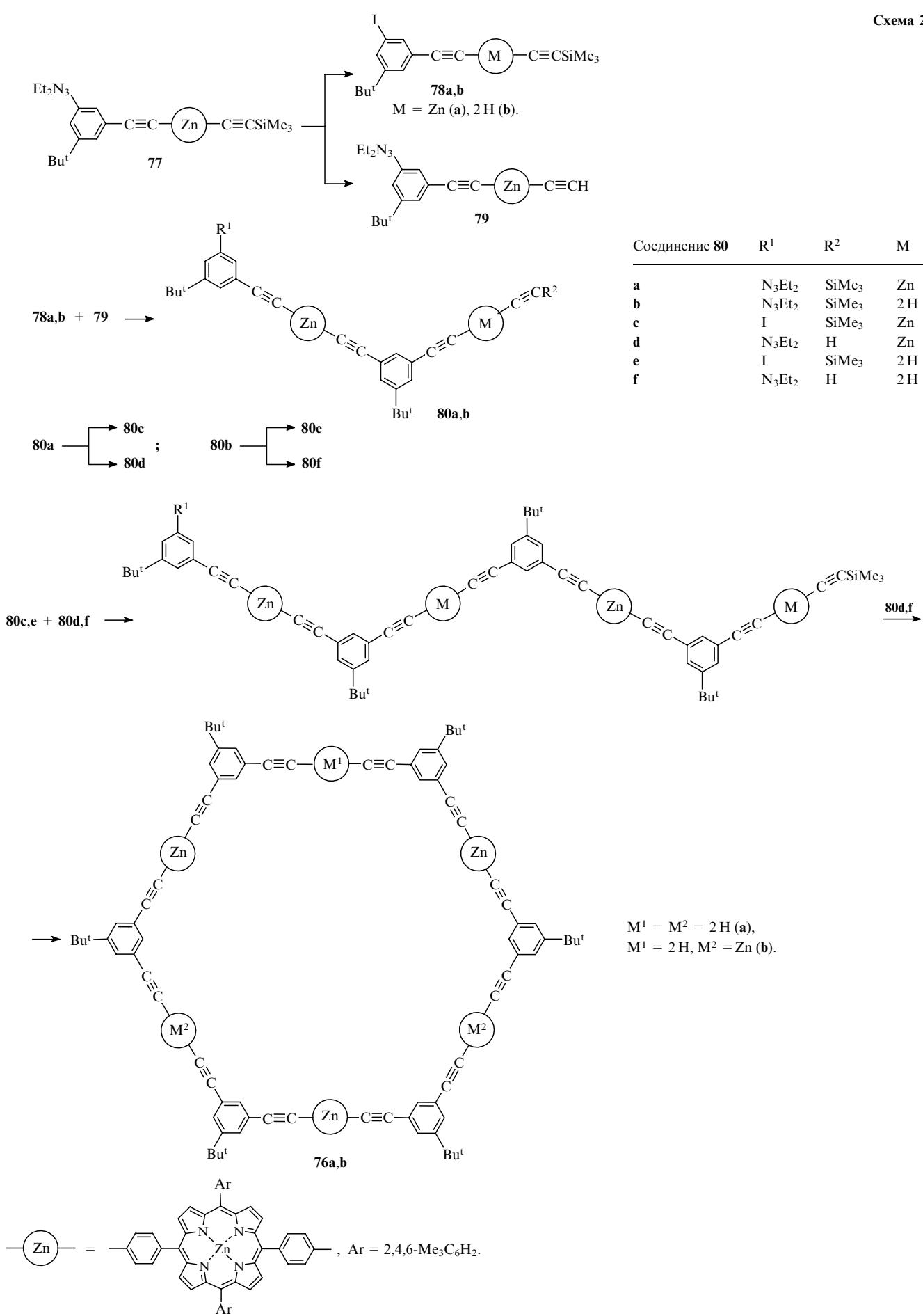
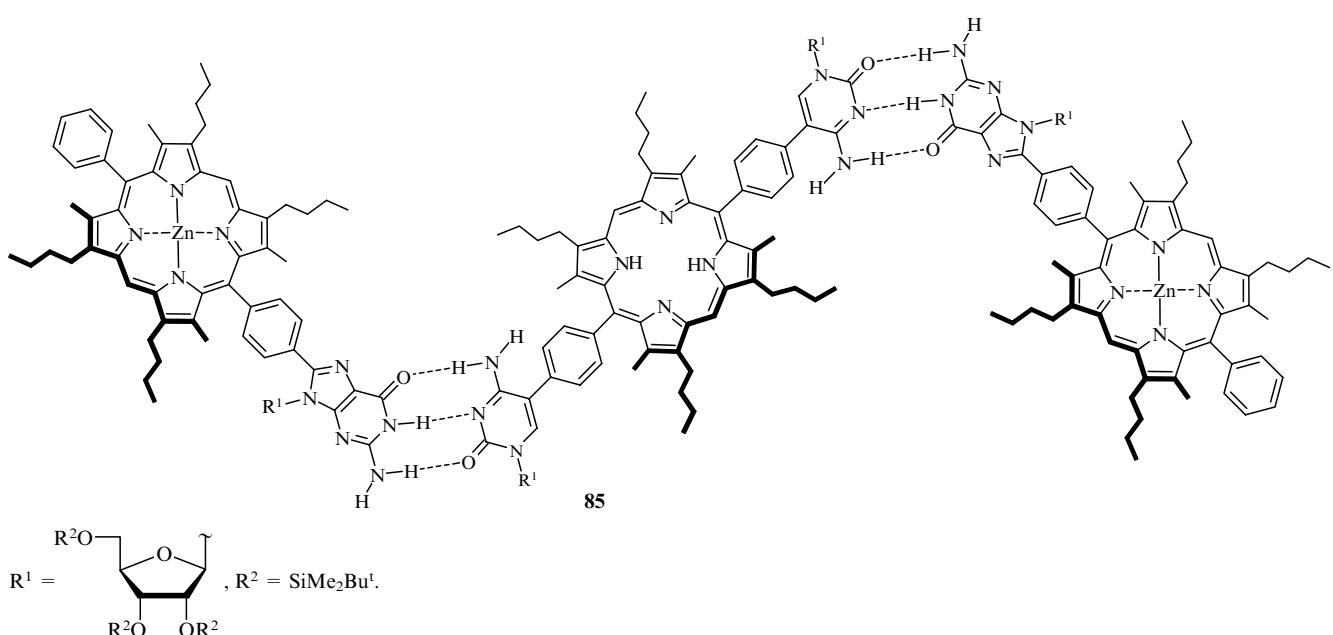
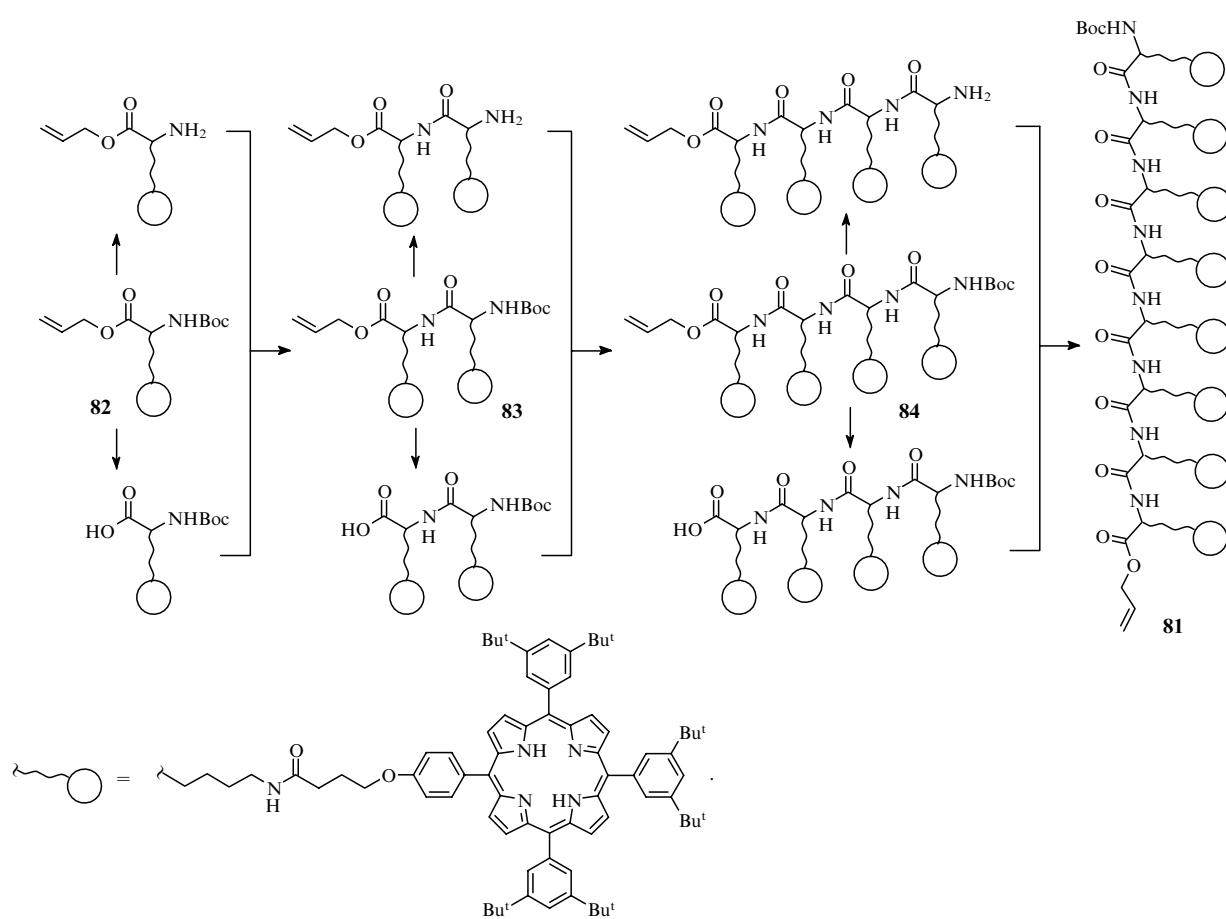


Схема 3



## 2. Фотохимические свойства

При проведении фотохимических исследований системы **70a** было показано, что в спектре флуоресценции преобладает эмиссия из центрального свободного основания порфирина. Квантовый выход эмиссии цинковых комплексов в составе

ансамбля ( $\Phi = 0.38\%$ ) уменьшается в 12 раз по сравнению с таковым для соответствующего мономерного цинкпорфирина. В то же время наличие четырех периферических металло-содержащих порфириновых фрагментов, как оказалось, практически не влияет на выход эмиссии центрального свободного порфиринового основания ( $\Phi = 12\%$ ). Было также

замечено, что спектр возбуждения флуоресценции на всем протяжении практически совпадает со спектром поглощения. На основании этих данных оценен выход энергетического переноса от периферических цинковых комплексов к свободному основанию порфирина ( $\Phi \approx 90\%$ ). Таким образом, пентамер **70a** способен собирать и концентрировать энергию фотонов в центре ансамбля.<sup>71</sup>

Аналогичные результаты получены для ансамблей **71a,b**, в которых происходит эффективный энергетический перенос от периферических порфириновых фрагментов к центральной дитиапорфириновой субъединице.<sup>72</sup>

