

Сопроводительные материалы

к статье Д. А. Иванова, В. Б. Шейнина, А. В. Любимцева, О. М. Куликовой, О. И. Койфмана "Диазотирование 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфина. Синтез азо-конъюгата с Аш-кислотой".

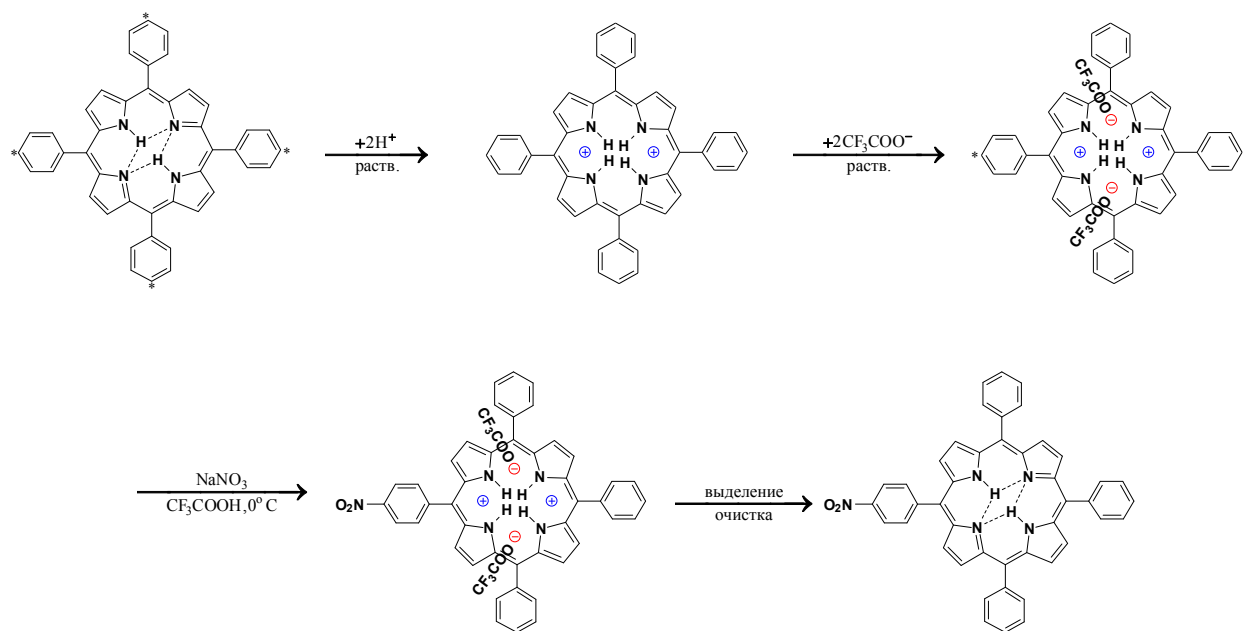
СМ.І 5-(4'-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин / $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNO}_2)(\text{Ph})_3$

СМ.ІІ 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин / $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{Ph})_3$

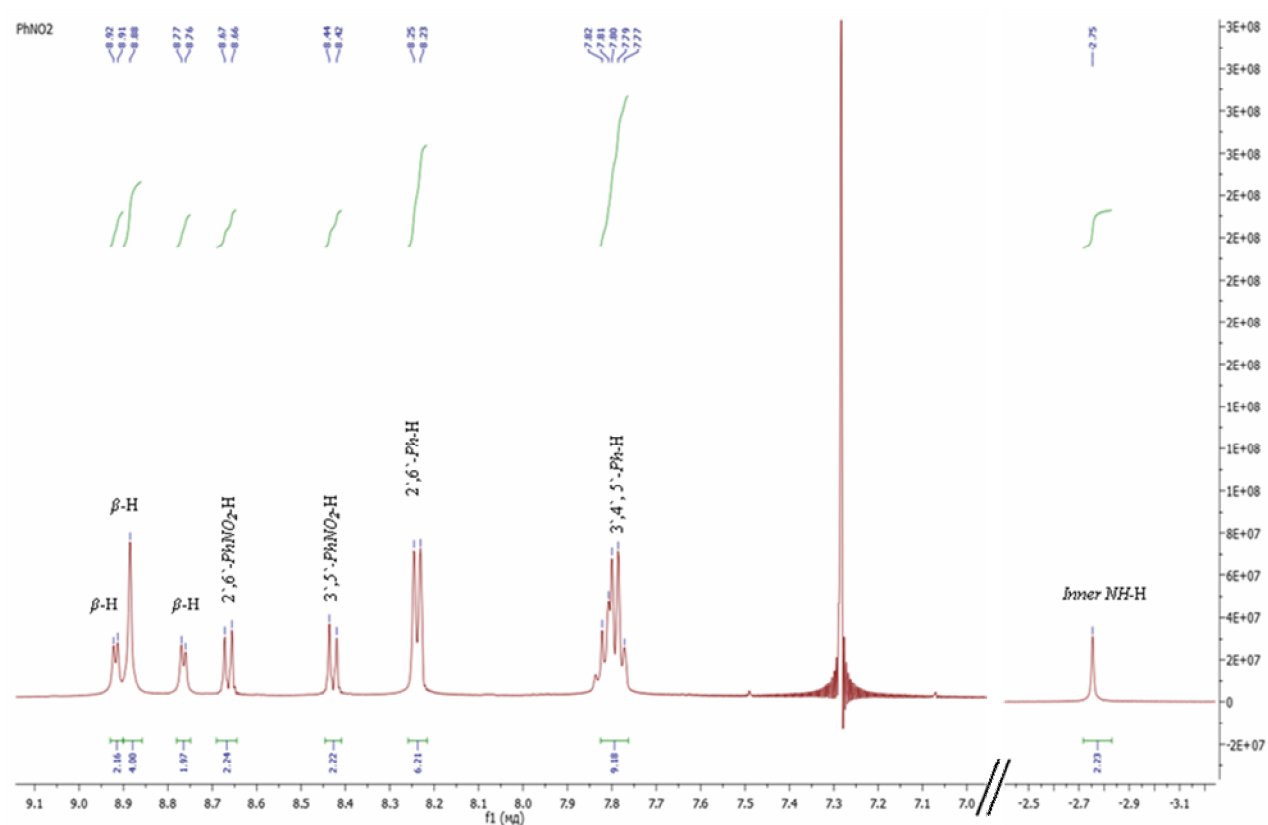
СМ.ІІІ 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфин / $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{PhSO}_3\text{NH}_4)_3$