Квантовые выходы энергетического переноса от фото-возбужденных порфириновых составляющих к центральному фталоцианину в модельных системах **72b–e** превышают 99%. Однако в случае ансамбля **72a** эффективность переноса энергии уменьшается на 40%, что приписывается вкладу переноса заряда от возбужденного порфирина к основному состоянию фталоцианина вследствие возможного более легкого окисления магнийсодержащих порфиринов по сравнению с цинковыми комплексами и свободными основаниями.<sup>73</sup>

Один из способов достижения направленного переноса энергии к конечному акцептору включает использование каскада энергетических переносов вдоль ансамбля последовательно соединенных пигментов. Исследование спектральных свойств линейной молекулярной системы **74** показало, что происходит ультрабыстрый ( $k \geq 3.3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ) и почти количественный перенос энергии в каскаде от перилена к биспорфирину и далее к фталоцианину. Направленное протекание энергетического переноса в этой жестко связанной структуре обусловлено природой донорного и акцепторного хромофоров, связывающих мостики, а также сильными электронными взаимодействиями между пигментами в составе биспорфириновой передающей субъединицы. Кроме того, ансамбль **74** характеризуется значительным перекрыванием поглощения компонентов в видимой области спектра, что определяет его высокую светособирающую способность.<sup>75</sup>

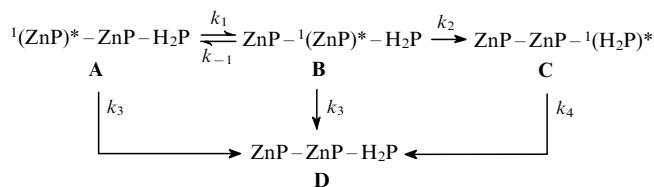
Эффективный перенос энергии синглетного возбужденного состояния от цинковых комплексов к свободным порфириновым основаниям наблюдался в ансамблях **75** ( $\Phi = 98\%$ ) и **76a** ( $\Phi = 91\%$ ), в которых пространственное расположение хромофоров имитирует ориентацию пигментов в светособирающих комплексах природных фотосинтезирующих организмов.<sup>76,77</sup> Вместе с тем в гексамере **76b** энергия переносится от пяти цинкосодержащих хромофоров к единственному акцептору с квантовой эффективностью 40%.<sup>77</sup> Такое значительное различие объясняется увеличением числа непродуктивных стадий энергопереноса между цинкосодержащими порфиринами в ансамбле **76b**.

В нековалентно связанном ансамбле **85**, в котором два цинковых комплекса и одно свободное основание порфирина удерживаются на расстоянии 22.5 Å за счет парных взаимодействий между гуанином и цитозином, синглетный энергетический перенос, в отличие от описанных выше систем, осуществляется по механизму Форстера «через пространство» с константой скорости  $k \approx 9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  и эффективностью 60%. Оптимизация величины квантовой эффективности энергетического переноса в этой системе может быть проведена посредством сокращения приблизительно на 5 Å расстояния между порфириновыми компонентами.<sup>69</sup>

В природных светособирающих комплексах может осуществляться быстрая миграция энергии возбужденного состояния между изоэнергетическими пигментами. Представляется интересным оценить скорость этого процесса. Для того чтобы исследовать динамику процесса и в том числе возможность обратимого энергетического переноса, авторы работы<sup>51</sup> выполнили с некоторыми допущениями

численное моделирование фотодинамического поведения тримера **68**. Во-первых, учитывая идентичность характеристик поглощения двух цинкосодержащих хромофоров, они предполагали, что первоначальное возбуждение распределяется поровну между этими двумя порфиринами. Во-вторых, считали, что в условиях проведения эксперимента двухфотонное поглощение незначительно. В-третьих, допускали, что скорость энергетического переноса от концевого цинкпорфирина (ZnP) к центральному (константа скорости  $k_1$ ) равна скорости обратного процесса ( $k_{-1}$ ). Наконец, скорость энергетического переноса между центральным цинковым комплексом и свободным основанием ( $H_2P$ ) порфирина (константа скорости  $k_2$ ) принимали равной скорости, измениенной для аналогичного димера **12c** (схема 4).

Схема 4



Протекание во времени энергетического переноса между хромофорами в тримере описывается системой дифференциальных уравнений, которая при фиксированном значении  $k_1$  с интервалом 0.5 пс решается относительно концентрации синглетных возбужденных состояний каждого из трех индивидуальных хромофоров в конкретный момент. Построенные с использованием вычисленных значений кривые затухания должны коррелировать с полученными экспериментально моноэкспоненциальными кривыми обесцвечивания поглощения безметаллического порфирина в основном энергетическом состоянии и затухания синглетного состояния цинкпорфиринов. Оцененное таким образом значение константы скорости энергетического переноса между двумя изоэнергетическими цинкосодержащими порфиринами —  $k_1 = k_{-1} = (2.2 \pm 0.8) \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  — сопоставимо с константой скорости переноса энергии между цинковым комплексом и свободным основанием.<sup>51</sup>

Общий квантовый выход энергетического переноса в многокомпонентных порфириновых ансамблях трудно прогнозировать заранее, даже если известны эффективности индивидуальных стадий процесса. Поскольку синтез подобных ансамблей связан со значительными затратами времени и материалов, для рационального конструирования эффективных энергопереносящих молекулярных структур требуется достоверно предсказывать их свойства.

Авторы работы<sup>79</sup> разработали общий аналитический метод, позволяющий моделировать кинетику процесса миграции энергии в слабосвязанных мультипигментных ансамблях, в состав которых входят несколько доноров и один конечный акцептор. Этот подход основан на использовании системы дифференциальных уравнений, описывающих протекание во времени реакций энергетического переноса между соседними хромофорами. Так, для тримерного порфиринового ансамбля **68** эти процессы (см. схему 4) включают миграцию энергии между донорами (константы скорости  $k_1, k_{-1}$ ), энергетический перенос к конечному акцептору ( $k_2$ ), релаксацию синглетного состояния доноров ( $k_3$ ) и конечного акцептора ( $k_4$ ). В данном случае необходимо рассмотреть четыре конфигурации, взаимодействие которых описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= (-k_1 - k_3)A + (k_{-1})B, \\ \frac{dB}{dt} &= k_1A + (-k_{-1} - k_2 - k_3)B, \end{aligned}$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2B - k_4C,$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3A + k_5B + k_4C,$$

где  $A - D$  — концентрации состояний **A**—**D** соответственно.

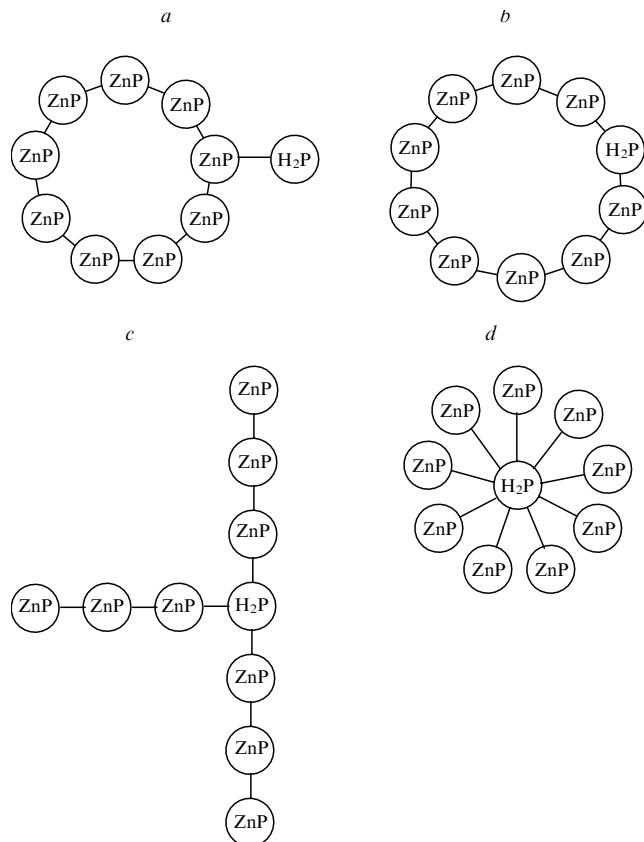
В общем случае энергетический перенос для мультипорфиринового ансамбля  $ZnP_{N-1}-H_2P$  может рассматриваться как аналогичная задача первого порядка для серии реакций с  $N+1$  конфигурациями. При составлении этих уравнений допускается, что энергетический перенос к акцептору является необратимым процессом, в то время как миграция энергии возбуждения между изоэнергетическими донорами происходит как в прямом, так и в обратном направлении (см. схему 4).

Используя различные начальные условия возбуждения и эмпирические данные для скоростей энергетического переноса на всех стадиях, находят решения полученной системы относительно концентрации синглетных возбужденных состояний каждого из индивидуальных хромофоров в конкретный момент времени. Их последующее суммирование по времени дает возможность определить общую квантовую эффективность энергетического переноса, т.е. долю (в процентах) ансамблей, в которых возбуждение достигает конечного акцептора. Этот метод позволяет предсказывать величину квантовой эффективности в зависимости от скорости, времени жизни возбужденных состояний и структуры ансамблей.

Результаты проведенных вычислений показали, что квантовая эффективность энергетического переноса к конечному акцептору в линейном ансамбле при беспорядочном возбуждении изоэнергетических донорных пигментов и фиксированных скоростях переноса энергии на каждой стадии быстро уменьшается по мере возрастания длины молекулы. Обнаружена также сильная зависимость квантовой эффективности от изменений скорости переноса энергии между изоэнергетическими пигментами. Например, квантовая эффективность захвата возбуждения составляет только 35% для линейного ансамбля из 20 порфиринов при константе скорости энергетического переноса ( $k_1$ ) между изоэнергетическими пигментами, равной  $2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ . Однако при увеличении скорости процесса (при  $k_1 = 1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ) квантовый выход энергетического переноса для такой системы составляет 70%, а для линейного ансамбля из 50 порфиринов — 43%. Таким образом, повышение скорости энергетического переноса приводит к значительному возрастанию квантовой эффективности процесса.

Для того чтобы энергетический перенос был эффективным, миграция энергии должна успешно конкурировать с процессами релаксации возбужденного состояния. В связи с этим рассмотрено влияние изменения времени жизни синглетного возбужденного состояния на эффективность миграции энергии в линейных ансамблях.<sup>79</sup> Сравнительное исследование, проведенное при различных скоростях конкурирующей дезактивации, показало, что квантовая эффективность существенно увеличивается с ростом времени жизни ( $\tau$ ) возбужденного синглетного состояния донора. Например, расчеты предсказывают, что для десятикомпонентных линейных ансамблей, содержащих цинковые и магниевые комплексы порфиринов в качестве доноров ( $\tau = 2.4$  и 9 нс соответственно), значения квантовых выходов составляют 62 и 85% соответственно. Качественно подобные результаты были получены при моделировании линейных ансамблей, в которых возбуждение и захват энергии осуществляются на разных концах молекулы.