СМ.V Аш-конъюгат

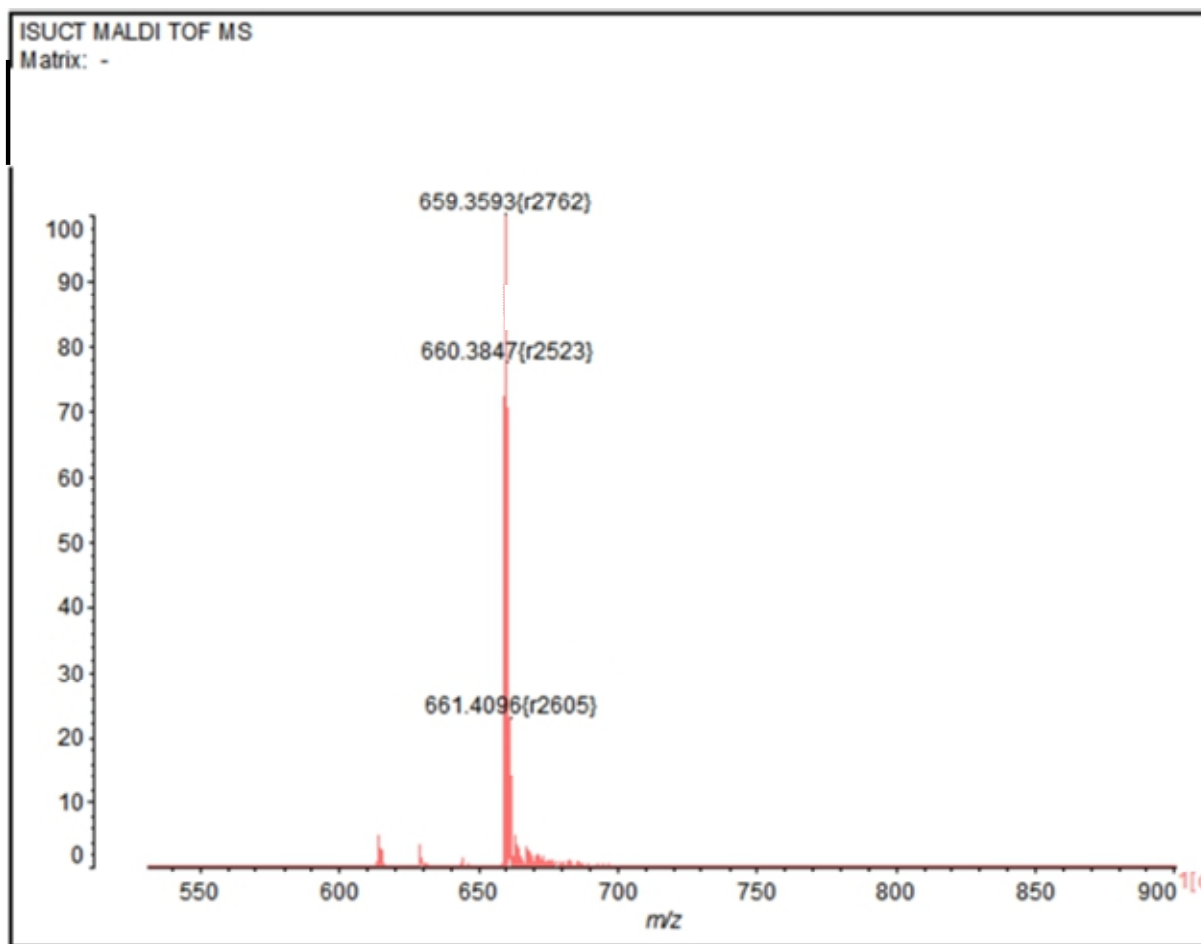
СМ.І 5-(4'-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин / $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNO}_2)(\text{Ph})_3$



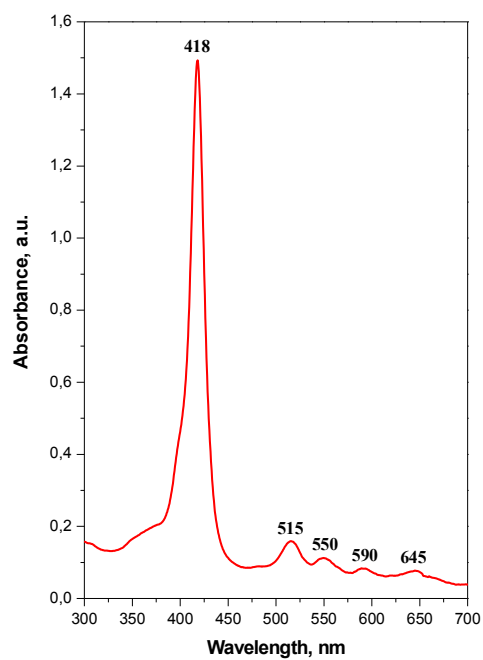
$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNO}_2)(\text{Ph})_3$ Схема синтеза. Положение активных нуклеофильных центров (*) вычислено согласно [2].



H₂P(PhNO₂)(Ph)₃ ¹H ЯМР (CDCl₃) δ м.д.: 8.91 (d, ³J=4.25 Гц, 2H, β -H); 8.88 (s, 4H, β -H); 8.76 (d, ³J=4.3 Гц, 2H, β -H); 8.66 (d, ³J=8.55 Гц, 2H, 2',6'-PhNO₂-H); 8.43 (d, ³J=8.55, 2H, 3',5'-PhNO₂-H); 8.24 (d, ³J=6.7 Гц, 6H, 2',6'-Ph); 7.69-7.83 (m, 9H, 3',4',5'-Ph); -2.75 (brs, 2H, -NH)

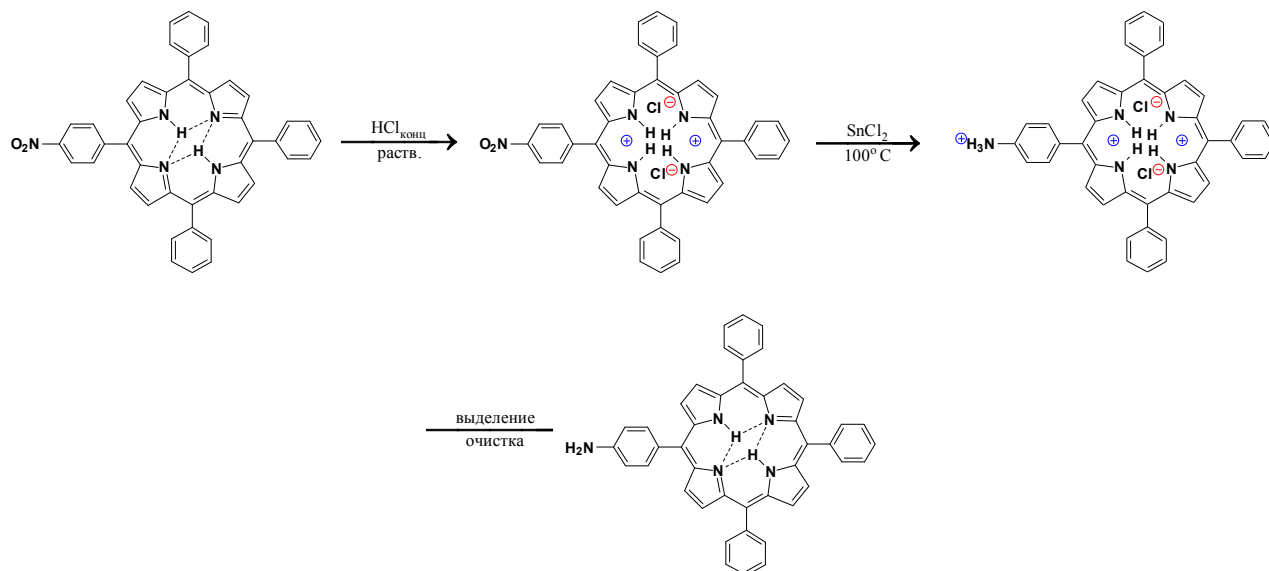


$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNO}_2)(\text{Ph})_3$. MS MALDI-TOF: рассчитано $M = 659.75$ для $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$; найдено $M/z = 659.36$