Поскольку квантовые выходы определяются конкуренцией между миграцией энергии и релаксацией возбужденного состояния, значительное увеличение эффективности энергетического переноса может достигаться в ансамблях циклической и разветвленной структуры, в которых число непро-

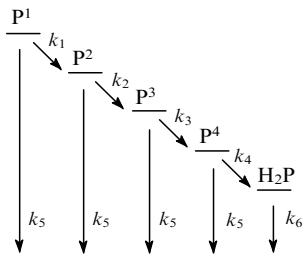


**Рис. 3.** Влияние архитектуры на квантовый выход ( $\Phi$ ) миграции энергии к единственному акцептору в циклических (a, b) и разветвленных (c, d) ансамблях, содержащих девять донорных пигментов. Все донорные пигменты поглощают в равной степени;  $k_1 = k_{-1} = 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 2.1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_3 = 4.2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ;  $\Phi = 76\%$  (a), 84% (b), 91% (c), 98% (d).<sup>79</sup>

дуктивных стадий энергетического переноса сводится до минимума. Например, в случае разветвленного десятикомпонентного ансамбля (рис. 3, c) квантовая эффективность ( $\Phi = 91\%$ ) идентична таковой для линейного тетрамера, в то время как для линейного ансамбля из девяти цинкодержащих порфиринов и одного свободного основания она равна лишь 63%.<sup>79</sup>

Следует отметить, что оцененное значение квантовой эффективности для циклического порфиринового декамера со встроенным акцептором ( $\Phi = 84\%$ , см. рис. 3, b) существенно превышает величину, полученную экспериментально для гексамера **76b** с аналогичной структурой ( $\Phi = 40\%$ ). Причинами этого являются, во-первых, различные размеры макроциклических ансамблей в теоретической и в экспериментальной моделях; во-вторых, уменьшение по сравнению с теоретическим значением скорости внутримолекулярного энергетического переноса в синтетическом ансамбле, в котором порфириновые субъединицы присоединены через *мета*-положения ароматических колец линкера; в-третьих, преимущественное возбуждение в условиях эксперимента только одного цинкодержащего хромофора в каждом порфириновом ансамбле, вследствие чего энергия возбуждения может теряться при обратимых переносах между соседними цинк-порфириными, и наконец, возможность вращения порфириновых хромофоров в синтетическом гексамере.<sup>77</sup>

Включение доноров нескольких типов в состав модельной системы может вызвать увеличение соотношения скоростей прямого и обратного переноса энергии между донорами ( $k = k_1/k_{-1} > 1$ ), что, в свою очередь, приведет к



**Рис. 4.** Пятичленный каскадный ансамбль, содержащий несколько типов донорных пигментов ( $P^1$ – $P^4$ ) и акцептор ( $H_2P$ ).<sup>79</sup> (Здесь и на рис. 5, 6  $k_i$  — константы скорости соответствующих реакций энергетического переноса.)

направленному энергетическому переносу (рис. 4) и резкому повышению квантовой эффективности. Моделирование таких каскадных ансамблей показало, что двукратное уменьшение скорости обратного процесса ( $k = 2$ ) дает приблизительно такое же увеличение квантовой эффективности, как 50-кратное повышение скорости прямого энергопереноса в линейном ансамбле при беспорядочной миграции энергии возбуждения.<sup>79</sup>

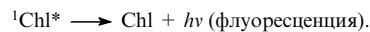
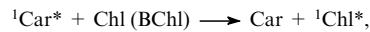
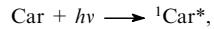
Важной характеристикой светособирающих свойств модельных систем служит антенный эффект, который определяется произведением числа донорных пигментов в ансамбле на квантовую эффективность энергетического переноса. Например, димер **12а** и соответствующий звездообразный пентамер **70** имеют одинаковые значения квантовой эффективности (98%),<sup>51,71</sup> но антенный эффект для первого ансамбля составляет 0.98, в то время как для второго эта величина равна 3.92, что указывает на большую светособирающую способность пентамера.<sup>79</sup>

Антенный эффект обеспечивает возможность выбора стратегии конструирования многокомпонентных ансамблей. С точки зрения захвата энергии акцептором наиболее продуктивной архитектурой данного ансамбля будет та, при которой достигается максимальный антенный эффект. Так, добавление трех доноров к десятикомпонентному разветвленному ансамблю (см. рис. 3,*c*), обладающему антенным эффектом 8.19 и квантовой эффективностью 91%, может быть осуществлено двумя способами. Присоединение по одному цинкодержащему порфирину к концу каждой ветви уменьшает квантовую эффективность до 87%, в то время как антенный эффект увеличивается до 10.44. Альтернативный путь — присоединение четвертого линейного ансамбля из трех цинкодержащих порфиринов непосредственно к свободному основанию — приводит к образованию симметричной крестообразной структуры. Эта операция не влияет на величину квантовой эффективности (так как четыре линейных ветви являются независимыми), но повышает антенный эффект до 10.92. Данные вычисления показывают, что создание нового отдельного пути для переноса энергии от дополнительных доноров непосредственно к акцептору не приводит к увеличению числа непродуктивных переносов в существующем наборе доноров и поэтому является наиболее эффективным подходом к повышению светособирающей способности ансамбля. Наилучшими светособирающими свойствами обладают системы, имеющие звездообразную архитектуру (см. рис. 3,*d*), у которых квантовая эффективность такая же, как у соответствующего димера, и антенный эффект линейно зависит от числа присоединенных доноров.

Полученные результаты теоретического моделирования дают возможность создания многокомпонентных ансамблей с ожидаемой высокой эффективностью общего энергетического переноса.<sup>79</sup>

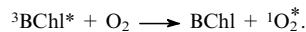
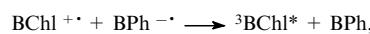
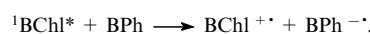
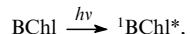
#### IV. Порфирин-каротиноидные соединения

Каротиноиды (Car) присутствуют в составе антенных комплексов и реакционных центров природных фотосинтетических систем. Они действуют как светособирающие пигменты, поглощая свет в тех областях солнечного спектра, где коэффициенты экстинкции хлорофиллов (Chl) и бактериохлорофиллов (BChl) относительно низки, и доставляя энергию возбуждения к этим пигментам посредством быстрого синглет-синглетного энергетического переноса.<sup>12,80–82</sup>



При высокой интенсивности света каротиноиды, напротив, могут рассеивать избыточную энергию через синглетный энергетический перенос от хлорофилла к каротиноиду, регулируя таким образом интенсивность потока синглетной энергии, поступающей к фотосинтетическим реакционным центрам.<sup>83</sup>

Кроме того, каротиноиды выполняют фотозащитную функцию. При облучении фотосинтетических комплексов светом высокой интенсивности первичный донор электронов (специальная пара) может получать энергию возбуждения от антенной системы и осуществлять первичный электронный перенос раньше, чем регенерируется хиноновая компонента электронно-транспортной цепи. В таких условиях первичное состояние с разделенными зарядами, включающее катион-радикал специальной пары и анион-радикал бактериофенофита (BPh), не может претерпевать обычные превращения и рекомбинирует с образованием триплетного состояния специальной пары. Триплетные состояния хлорофиллов являются долгоживущими, они обладают достаточно большой энергией и могут взаимодействовать с другими веществами. В частности, они реагируют с молекулярным кислородом с образованием синглетного кислорода. Сенсибилизация синглетного кислорода представляет собой процесс энергетического переноса между триплетным состоянием хлорофилла и основным состоянием кислорода, который происходит по электрон-обменному механизму.

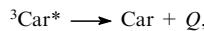
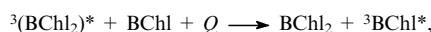


Известно, что синглетный кислород чрезвычайно реакционноспособен и может вызывать разрушение тканей растений.

Каротиноидные полиены предотвращают пагубное действие синглетного кислорода посредством гашения триплетных состояний хлорофиллов и бактериохлорофиллов, до того как они взаимодействуют с кислородом. Этот процесс представляет собой триплет-триплетный энергетический перенос с образованием низколежащего триплетного состояния каротиноида, которое безвредно для тканей растений.

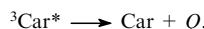
Изучение температурной зависимости скорости затухания триплетного состояния первичного донора и квантового выхода триплетного каротиноида позволило обнаружить существование возбужденного промежуточного состояния, которое приписывается триплетному состоянию мономерного бактериохлорофилла на неактивной стороне реакционного центра. Таким образом, триплетная энергия переносится от специальной пары к соседнему бактериохлорофиллу в результате термически активированной стадии, и

возникающее триплетное состояние бактериохлорофилла быстро гасится каротиноидом.<sup>84</sup>



где  $Q$  — теплота.

Каротиноиды могут также оказывать фотозащитное действие путем непосредственного гашения синглетного кислорода.<sup>84, 85</sup>

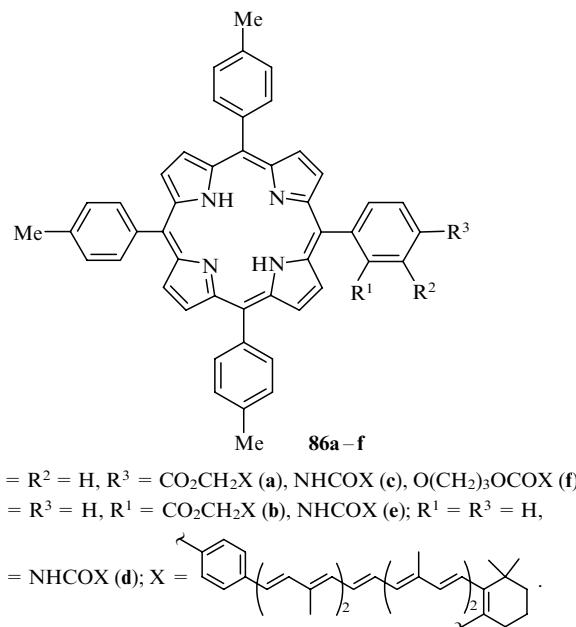


Для изучения фотохимических характеристик каротиноидов, а именно их фотозащитной и антенной функций, были получены биомиметические модельные соединения, содержащие производные порфирина или хлорофилла, ковалентно связанные с каротиноидными полисинами.

## 1. Методы синтеза

В 1980 г. был описан синтез диад каротиноид–тетраарилпорфирина **86a, b**, соединенных сложноэфирной связью, на примере которых впервые показано, что для осуществления эффективного внутримолекулярного синглет–синглетного энергетического переноса от каротиноида к порфирину большое значение имеет выполнение строгих конформационных требований.<sup>86, 87</sup> Впоследствии были получены модели **86c–f** для изучения синглет–синглетного и триплет–триплетного энергетического переноса между каротиноидом и порфирином.<sup>2, 85</sup>

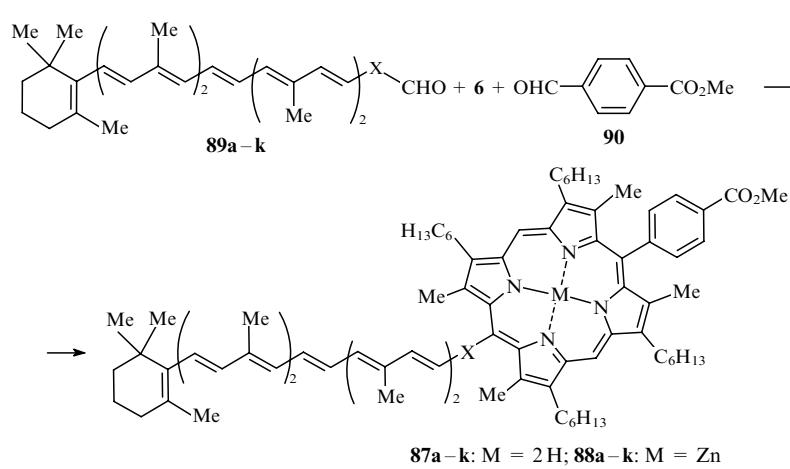
Сообщалось о синтезе и исследовании фотодинамического поведения диад **87a–k** и **88a–k**, в которых каротиноид и порфирин соединены через ароматические группы.<sup>88</sup> Благодаря стерическому отталкиванию между мезо-арильным кольцом и метильными группами в соседних  $\beta$ -пиррольных положениях, ароматический мостик удерживается почти перпендикулярно порфириновой плоскости и расстояния «центр–центр» между пигментами в большинстве моделей фиксированы. Эти конформационные ограничения позволяют установить зависимость скорости динамических про-



цессов фотовозбужденного состояния от геометрических параметров молекул. Еще одним важным свойством данных моделей является наличие в системах с фениленовым, нафтиленовым и бифениленовым спейсерами **87a–g** и **88a–g** сопряжения  $\pi$ -электронных систем каротиноида и порфирина, которое вызывает значительные электронные взаимодействия «через связь» между хромофорами.

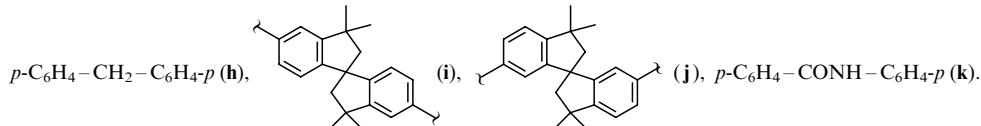
Диады **87a–k** получали катализируемой трихлоруксусной кислотой конденсацией каротиноидзамещенных ароматических альдегидов **89a–k** (которые, в свою очередь, были синтезированы реакцией Виттига из соответствующей арилфосфониевой соли и  $\beta$ -апо-8'-каротиналя) с 4-(метоксикарбонил)бензальдегидом (**90**) и дипирролилметаном **6** (схема 5). Несмотря на лабильность каротиноидов в кислых условиях, эта методика позволила получить каротиноид-связанные порфирины с приемлемыми выходами. Металлизирование соединений **87a–k** ацетатом цинка приводит к модельным системам **88a–k**.<sup>88</sup>

Схема 5

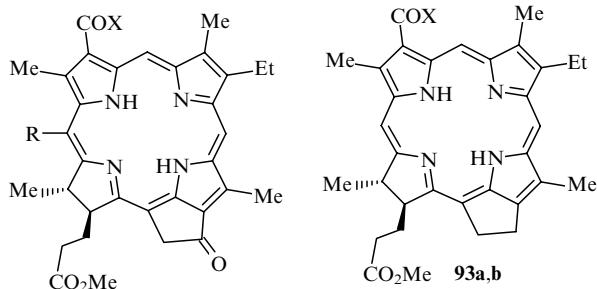


**87a–k: M = 2 H; 88a–k: M = Zn**

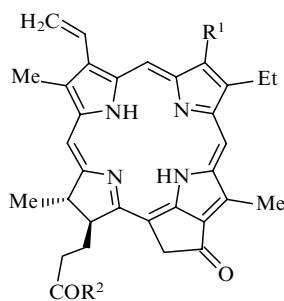
X = 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (a), 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), 2,6-нафтилен (c), 2,7-нафтилен (d), p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p (e), m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p (f), p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m (g),



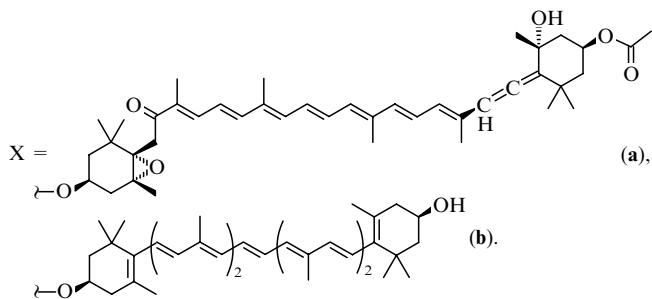
Диады каротиноид–пирофеофорбид **91–95** (см.<sup>89–91</sup>) получали с целью изучения взаимодействий каротиноида и хлорофилла в возбужденном состоянии. В этих модельных соединениях использованы природные каротиноиды фукоксантины и зеаксантины, которые выполняют различные функции в фотосинтетическом аппарате. Обнаружено, что фукоксантины в природных системах переносит энергию к хлорофиллу *a* с высокой эффективностью, тогда как зеаксантины, компонент ксантофильного цикла, являются гасителем избыточной энергии при интенсивном освещении. Изучение электронных взаимодействий этих каротиноидов с пигментами хлоринового типа важно для понимания механизмов фотохимических процессов, лежащих в основе биологических функций природных каротиноидов. Использование различных пирофеофобидных компонент позволяет изменять как энергетические уровни их состояний  $S_1$ , так и степень электронного взаимодействия «через связь» между двумя пигментами.



**91a,b:** R = H; **92a,b:** R = Cl



**94a,b:** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = X; **95a,b:** R<sup>1</sup> = COX, R<sup>2</sup> = OMe.



Диады **91–95** получали взаимодействием производных хлорофилла *a* с фукоксантином и зеаксантином с использованием в качестве конденсирующего реагента 2-хлор-1-метилпиридиниодида в присутствии 4-диметиламино-пиридина. Реакции протекали с приемлемыми выходами (15–30%), без образования побочных продуктов и *чис-транс*-изомеризации каротиноидной компоненты. Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  свидетельствуют о вытянутой конформации молекул диад в растворе.

## 2. Синглет-синглетный энергетический перенос

Несмотря на большое число работ, посвященных изучению светособирающей функции каротиноидов в фотосинтезирующих организмах, детальный механизм переноса солнечной энергии к хлорофиллам остается неясным. Среди многих факторов, затрудняющих понимание синглет-синглетного энергетического переноса с участием каротиноидов, можно выделить следующие: 1) экспериментальные трудности в определении энергетических уровней низших возбужденных синглетных состояний каротиноидов; 2) быстрая временная шкала энергетического переноса; 3) трудность в оценке констант скорости переноса энергии между индивидуальными парами хромофоров в многокомпонентных ансамблях; 4) недостаточность информации о структуре светособирающих антенных комплексов.

Для каротиноидов характерно наличие двух низколежащих возбужденных синглетных состояний. Интенсивный цвет каротиноидов, например β-каротина, обусловлен строго разрешенным электрическим дипольным переходом ко второму возбужденному синглетному состоянию  $S_2$ . Излучательная константа скорости для этого состояния велика, но время его жизни составляет около 200 фс, и поэтому квантовый выход флуоресценции очень низок. Первое возбужденное синглетное состояние  $S_1$  имеет большее время жизни (~10 пс), но является строго запрещенным и не наблюдается в обычных спектрах поглощения. Излучательная константа скорости для этого состояния очень мала, и квантовый выход флуоресценции также крайне низок.<sup>80</sup> Как следствие, пространственные требования для эффективного синглет-синглетного энергетического переноса от каротиноидов к хлорофиллам или порфиринам являются очень строгими, и это налагает определенные ограничения на молекулярную структуру искусственных фотосинтетических систем.

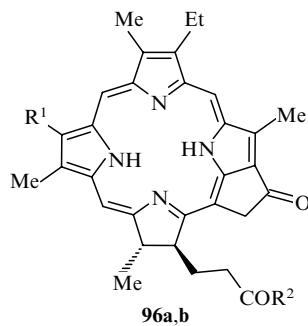
В первых же работах по изучению энергетического переноса в порфирин-каротиноидных соединениях было показано, что структурные факторы существенно влияют на эффективность этого процесса. Так, в диаде **86a**, состоящей из тетраарилпорфирина, связанного с каротиноидом через *пара*-положение мезо-арильного кольца, ненасыщенная цепь последнего удалена от тетрапиррольного макроцикла и синглет-синглетный энергетический перенос не наблюдается. В то же время в *ортого*-изомере **86b** каротиноидная цепь сложена над порфирином таким образом, что расстояние между ними составляет ~4 Å и π-электронные системы двух хромофоров фактически контактируют. Синглет-синглетный энергетический перенос протекает в этом случае с эффективностью ~25% (см.<sup>2,86,87</sup>).

Синглет-синглетный перенос энергии возбуждения от каротиноида к порфирину может быть изучен с помощью спектроскопии возбуждения флуоресценции. В этих экспериментах интенсивность флуоресценции порфирина является функцией длины волн возбуждения. Если свет, поглощаемый каротиноидом, вызывает флуоресценцию порфирина, в системе протекает синглет-синглетный энергетический перенос от каротиноида к порфирину.<sup>2</sup> Применение данного метода, в частности, позволило зарегистрировать такой внутримолекулярный энергетический перенос для соединений **87a–k**. Эффективность этого процесса, оцененная из отношения спектра возбуждения к спектру поглощения, для указанных моделей составляет 9–35% (см.<sup>88</sup>). В фукоксантинодержащих соединениях **91a–95a** осуществляется энергетический перенос от каротиноида к пирофеофобиду с квантовой эффективностью 12–44% (см.<sup>91</sup>).

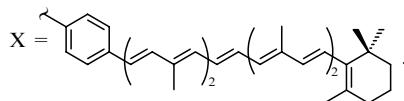
Одним из наиболее важных вопросов, возникающих при изучении светособирающей роли каротиноидов, является выяснение механизма синглет-синглетного энергетического переноса от каротиноида к хлорофиллу в фотосинтезирующ-

ших организмах. Наличие тесного орбитального контакта, требуемого для синглет-синглетного переноса энергии в диаде **86b**, заставляет усомниться в применимости диполь-дипольного приближения Форстера, сформулированного для случая, когда межхромофорные расстояния велики по сравнению с размерами самих хромофоров, и повышает возможность переноса энергии посредством электрон-обменных взаимодействий, для которых необходимо наличие орбитального перекрывания. В каротиноид-порфириновой диаде **86c**, в которой хромофоры соединены частично сопряженной амидной связью, выход энергетического переноса составляет  $\sim 13\%$ , что с учетом крайне малого времени жизни возбужденного синглетного состояния каротиноида является довольно значительной величиной. Электрон-обменные взаимодействия, обусловленные частичным перекрыванием  $\pi$ -электронных систем каротиноида и порфирина через амидную связь, как оказалось, играют важную роль в осуществлении процесса переноса энергии в этой модельной системе.