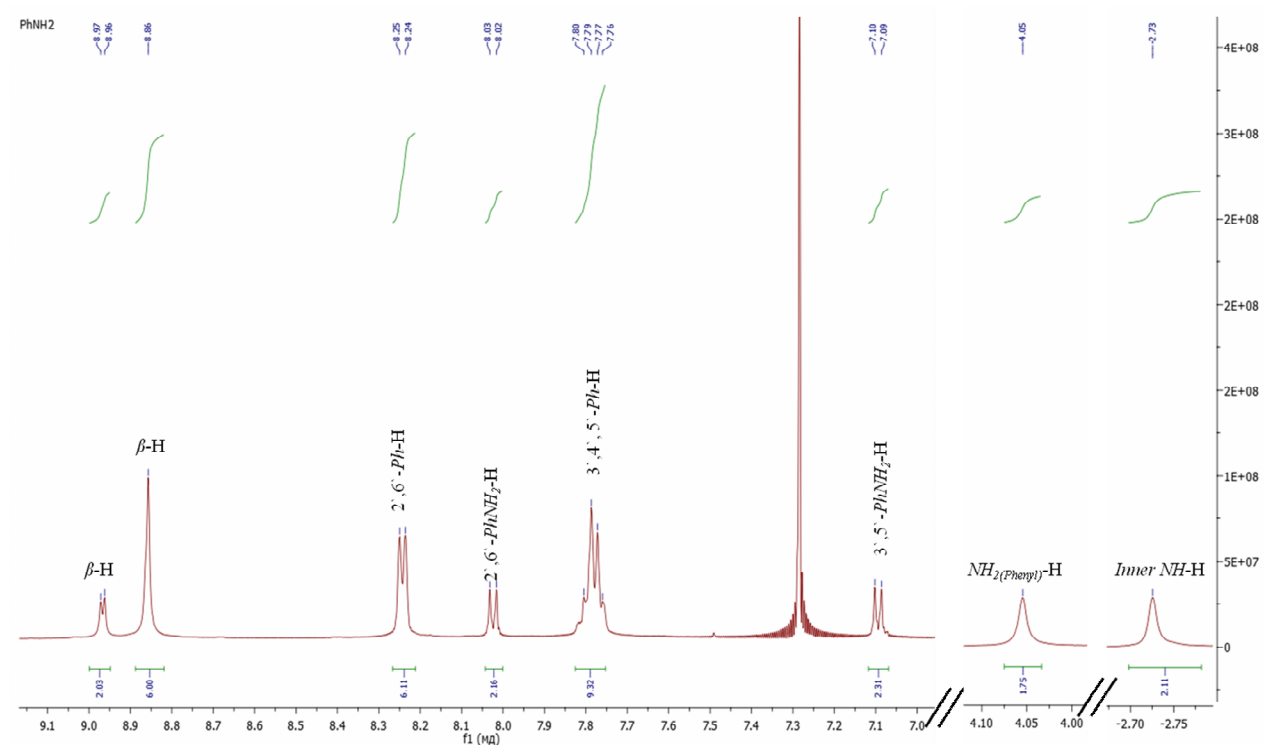


$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNO}_2)(\text{Ph})_3$. Электронный спектр поглощения в CH_2Cl_2