Аналогичные результаты получены для диад **96a,b**, в которых каротиноид связан с производным пирофеофорбида. В случае соединения **96a** квантовый выход энергетического переноса составляет  $< 5\%$ , и время жизни синглетного состояния каротиноида (16 пс) не изменяется при присоединении пирофеофорбиды. Напротив, время жизни каротиноидного состояния  $S_1$  в диаде **96b** уменьшается до 7 пс, что обусловлено переносом энергии к пирофеофорбиду, который протекает с квантовой эффективностью  $\sim 50\%$ . Эти результаты объясняются тем, что в молекуле **96a** насыщенные атомы углерода изолируют  $\pi$ -орбитали двух хромофоров и тем самым препятствуют электрон-обменным взаимодействиям, необходимым для эффективного синглетного энергетического переноса. В молекуле **96b** частичное сопряжение  $\pi$ -электронных систем каротиноида и порфирина через амидную связь обеспечивает возможность электрон-обменных взаимодействий, и поэтому энергетический перенос протекает довольно эффективно.<sup>2,85</sup>



$R^1 = CH=CH_2$ ,  $R^2 = NHX$  (**a**),  $R^1 = CONHX$ ,  $R^2 = OMe$  (**b**);



В модельных соединениях **87a–g** сопряжение  $\pi$ -электронной системы каротиноида через арильный мостик с макроциклом порфирина вызывает усиление электронных взаимодействий между хромофорами. Скорости синглет-синглетного внутримолекулярного энергетического переноса в этих диадах зависят от места присоединения каротиноида к ароматическому спайсеру. Так, сравнение скоростей энергетического переноса для диад **87a,b** показало, что процесс протекает быстрее в *пара*-связанной системе, чем в *мета*-изомере ( $k = 5 \cdot 10^{10}$  и  $3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  соответственно). Это может быть объяснено более сильным электронным взаимодействием между хромофорами в первом случае, которое является следствием гораздо большей орбитальной плот-

ности в *пара*-положении. Аналогично распределение электронной плотности на молекулярных орбиталах спайсеров может служить объяснением наблюдаемой зависимости скорости энергетического переноса от места присоединения каротиноида в нафтилен- и бифенилен-связанных системах. Полученные результаты показывают, что наиболее важным механизмом внутримолекулярного синглет-синглетного энергетического переноса является электронное взаимодействие «через связь». Это заключение согласуется с диполь-запрещенной природой состояния  $S_1$  каротиноида, поскольку энергетический перенос с участием таких запрещенных состояний может быть эффективным только при наличии электрон-обменных взаимодействий в системе.<sup>88</sup>

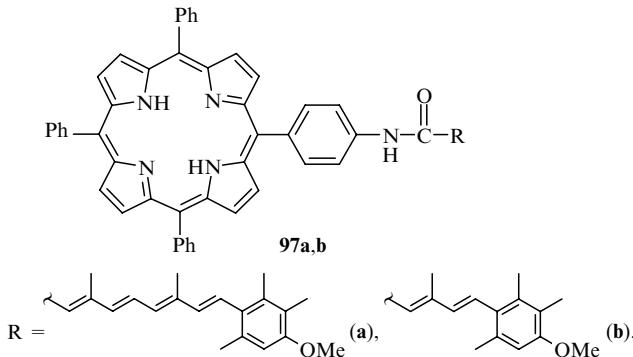
Для осуществления эффективного орбитального перекрывания хромофоры должны находиться в ван-дер-ваальсовом контакте. В случае связанных хромофоров, как было показано выше, такое перекрывание орбиталей происходит в сложенных конформациях, в которых  $\pi$ -системы донора и акцептора непосредственно контактируют. В электрон-обменных взаимодействиях могут также участвовать орбитали промежуточного связывающего мостика или окружающей среды, такой как растворитель или белок. В случае несвязанных пигментов в растворе для возникновения орбитального контакта требуется столкновение молекул, поэтому скорость электрон-обменного взаимодействия напрямую зависит от скорости диффузии. Однако время жизни состояния  $S_1$  каротиноидов, составляющее несколько десятков пикосекунд, настолько мало, что столкновение с ожидающими энергетическими акцепторами (порфиринами или хлорофиллами) не успевает произойти, поэтому в несвязанных системах каротиноиды являются неэффективными донорами энергии синглетного состояния в растворе.<sup>85</sup>

Результаты, свидетельствующие о необходимости электронного обмена для осуществления синглетного энергетического переноса от каротиноидных пигментов, важны для разработки более сложных фотосинтетических модельных систем, содержащих хлорофиллы и каротиноиды, связанные с белком. Для того чтобы каротиноид действовал как антенна, перенося энергию синглетного возбуждения к хлорофиллу, два пигмента, связанные с белком, должны находиться в ван-дер-ваальсовом контакте друг с другом.

Несмотря на наличие результатов, подтверждающих преобладание электрон-обменных взаимодействий в опосредовании синглетного энергетического переноса от каротиноида к порфирину «через связь», нельзя исключить и некоторый вклад диполь-дипольных взаимодействий. В диадах фукоксантина – пирофеофорбид **91a–95a** имеется, как минимум, пять насыщенных атомов углерода между двумя  $\pi$ -электронными системами и отсутствуют какие-либо признаки складчатой конформации. Поэтому непосредственное орбитальное перекрывание, необходимое для осуществления электрон-обменных взаимодействий «через связь», настолько мало, что не может вносить значительный вклад в наблюдавшийся синглет-синглетный энергетический перенос. Однако в несимметричных каротиноидах, например в фукоксантине, состояние  $S_1$  может «занимать» энергию колеблющегося диполя у состояния  $S_2$ , становясь слабо диполь-разрешенным. Значения скорости и эффективности энергетического переноса для диад **91a–95a**, оцененные с использованием приближения Форстера, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Приведенные результаты исследований показали, что диполь-дипольные взаимодействия играют наиболее важную роль в процессе внутримолекулярного синглет-синглетного энергетического переноса от фукоксантина к пирофеофорбиду в этих соединениях.<sup>89,91</sup>

По мнению авторов работы<sup>92</sup>, процесс энергетического переноса, зафиксированный в модельных соединениях **97a,b**, также описывается в рамках теории Форстера. Эффектив-

ность переноса энергии в этих системах изменяется в зависимости от протяженности сопряженных связей в полиене и возрастает от 33 до 55% при переходе от соединения **97b** к **97a**, что обусловлено, вероятно, увеличением интеграла спектрального перекрывания флуоресценции донора и поглощения акцептора в последнем случае.



Другой важный вопрос, привлекающий внимание ученых, — выяснение роли двух возбужденных синглетных состояний каротиноидов в процессе энергетического переноса. На основе спектров флуоресценции с временным разрешением было показано, что время затухания состояния  $S_1$  каротиноида в соединении **96b** (7 пс) совпадает с временем образования синглетного состояния пирофеофобидной компоненты.<sup>85</sup> Аналогичное явление отмечали для фукосантинсодержащих диад **91a–95a**. Кроме того, наблюдаемое понижение эффективности энергетического переноса в ряду **92a > 91a > 93a** соответствует уменьшению спектрального перекрывания между флуоресценцией состояния  $S_1$  фукосантинса и  $Q_{\beta}$ -поглощением пирофеофобида.<sup>88–90</sup> Время жизни состояния  $S_2$  каротиноидов не превышает нескольких сотен фемтосекунд, и поэтому оно не может вносить вклад в акты энергетического переноса, происходящие в пикосекундной временной шкале. Эти данные свидетельствуют о включении состояния  $S_1$  каротиноидов в качестве донора энергии в процесс синглетного энергетического переноса.<sup>80,85,89</sup>

Однако перенос энергии от состояния  $S_2$  каротиноида также возможен, как было показано при изучении светособирающего антенного комплекса B800-850 пурпурной бактерии *Rhodobacter sphaeroides*, но этот процесс должен происходить в фемтосекундной временной шкале.<sup>80</sup>

В диадах **91b–95b** состояние  $S_1$  зеаксантина располагается по энергии ниже синглетного состояния пирофеофобида и поэтому не может участвовать в энергетическом переносе к пирофеофобиду. Другой возможный путь переноса энергии синглетно-возбужденного состояния к пирофеофобиду — из состояния  $S_2$  зеаксантина. Это предположение подтверждается тем, что спектр флуоресценции из состояния  $S_2$  зеаксантина перекрывает с высоконергетической  $Q_x$ -полосой поглощения пирофеофобида. Значения квантового выхода переноса энергии от состояния  $S_2$  каротиноида к состоянию  $S_1$  пирофеофобида в молекулах **91b–95b** не превышают 15%. Строгое разрешенная природа перехода  $S_2 \rightarrow S_0$  делает вероятным вклад диполь-дипольных взаимодействий в механизме этого процесса. Однако константы скорости энергетического переноса, оцененные на основании модели Форстера, плохо согласуются с экспериментально измеренными значениями. Теория диполь-дипольных взаимодействий Форстера предполагает, что после возбуждения происходит колебательная релаксация донорного состояния, прежде чем оно дезактивируется посредством энергетического переноса. Но в зеаксантинсодержащих соединениях, в которых быстрый перенос энергии осуществляется из короткоживущего состояния  $S_2$ , пол-

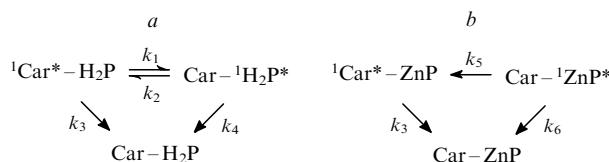
ное колебательное равновесие не может быть достигнуто. Поэтому применение модели Форстера для описания механизма энергетического переноса в данном случае некорректно. Вместе с тем следует отметить, что каротиноидная и пирофеофобидная составляющие в диадах **91b–95b** разделены меньшим числом насыщенных атомов углерода, чем компоненты соответствующих фукосантинсодержащих соединений **91a–95a**. Это структурное различие может вызывать несколько большее электронное взаимодействие «через связь» при протекании энергетического переноса от зеаксантина к пирофеофобиду.<sup>89–91</sup>

Таким образом, возможно несколько механизмов высокоэффективного переноса энергии возбуждения от каротиноидов к хлорофиллам. Детальное выяснение механизма в каждом конкретном случае зависит от структуры каротиноида и хлорофилла, а также от их взаимного расположения в белковом окружении.

С точки зрения термодинамики процесса очевидно, что для протекания эффективного синглет-синглетного энергетического переноса энергия синглетного состояния донора (каротиноида) должна быть выше энергии синглетного состояния акцептора (хлорофилла или бактериохлорофилла). В случае частичного вырождения возбужденных синглетных уровней хлорофилла и каротиноида общая эффективность энергетического переноса может зависеть от времен жизни их синглетных состояний. Сокращение времени жизни состояния  $S_1$  хлорофилла за счет быстрого переноса энергии или электрона к дополнительному акцептору, например к вспомогательному хлорофиллу в природных фотосинтетических системах, может приводить к повышению эффективности стадии энергопереноса от каротиноида к хлорофиллу. Вместе с тем в отсутствие дополнительных быстрых фотохимических процессов, которые тушат синглетное состояние хлорофилла, эффективность энергетического переноса от каротиноида к хлорофиллу может быть меньше оптимальной.<sup>85</sup>

Кроме ключевой светособирающей функции, рассмотренной выше, при изучении каротиноидсодержащих модельных соединений была обнаружена противоположная фотохимическая реакция тушения первого возбужденного синглетного состояния порфирина или хлорофилла присоединенным каротиноидом. Это явление подобно рассеянию энергии при избыточном облучении хлорофилла *in vivo*. Детальное понимание механизма тушения флуоресценции порфиринов каротиноидами поможет объяснить способность последних регулировать интенсивность потока синглетной энергии, поступающей к фотосинтетическим реакционным центрам.