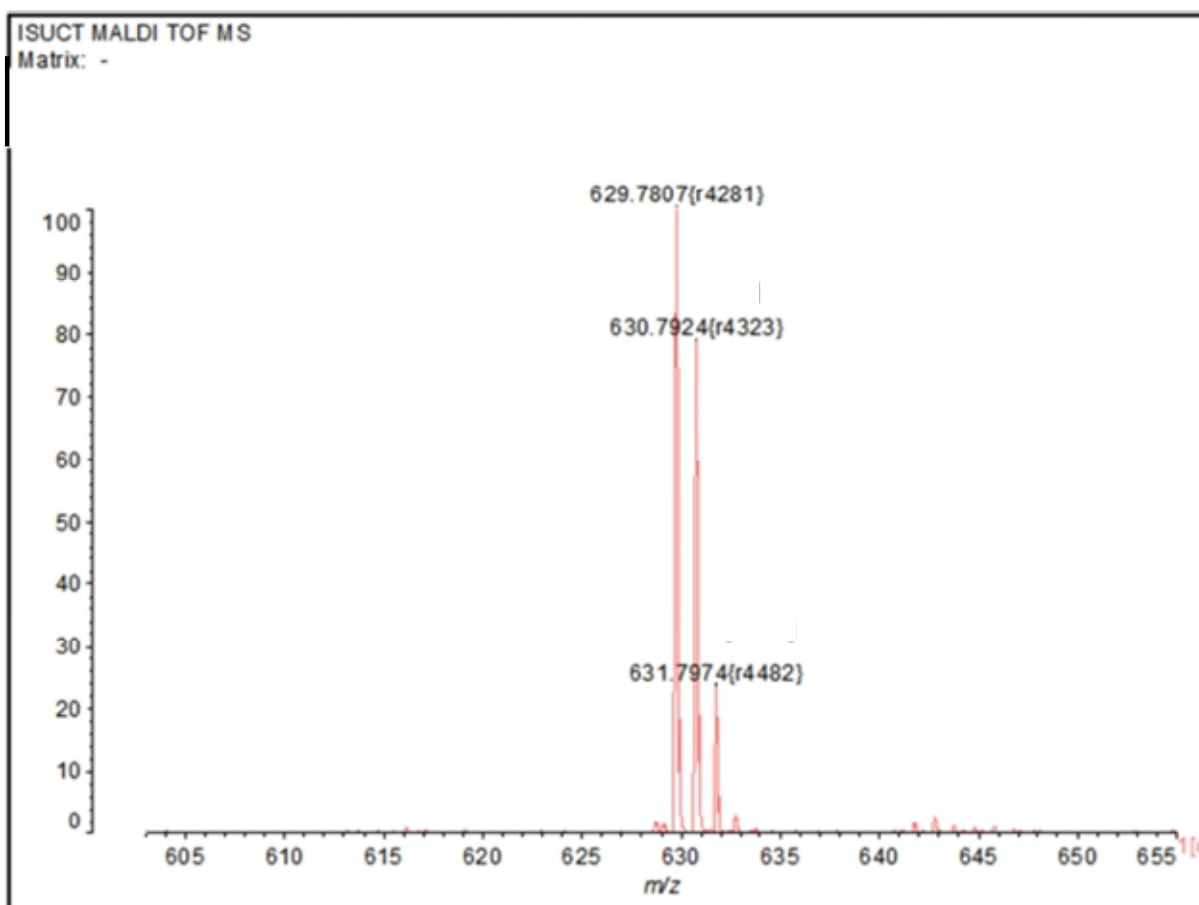
СМ. II 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин / $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{Ph})_3$



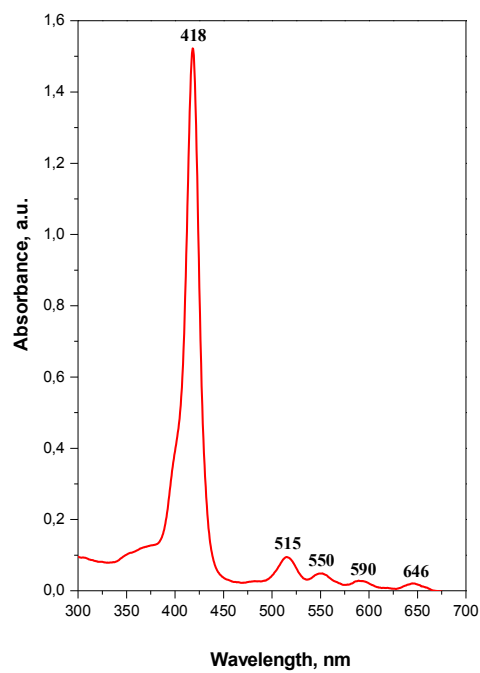
$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{Ph})_3$. Схема синтеза



$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{Ph})_3$. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ м.д.: 8.97 (d, $^3J=4.25$ Гц, 2H, β -H); 8.86 (s, 6H, β -H); 8.24 (d, $^3J=6.7$ Гц, 6H, 2',6'-Ph); 8.02 (d, $^3J=7.95$ Гц, 2H, 2',6'-Ph); 7.67-7.82 (m, 9H, 3',4',5'-Ph); 7.08 (d, $^3J=7.95$ Гц, 2H, 3',5'-Ph); 4.05 (s, 2H, $-\text{NH}_2$); -2.73 (brs, 2H, $-\text{NH}$).



$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{Ph})_3$. MS MALDI-TOF: рассчитано $M = 629.76$ для $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_5$; найдено $M/z = 629.78$



$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{Ph})_3$. Электронный спектр поглощения в CH_2Cl_2

СМ.ІІІ 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфин / $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{PhSO}_3\text{NH}_4)_3$

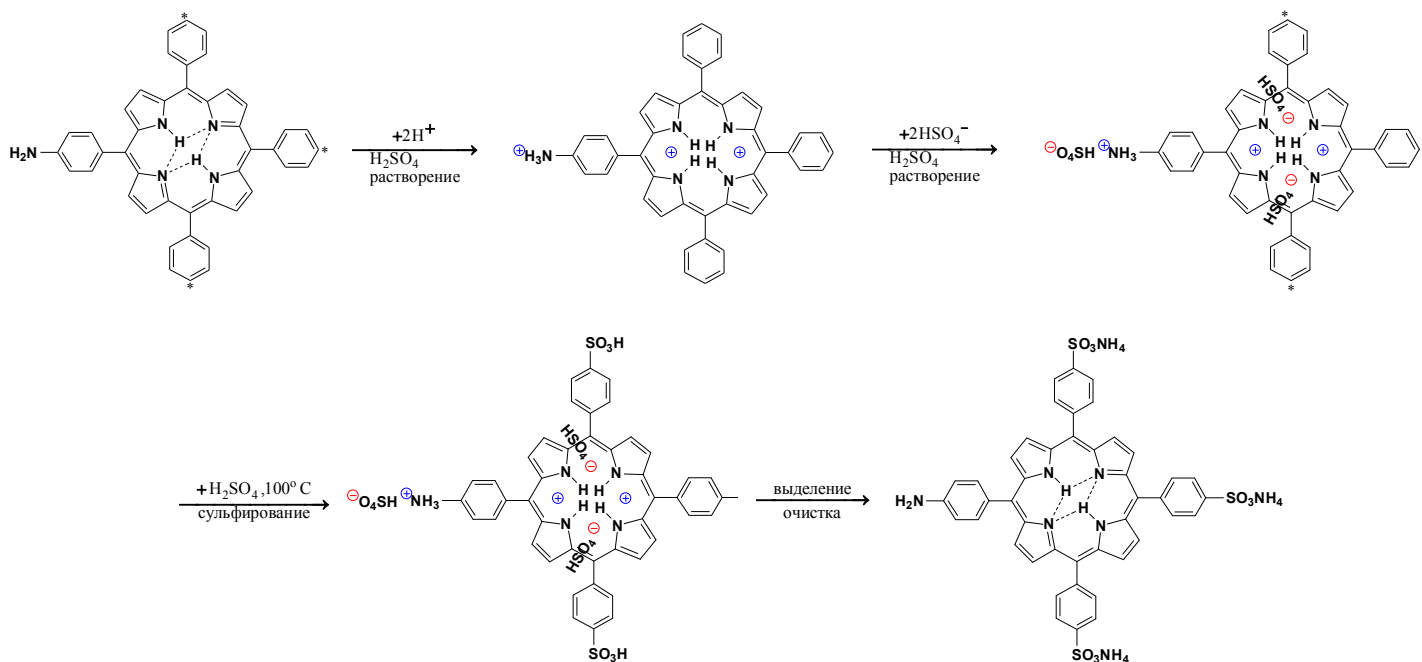
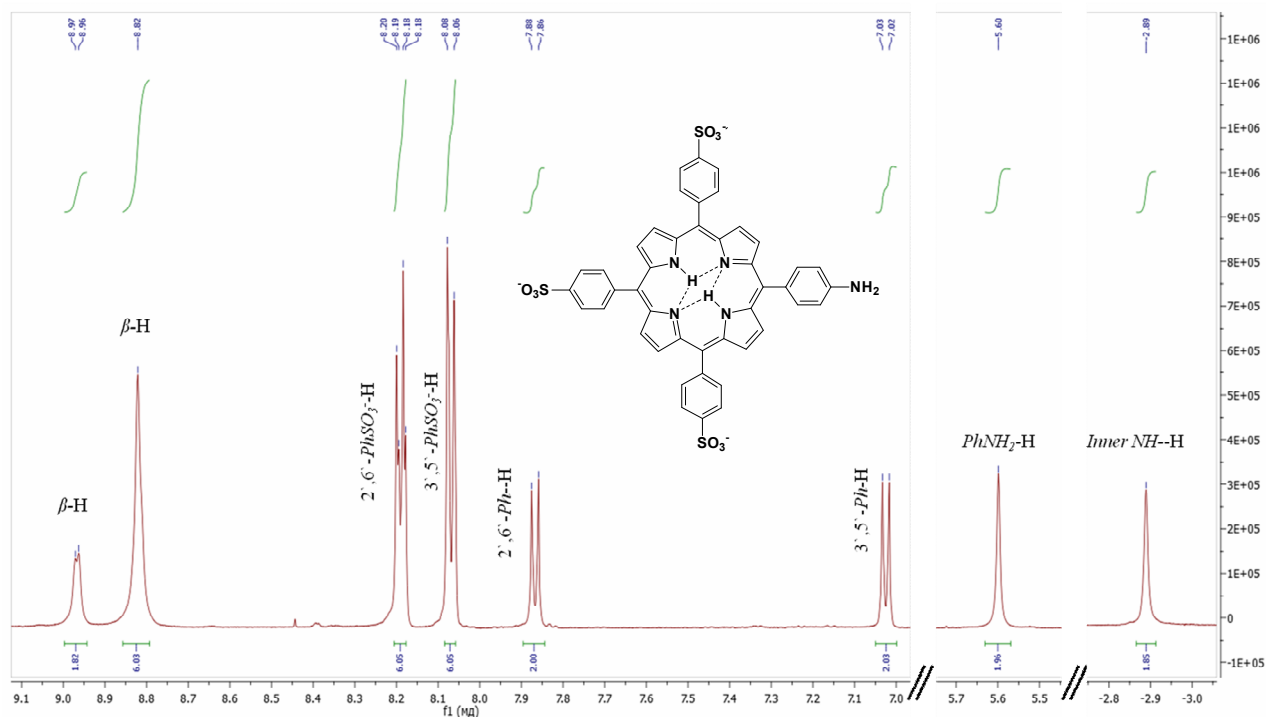
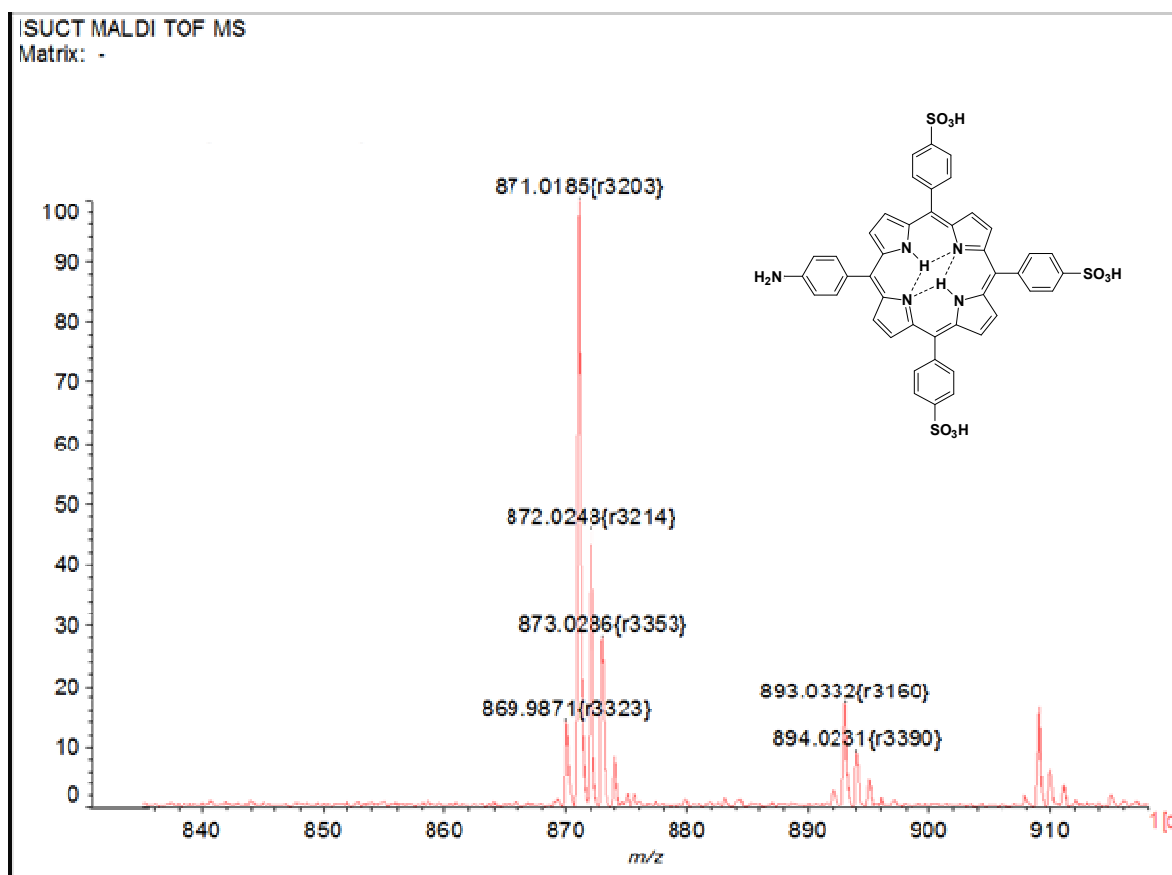