При спектроскопическом исследовании диад **91b** и **94b** было замечено, что присоединенный зеаксантин понижает интенсивность флуоресценции пирофеофобида на 20 и 45% соответственно и значительно сокращает время жизни флуоресценции возбужденного синглетного состояния пирофеофобида (5.6 и 3.9 нс соответственно) по сравнению с диметиловыми эфирами свободных пирофеофобидов (6.8 и 7.8 нс). Это указывает на наличие дополнительного пути затухания синглетного возбужденного состояния пирофеофобида в каротиноидсодержащей системе.<sup>88</sup> Возможным объяснением данного эффекта может быть электронный перенос от каротиноида к синглетному возбужденному состоянию пирофеофобида с последующей очень быстрой рекомбинацией зарядов.<sup>93</sup> Альтернативный механизм тушения флуоресценции пирофеофобида представляет собой обратный синглет-синглетный энергетический перенос от возбужденного состояния  $S_1$  пирофеофобида к зеаксантину. Этот путь затухания термодинамически разрешен, так как состояние  $S_1$  зеаксантина обладает меньшей энергией, чем состояние  $S_1$  пирофеофобида. Способность зеаксантина



**Рис. 5.** Схема реакций синглетного энергетического переноса в порфирина-каротиноидных соединениях **87a–k** (*a*) и **88a–k** (*b*).<sup>88</sup>

тушить синглетное возбужденное состояние пирофеофорбода соответствует роли гасителя избыточной энергии хлорофилла, которую этот каротиноид играет в условиях избыточного освещения *in vivo*.<sup>89,90</sup>

Подобное тушение флуоресценции порфирина каротиноидом наблюдалось в диадах **87a–k** и **88a–k**. Так, время жизни флуоресценции порфирина в соединении **87a** понижается до 850 пс и близко к времени образования состояния *S*<sub>1</sub> каротиноида (930 пс), что отражает внутримолекулярный энергетический перенос от возбужденного синглетного состояния порфирина к каротиноиду. Образовавшееся при этом состояние *S*<sub>1</sub> каротиноида снова претерпевает перенос энергии к порфирину, конкурирующий с его быстрым внутренним переходом в основное состояние. Таким образом, синглет-синглетный перенос энергии между каротиноидом и безметалльным порфирином в **87a–k** обратим (рис. 5,*a*) в предположении, что состояния *S*<sub>1</sub> двух хромофоров почти изоэнергетичны. В то же время односторонний синглет-синглетный энергетический перенос от цинкпорфирина к каротиноиду (рис. 5,*b*), наблюдаемый в системах **88a–k**, указывает на то, что для каротиноида состояние *S*<sub>1</sub> располагается заметно ниже по энергии, чем для цинкового комплекса порфирина.<sup>88</sup>

Описанный подход, основанный на изменении расположения энергетического уровня *S*<sub>1</sub> порфирина или хлорофилла посредством химических модификаций, таких как металлизация, введение подходящих заместителей и изменение π-электронной системы, дает возможность оценить реальную локализацию неизлучающего состояния *S*<sub>1</sub> каротиноидов при условии, что только внутримолекулярный энергетический перенос между каротиноидом и тетрапиррольным пигментом влияет на время жизни синглетного возбужденного состояния последнего.<sup>89</sup>

### 3. Триплет-триплетный энергетический перенос

Фотозащита тканей растений от разрушающего действия синглетного кислорода обеспечивается тушением триплетных состояний хлорофиллов посредством энергетического переноса к каротиноидам. В отличие от синглет-синглетного переноса энергии, триплет-триплетный перенос является запрещенным с точки зрения диполь-дипольного механизма и протекает только при наличии электрон-обменных взаимодействий, которые требуют орбитального перекрывания донора и акцептора.

Триплет-триплетный энергетический перенос в порфирина-каротиноидных диадах может быть изучен с помощью контроля затухания нестационарного поглощения триплетного состояния порфирина в области ~440 нм и сопутствующего увеличения каротиноидного триплетного поглощения при ~550 нм.

С целью определения структурных и фотофизических параметров, требуемых для осуществления удачной фотозащиты, изучен триплет-триплетный энергетический перенос в изомерных диадах **86c,d**, в которых каротиноид связан с порфирином через *пара*- и *мета*-положение мезо-арильной группы соответственно. В этих системах электрон-обменные

взаимодействия опосредованы π-электронами амидной связи. Константы скорости триплетного энергетического переноса, определенные методом лазерной флеш-спектроскопии для растворов веществ в толуоле, равны  $2 \cdot 10^7$  и  $1 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup> для соединений **86d** и **86c** соответственно. Рассчитанный выход синглетного кислорода, генерированного триплетным состоянием порфирина, для *мета*-связанной диады **86d** составил 30%, в то время как для *пара*-изомера **86c** образование синглетного кислорода не обнаружено. Этот эксперимент показывает, что в первом случае каротиноид не улавливает заметную часть синглетного кислорода, сенсибилизированного присоединенным порфирином. Следовательно, синглетный кислород, даже находясь в непосредственной близости к тушителю, избегает прямого столкновения с ним. Таким образом, триплетный энергетический перенос от порфирина к каротиноиду должен быть очень быстрым, чтобы полностью подавлять образование синглетного кислорода. Так, в реакционных центрах *Rhodobacter sphaeroides* триплет специальной пары бактериохлорофилла тушится посредством переноса энергии к каротиноиду с константой скорости  $k > 10^8$  с<sup>-1</sup>.

В отсутствие сопряжения между хромофорами быстрый триплетный перенос возможен при наличии сложенной конформации молекулы, в которой π-электронные системы находятся в непосредственном контакте. Так, в порфирина-каротиноидной системе **86b**, характеризующейся хорошим пространственным перекрыванием орбиталей двух хромофоров, происходит быстрый триплет-триплетный энергетический перенос.<sup>2,85</sup>

Перенос энергии от триплетного возбужденного состояния пирофеофорбода (Ppd) к присоединенному каротиноиду наблюдался в модельных соединениях **91a,b** и **94a,b**. Замечено, что скорость этого процесса в указанных системах не зависит от типа каротиноида, но определяется гибкостью связи между хромофорами. В данном случае электрон-обменные взаимодействия «через связь» являются слабыми из-за наличия насыщенных атомов углерода между π-системами двух хромофоров, и, следовательно, необходимое для триплетного переноса орбитальное перекрывание должно осуществляться «через пространство». Однако наиболее стабильные конформации рассматриваемых диад в растворе по данным спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н характеризуются как растянутые, в которых каротиноид удален от пирофеофорбода. Сложенные конформации могут возникать только в результате внутримолекулярного движения хромофоров в растворе. Молекулярные структуры **91a,b** обладают малой гибкостью, что в некоторой степени ограничивает внутримолекулярное движение, приводящее π-системы двух хромофоров в тесный контакт. Следовательно, скорости триплет-триплетного энергетического переноса в этих соединениях меньше, чем в более гибких молекулах **94a,b**.<sup>89</sup>

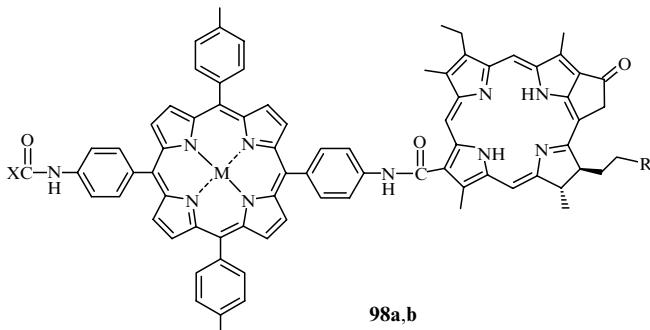
Триплет-триплетный энергетический перенос, опосредованный внутримолекулярными движениями, наблюдался также в порфирина-каротиноидной диаде **86f** с гибкой полиметиленовой связью между хромофорами.<sup>2</sup> Этот динамический процесс аналогичен переносу энергии между несвязанными донором и акцептором при столкновении их молекул в растворе.

Быстрое тушение триплетного состояния специальной пары, наблюдаемое в *Rhodobacter sphaeroides*, представляет собой двухстадийный процесс, включающий триплетный энергетический перенос от бактериохлорофиллов специальной пары к вспомогательному бактериохлорофиллу и последующий перенос к каротиноиду.<sup>84</sup>

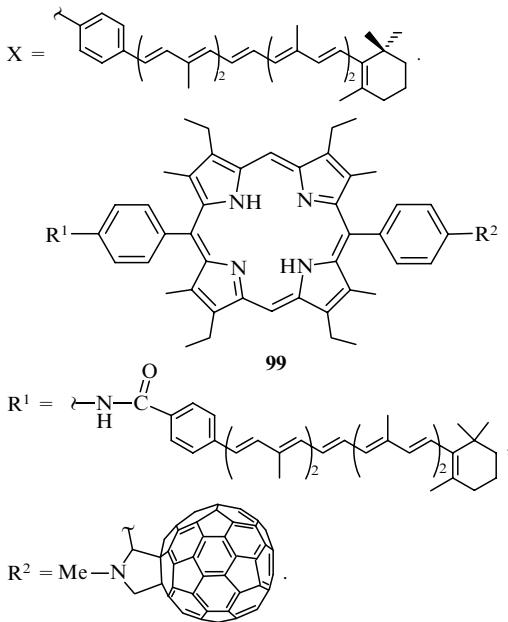
С целью выяснения структурных и динамических факторов, необходимых для протекания многостадийного триплетного энергетического переноса, были изучены фотохимические свойства молекулярных триад **98a,b** и **99**, состоя-

ших из каротиноида, ковалентно связанного с порфирином, который, в свою очередь, соединен с производным пирофеофорбива ( $\text{Car}-\text{P}-\text{Ppd}$ ) в системе **98** и фуллереном ( $\text{Car}-\text{P}-\text{C}_{60}$ ) в системе **99**.<sup>94,95</sup>

Возбуждение порфирина или пирофеофорбива в соединении **98a**, растворенном в ацетоне, приводит к заселению первого возбужденного синглетного состояния пирофеофорбива, который принимает синглетную энергию от возбужденного порфирина с эффективностью  $\sim 100\%$  (рис. 6). Последующий межсистемный переход дает триплетное состояние пирофеофорбива (квантовый выход  $\sim 1$ ), которое в присутствии воздуха сенсибилизирует образование синглетного кислорода с константой скорости  $k \approx 2.5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ .



$\text{M} = 2\text{H}$  (a),  $\text{Zn}$  (b);  $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ;



Квантовый выход синглетного кислорода для триады **98a** ( $\Phi = 36\%$ ) существенно ниже, чем для свободного пирофеофорбива ( $\Phi = 80\%$ ), что отражает конкурирующее затухание триплетного состояния пирофеофорбива в триаде посредством внутримолекулярного энергетического переноса с образованием каротиноидного триплетного состояния. Константа скорости триплетного переноса  $k_6 \approx 2.9 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ . Линейная структура триады препятствует образованию конформаций, в которых возможен орбитальный контакт каротиноида и пирофеофорбива, требуемый для протекания триплет-триплетного энергетического переноса. Поэтому авторы работы<sup>94</sup> предположили, что внутримолекулярный триплетный энергетический перенос в соединении **98a** представляет собой двухстадийный процесс. Первая стадия заключается в переносе энергии от триплетного состояния пирофеофорбива ( $\sim 1.33 \text{ эВ}$ ) к присоединенному к нему пор-

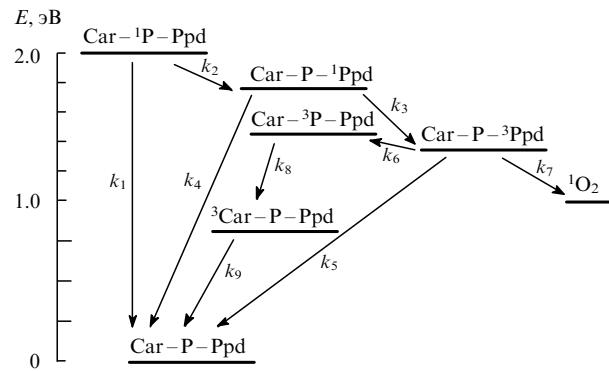


Рис. 6. Схема энергетического переноса в триаде  $\text{Car}-\text{P}-\text{Ppd}$ .<sup>94</sup>

фирина с образованием триплетного состояния последнего (1.44 эВ), которое на второй стадии быстро тушится каротиноидом с константой скорости  $k_8 > 10^8 \text{ с}^{-1}$  (см. рис. 6). Таким образом, скорость всего процесса определяется эндоэнергетической стадией триплетного переноса энергии от пирофеофорбива к порфирину.

Для подтверждения двухстадийного механизма триплетного энергетического переноса была исследована температурная зависимость образования триплетного состояния каротиноида. При возбуждении охлажденного до 77 К раствора **98a** в бутиронитриле не наблюдалось триплетного поглощения каротиноида, что указывает на отсутствие энергетического переноса. Следовательно, для протекания процесса требуется значительная энергия активации, что соответствует предполагаемому двухстадийному механизму триплетного энергетического переноса с первой эндоэнергетической стадией.

Высоту потенциального барьера для осуществления эндоэнергетического переноса можно изменять химическим модифицированием системы. В триаде **98b** наличие атома цинка в порфириновом макроцикле повышает энергию триплетного состояния порфирина от 1.44 до 1.59 эВ, увеличивая тем самым энергию активации на 0.15 эВ. В этом случае триплетный энергетический перенос протекает слишком медленно и не может конкурировать с сенсибилизацией синглетного кислорода. В результате каротиноид теряет способность осуществлять фотозащиту посредством тушения триплетного состояния пирофеофорбива.<sup>85,94</sup>

Квантовый выход синглетного кислорода для триады **98b** подобен значению, полученному для соответствующей пирофеофорбид-порфириновой диады, и, следовательно, в отсутствие энергетического переноса близость каротиноида к месту образования синглетного кислорода не обеспечивает эффективной фотозащиты. Этот результат ясно показывает, что быстрое тушение триплетного состояния сенсибилизатора представляет собой гораздо более эффективный путь для осуществления фотозащиты, чемdezактивация уже образовавшегося синглетного кислорода.<sup>94</sup>

В фуллеренодержащей триаде **99** энергия триплетного возбуждения переносится от фуллереновой компоненты ( $\text{Car}-\text{P}-\text{C}_{60}$ ) к каротиноидному полисну с образованием состояния  $^3\text{Car}-\text{P}-\text{C}_{60}$ . Как и в предыдущем случае, для осуществления энергетического переноса требуется энергия активации  $E_a = 0.17 \text{ эВ}$ , что согласуется с двухстадийным механизмом, в соответствии с которым энергия сначала мигрирует от триплетного возбужденного состояния фуллера к порфирину с образованием  $\text{Car}-\text{P}-\text{C}_{60}$  в результате медленной термически активированной стадии, после чего быстрый энергетический перенос от порфиринового триплета к каротиноиду приводит к конечному состоянию.<sup>95</sup>

Таким образом, существуют следующие достаточно строгие структурные и энергетические ограничения для протекания ступенчатого триплетного энергетического переноса: электронное взаимодействие между донорным хромофором, промежуточным порфирином и каротиноидом должно быть довольно сильным; кроме того, термодинамический барьер для миграции триплетной энергии должен быть не слишком высоким.

Необходимым условием фотозащиты является тот факт, что возбужденное триплетное состояние каротиноида, в отличие от триплетного состояния хлорофилла, не сенсибилизирует образование синглетного кислорода. Из рассмотрения термодинамики процесса очевидно, что для образования синглетного кислорода энергия низшего триплетного состояния потенциального сенсибилизатора должна превышать энергию синглетного кислорода (0.98 эВ). Литературные данные об энергии триплетного состояния каротиноидов крайне немногочисленны, что объясняется трудностью обнаружения фосфоресценции каротиноидного хромофора.

Авторы работы<sup>85</sup> провели серию фотоакустических и лазерных флаш-экспериментов на примере диады 86с, которые позволили вычислить энергию низшего триплетного состояния каротиноида на основании измерений тепловой энергии, выделяющейся при релаксации  $^3\text{Car}-\text{P}$  до основного состояния в растворе. Рассчитанная таким образом триплетная энергия каротиноида ( $0.64 \pm 0.04$  эВ) значительно ниже энергии возбужденного триплетного состояния молекул хлорофилла ( $\sim 1.3$  эВ) и бактериохлорофилла ( $\sim 1$  эВ) в фотосинтетических реакционных центрах. Это дает возможность направлять поток триплетной энергии к каротиноидной ловушке, делая перенос быстрым и необратимым. Низкая триплетная энергия каротиноидов также объясняет отсутствие сенсибилизации синглетного кислорода триплетным состоянием каротиноида, необходимое для эффективного функционирования природных фотозащитных систем.

## V. Заключение

Описанные в данном обзоре порфирины содержащие ансамбли являются удачными моделями для изучения фотоиндуцированного энергетического переноса. Из рассмотренного материала следует, что при оптимизации эффективности электронного взаимодействия между пигментами и скоростей переноса энергии в этих моделях необходимо учитывать совокупность структурных характеристик, таких как тип и система замещения макроцикла, тип координирующего иона металла, природа и место присоединения линкера. Изменяя эти характеристики, можно контролировать электронные и стерические факторы, определяющие параметры фотодинамических процессов, и получать соединения с заданными спектральными свойствами и энергетическими уровнями возбужденных состояний пигментов. Таким образом, данные о строении природных светособирающих антенных комплексов в сочетании с фундаментальными теориями энергетического переноса обеспечивают основу для создания и тонкой настройки модельных молекулярных фотосинтетических систем.<sup>2, 29, 35</sup>

Успешным подходом к воспроизведению природного фотосинтеза является использование стратегии мультистадийного переноса энергии. Благодаря развитию методов синтеза ковалентно связанных ансамблей<sup>27</sup> и принципов нековалентной самосборки пигментов<sup>17</sup> стало возможным получение различных многокомпонентных структур. Предварительное проведение достоверной оценки ожидаемых фотохимических свойств каждой целевой структуры позво-

ляет создавать высокоэффективные модельные фотосинтетические системы.<sup>79</sup>

Перспективным направлением в моделировании энергетического переноса является получение многокомпонентных кластерных структур, в которых несколько изолированных наборов доноров имеют независимые пути энергетического переноса непосредственно к конечному акцептору. Такие системы обладают наиболее эффективными светособирающими свойствами, хотя их использование существенно ограничивается стерическими факторами. Другая многообещающая стратегия — включение нескольких типов донорных пигментов в ансамбль — может привести к направленному энергетическому переносу и резкому увеличению квантовой эффективности миграции энергии. Возможность создания подобных каскадных ансамблей обеспечивается тонкой настройкой энергетических уровней возбужденных состояний пигментов. Например, каскадные ансамбли могут включать линейную композицию порфириновых, хлориновых и бактериохлориновых пигментов, полосы наиболее длинноволнового поглощения которых сдвигаются от 646 до 740 нм.<sup>79</sup>

Синтетические светособирающие комплексы воспроизводят только некоторые аспекты структуры и функций природных объектов, что открывает новые возможности для исследования. Дальнейшее приближение искусственных фотосинтетических схем к процессам биологического трансмембранных преобразования энергии направлено на достижение супрамолекулярной организации кофакторов, которую в природных фотосистемах обеспечивают полипептидные субъединицы. Одной из наиболее важных проблем остается выяснение факторов, эффективно контролирующих скорости и механизмы биологического энергетического переноса внутри белковой матрицы. Для изучения влияния белковой составляющей на межпигментное взаимодействие и закономерности протекания процесса переноса энергии создано лишь несколько синтетических моделей, содержащих связанные с пептидом хромофоры.<sup>67, 78</sup> Однако перспективность этого подхода предполагает проведение дальнейших исследований в данной области.

Наконец, заманчивым представляется применение мультипорфириновых ансамблей в небиологических объектах, например молекулярных фотонных и оптоэлектронных схемах. Возможность включения этих систем в упорядоченные структуры, такие как липосомы, мицеллы, полимеры и монолои, которые могут быть затем нанесены на проводящие субстраты, существенно повышает эффективность молекулярных схем вследствие ограничения внутримолекулярного движения пигментов. К настоящему времени уже получены многокомпонентные ансамбли, функционирующие как молекулярная фотонная проволока и оптоэлектронные переключатели.<sup>10, 96</sup> Таким образом, основные принципы фотосинтеза могут быть успешно использованы при создании синтетических молекулярных схем, которые по универсальности и характеристикам сопоставимы с родственными природными системами или даже превосходят их.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 01-03-06155 и 00-15-97866).

## Литература

1. M.R.Wasielewski. *Chem. Rev.*, **92**, 435 (1992)
2. D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 198 (1993)
3. K.Maruyma, A.Osuka, N.Mataga. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 867 (1994)
4. H.Kurreck, M.Huber. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 849 (1995)
5. G.Steinberg-Yfrach, P.A.Liddell, S.-C.Hung, A.L.Moore, D.Gust, T.A.Moore. *Nature (London)*, **385**, 239 (1997)