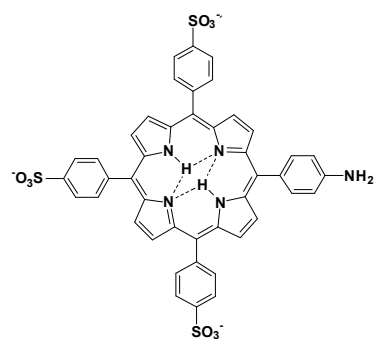
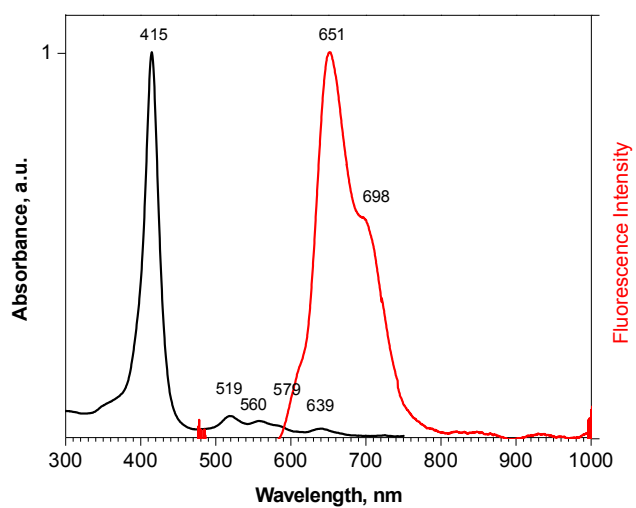
Схема синтеза $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{PhSO}_3\text{NH}_4)_3$. Положение активных нуклеофильных центров (*) вычислено согласно [2].