6. С.Е.Грибкова, Р.П.Евстигнеева, В.Н.Лузгина. *Успехи химии*, **62**, 1020 (1993)
7. S.M.LeCours, H.-W.Guan, S.G.DiMagno, C.H.Wang, M.J.Therien. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1497 (1996)
8. G.E.O'Keefe, G.J.Denton, E.J.Harvey, R.T.Phillips, R.H.Friend, H.L.Anderson. *J. Chem. Phys.*, **104**, 805 (1996)
9. M.P.Debreczeny, W.A.Svec, M.R.Wasielewski. *Science*, **274**, 584 (1996)
10. R.W.Wagner, J.S.Lindsey, J.Seth, V.Palaniappan, D.F.Bocian. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3996 (1996)
11. G.McDermott, S.M.Prince, A.A.Freer, A.M.Howthornthwaite-Lawless, M.Z.Papiz, R.J.Cogdell, N.W.Isaacs. *Nature (London)*, **374**, 517 (1995)
12. R.van Grondelle, J.P.Dekker, T.Gillbro, V.Sundstrom. *Biochim. Biophys. Acta*, **1187**, 1 (1994)
13. R.J.Cogdell, H.A.Frank. *Biochim. Biophys. Acta*, **895**, 63 (1987)
14. П.К.Клейтон. *Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели*. Мир, Москва, 1984
15. Б.А.Шувалов. *Первичное преобразование световой энергии при фотосинтезе*. Наука, Москва, 1990
16. M.E.van Brederode, J.P.Ridge, I.H.M.van Stokkum, F.van Mourik, M.R.Jones, R.van Grondelle. *Photosynth. Res.*, **55**, 141 (1998)
17. M.D.Ward. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 365 (1997)
18. S.S.Isied. *Adv. Chem. Ser.*, **253**, 331 (1997)
19. A.Osuka, N.Tanabe, S.Kawabata, I.Yamazaki, Y.Nishimura. *J. Org. Chem.*, **60**, 7177 (1995)
20. S.Kawabata, I.Yamazaki, Y.Nishimura, A.Osuka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 479 (1997)
21. A.Osuka, M.Ikeda, H.Shiratori, Y.Nishimura, I.Yamazaki. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1019 (1999)
22. S.Kawabata, N.Tanabe, A.Osuka. *Chem. Lett.*, 1797 (1994)
23. A.Osuka, B.-L.Liu, K.Maruyama. *Chem. Lett.*, 949 (1993)
24. J.S.Lindsey, S.Prathapan, T.E.Johnson, R.W.Wagner. *Tetrahedron*, **50**, 8941 (1994)
25. R.W.Wagner, T.E.Johnson, F.Li, J.S.Lindsey. *J. Org. Chem.*, **60**, 5266 (1995)
26. M.Ravikanth, J.-P.Strachan, F.Li, J.S.Lindsey. *Tetrahedron*, **54**, 7721 (1998)
27. R.W.Wagner, T.E.Johnson, J.S.Lindsey. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11166 (1996)
28. J.-P.Strachan, S.Gentemann, J.Seth, W.A.Kalsbeck, J.S.Lindsey, D.Holten, D.F.Bocian. *Inorg. Chem.*, **37**, 1191 (1998)
29. J.-P.Strachan, S.Gentemann, J.Seth, W.A.Kalsbeck, J.S.Lindsey, D.Holten, D.F.Bocian. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11191 (1997)
30. F.Li, S.Gentemann, W.A.Kalsbeck, J.Seth, J.S.Lindsey, D.Holten, D.F.Bocian. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1245 (1997)
31. P.Hascoat, S.I.Yang, R.K.Lammi, J.Alley, D.F.Bocian, J.S.Lindsey, D.Holten. *Inorg. Chem.*, **38**, 4849 (1999)
32. K.K.Jensen, S.B.van Berlekom, J.Kajanus, J.Martensson, B.Albinsson. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2218 (1997)
33. S.I.Yang, J.Seth, T.Balasubramanian, D.Kim, J.S.Lindsey, D.Holten, D.F.Bocian. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4008 (1999)
34. N.Nishino, R.W.Wagner, J.S.Lindsey. *J. Org. Chem.*, **61**, 7534 (1996)
35. S.I.Yang, R.K.Lammi, J.Seth, J.A.Riggs, T.Arai, D.Kim, D.F.Bocian, D.Holten, J.S.Lindsey. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9426 (1998)
36. M.J.Crossley, A.C.Try, R.Walton. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6807 (1996)
37. K.M.Kadish, N.Guo, E.van Caemelbecke, A.Frolio, R.Paolesse, D.Monti, P.Tagliatesta, T.Boschi, L.Prodi, F.Bolletta, N.Zaccheroni. *Inorg. Chem.*, **37**, 2358 (1998)
38. A.Osuka, S.Marumo, K.Maruyama, N.Mataga, Y.Tanaka, S.Taniguchi, T.Okada, I.Yamazaki, Y.Nishimura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 262 (1995)
39. A.Osuka, S.Marumo, N.Mataga, S.Taniguchi, T.Okada, I.Yamazaki, Y.Nishimura, T.Ohno, K.Nozaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 155 (1996)
40. E.G.Levinson, A.N.Nizhnik, A.F.Mironov. *Mendeleev Commun.*, 95 (1992)
41. Е.Г.Левинсон, А.Ф.Миронов. *Биоорг. химия*, **21**, 230 (1995)
42. D.A.Ban, A.F.Mironov. *Mendeleev Commun.*, 153 (1995)
43. R.P.Pandian, T.K.Chandrashekhar. *Inorg. Chem.*, **33**, 3317 (1994)
44. V.S.-Y.Lin, S.G.DiMagno, M.J.Therien. *Science*, **264**, 1105 (1994)
45. R.Kumble, S.Palese, V.S.-Y.Lin, M.J.Therien, R.M.Hochstrasser. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11489 (1998)
46. D.P.Arnold, D.A.James. *J. Org. Chem.*, **62**, 3460 (1997)
47. L.H.Anderson. *Inorg. Chem.*, **33**, 972 (1994)
48. К.-и.Sugiura, G.Ponomarev, S.Okubo, A.Tajiri, Y.Sakata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1115 (1997)
49. E.G.Levinson, N.A.Reztsova, A.F.Mironov. *Mendeleev Commun.*, 44 (1995)
50. J.A.Anton, P.A.Loach. *Photochem. Photobiol.*, 235 (1987)
51. J.-S.Hsiao, B.P.Krueger, R.W.Wagner, T.E.Johnson, J.K.Delaney, D.C.Mauzerall, G.R.Fleming, J.S.Lindsey, D.F.Bocian, R.J.Donohoe. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11181 (1996)
52. S.Speiser. *Chem. Rev.*, **96**, 1953 (1996)
53. E.K.L.Yeow, P.J.Sintic, N.M.Cabral, J.N.H.Reek, M.J.Crossley, K.P.Ghiggino. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4281 (2000)
54. O.V.Lobanov, S.Yu.Arjantsev, E.G.Levinson, A.F.Mironov. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, **2078**, 179 (1994)
55. E.I.Zenkevich, V.N.Knyuksho, A.M.Shulga, V.A.Kuzmitsky, V.I.Gael, E.G.Levinson, A.F.Mironov. *J. Lumin.*, **75**, 229 (1997)
56. J.M.DeGraziano, P.A.Liddell, L.Leggett, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1758 (1994)
57. A.N.Kozyrev, A.F.Mironov. *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 885 (1988)
58. V.V.Borovkov, J.M.Lintuluoto, Y.Inoue. *Helv. Chim. Acta*, **82**, 919 (1999)
59. M.Ravikumar, R.P.Pandian, T.K.Chandrashekhar. *J. Porphyr. Phthalocyan.*, **3**, 70 (1999)
60. J.Barber, E.Morris, C.Buchel. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenergetics*, **1459**, 239 (2000)
61. H.-Y.Liu, J.-W.Huang, X.Tian, X.-M.Hu, L.-N.It. *Chem. J. Chin. Univ.*, **19**, 511 (1998)
62. H.Tamiaki, S.Suzuki, K.Maruyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2633 (1993)
63. H.Tamiaki, K.Nomura, K.Maruyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3062 (1993)
64. H.Tamiaki, K.Nomura, K.Maruyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1863 (1994)
65. Р.П.Евстигнеева, В.Н.Лузгина, Н.Ю.Киселева, Н.В.Коновалова, И.В.Ракитина. *Биоорг. химия*, **24**, 229 (1998)
66. Н.В.Коновалова, Н.А.Караваева, А.А.Грибков, В.Н.Лузгина, Р.П.Евстигнеева. *Биоорг. химия*, **26**, 112 (2000)
67. A.Kashiwada, Y.Takeuchi, H.Watanabe, T.Mizuno, H.Yasue, K.Kitagawa, K.Iida, Z.-Y.Wang, T.Nozawa, H.Kawai, T.Nagamura, Y.Kurono, M.Nango. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 2115 (2000)
68. A.Harriman, D.J.Magda, J.L.Sessler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 345 (1991)
69. J.L.Sessler, B.Wang, A.Harriman. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 704 (1995)
70. S.L.Springs, D.Gosztola, M.R.Wasielewski, V.Král, A.Andrievsky, J.L.Sessler. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2281 (1999)
71. S.Prathapan, T.E.Johnson, J.S.Lindsey. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7519 (1993)
72. M.Ravikanth, N.Agarwal, D.Kumaresan. *Chem. Lett.*, 836 (2000)
73. J.Li, J.R.Diers, J.Seth, S.I.Yang, D.F.Bocian, D.Holten, J.S.Lindsey. *J. Org. Chem.*, **64**, 9090 (1999)
74. J.Li, J.S.Lindsey. *J. Org. Chem.*, **64**, 9101 (1999)
75. M.A.Miller, R.K.Lammi, S.Prathapan, D.Holten, J.S.Lindsey. *J. Org. Chem.*, **65**, 6634 (2000)
76. O.Mongin, N.Hoyer, A.Gossauer. *Eur. J. Org. Chem.*, 1193 (2000)
77. O.Mongin, A.Schuwey, M.-A.Vallot, A.Gossauer. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8347 (1999)
78. N.Solladie, A.Hamel, M.Gross. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6075 (2000)
79. P.G.van Patten, A.P.Shreve, J.S.Lindsey, R.J.Donohoe. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4209 (1998)
80. R.J.Cogdell, T.Gillbro, P.O.Andersson, R.S.H.Liu, A.E.Asato. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1041 (1994)
81. H.A.Frank, R.J.Cogdell. *Photochem. Photobiol.*, **63**, 257 (1996)

82. Y.Koyama, M.Kuki, P.O.Andersson, T.Gillbro. *Photochem. Photobiol.*, **63**, 243 (1996)
83. B.Demmig-Adams. *Biochim. Biophys. Acta*, **1020**, 1 (1990)
84. A.Angerhofer, F.Bornhauser, V.Aust, G.Hartwich, H.Scheer. *Biochim. Biophys. Acta*, **1365**, 404 (1998)
85. T.A.Moore, D.Gust, A.L.Moore. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1033 (1994)
86. G.Dirks, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust. *Photochem. Photobiol.*, **32**, 277 (1980)
87. A.L.Moore, G.Dirks, D.Gust, T.A.Moore. *Photochem. Photobiol.*, **32**, 691 (1980)
88. A.Osuka, H.Yamada, K.Maruyama, N.Mataga, T.Asahi, M.Ohkouchi, T.Okada, I.Yamazaki, Y.Nishimura. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9439 (1993)
89. A.Osuka, S.Shinoda, S.Marumo, H.Yamada, T.Katoh, I.Yamazaki, Y.Nishimura, Y.Tanaka, S.Taniguchi, T.Okada, K.Nozaki, T.Ohno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3255 (1995)
90. S.Shinoda, A.Osuka, Y.Nishimura, I.Yamazaki. *Chem. Lett.*, 1139 (1995)
91. M.P.Debreczeny, M.R.Wasielewski, S.Shinoda, A.Osuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6407 (1997)
92. Н.А.Садовникова, Н.Д.Гудков, Ю.М.Столовицкий, В.Н.Лузгина, Е.И.Филлипович, Р.П.Евстигнеева. *Докл. АН СССР*, **312**, 481 (1990)
93. R.M.Hermant, P.A.Liddell, S.Lin, R.G.Alden, H.K.Kang, A.L.Moore, T.A.Moore, D.Gust. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2080 (1993)
94. D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore, A.A.Krasnovsky Jr., P.A.Liddell, D.Nicodem, J.M.DeGraziano, P.Kerrigan, L.R.Makings, P.J.Pessiki. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5684 (1993)
95. D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore, D.Kuciauskas, P.A.Liddell, B.D.Halbert. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **43**, 209 (1998)
96. R.W.Wagner, J.S.Lindsey. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9759 (1994)

## SYNTHETIC MOLECULAR SYSTEMS BASED ON PORPHYRINS AS MODELS FOR STUDY OF ENERGY TRANSFER IN PHOTOSYNTHESIS

**N.V.Konovalova, R.P.Evtigneeva, V.N.Luzgina**

*M.V.Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology  
86, Prospl. Vernadskogo, 117571 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)434–8711*

Data on the synthesis and photochemical properties of molecular porphyrin-based ensembles, which are models of natural photosynthetic light-harvesting complexes, are reviewed. The dependence of excitation energy transfer on the distance between, and the mutual orientation of, donor and acceptor, on the electronic factors and medium parameters are discussed. Two mechanisms of the energy transfer, through space and through bond, are considered.

Bibliography — 96 references.

*Received 1st June 2001*