$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{PhSO}_3^-)_3$ ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$) δ , м.д.: 8.92 (s, 2H, $\beta\text{-H}$); 8.84 (s, 6H, $\beta\text{-H}$); 8.19 (m, 6H, $2',6'\text{-PhSO}_3\text{-H}$); 8.05 (d, $^3J=7.3$ Гц, 6H, $3',5'\text{-PhSO}_3\text{-H}$); 7.87 (d, $^3J=7.8$ Гц $2',6'\text{-PhNH}_2$); 7.02 (d, $^3J=7.8$ Гц, 2H, $3',5'\text{-PhNH}_2$); 5.60 (s, 2H, $-\text{NH}_2$ (Phenyl)); -2.89 (brs, 2H, $-\text{NH}$).

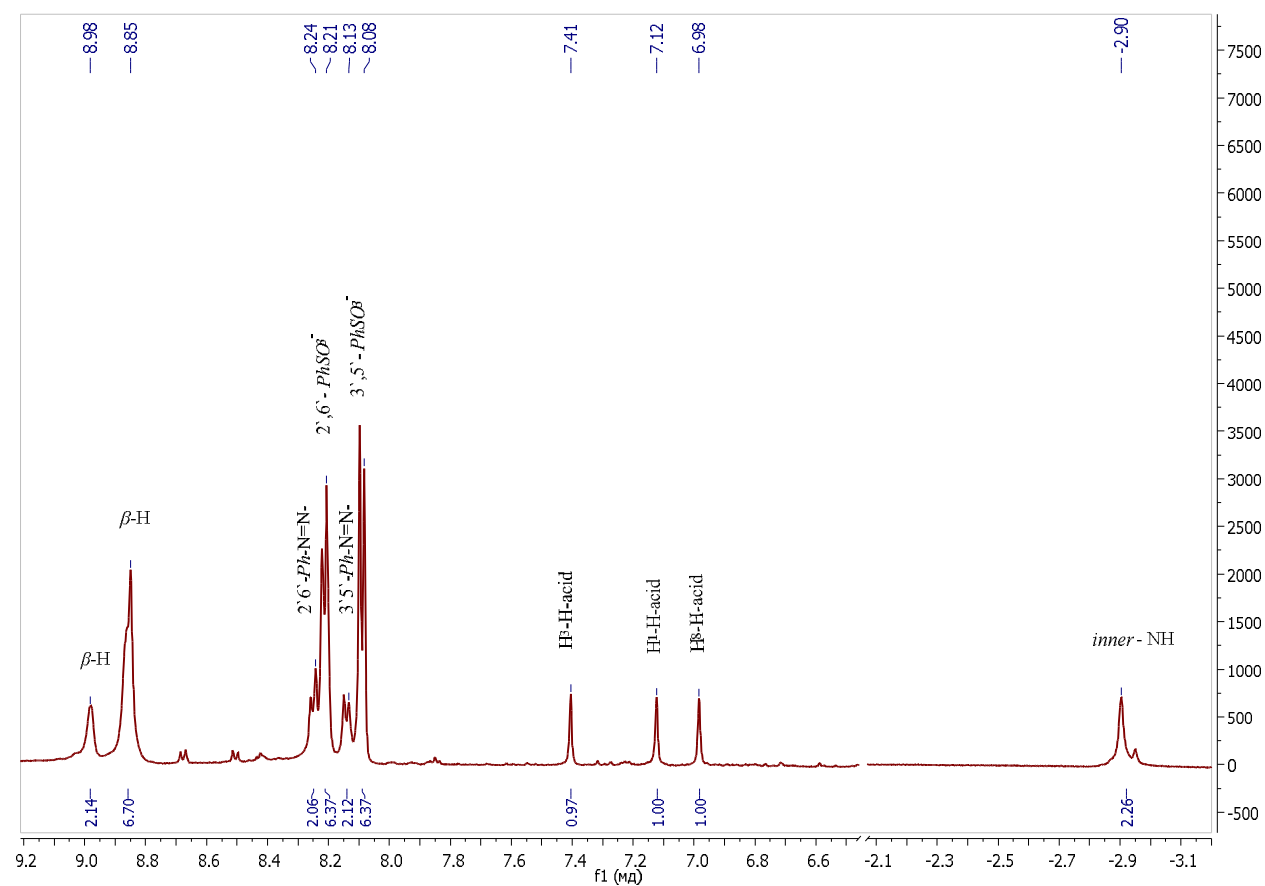


$\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhNH}_3^+)(\text{PhSO}_3\text{H})_3$. MS MALDI-TOF: рассчитано $M=869.94$ для $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_9\text{S}_3$; найдено $M/z=871.01$. для MH^+ .

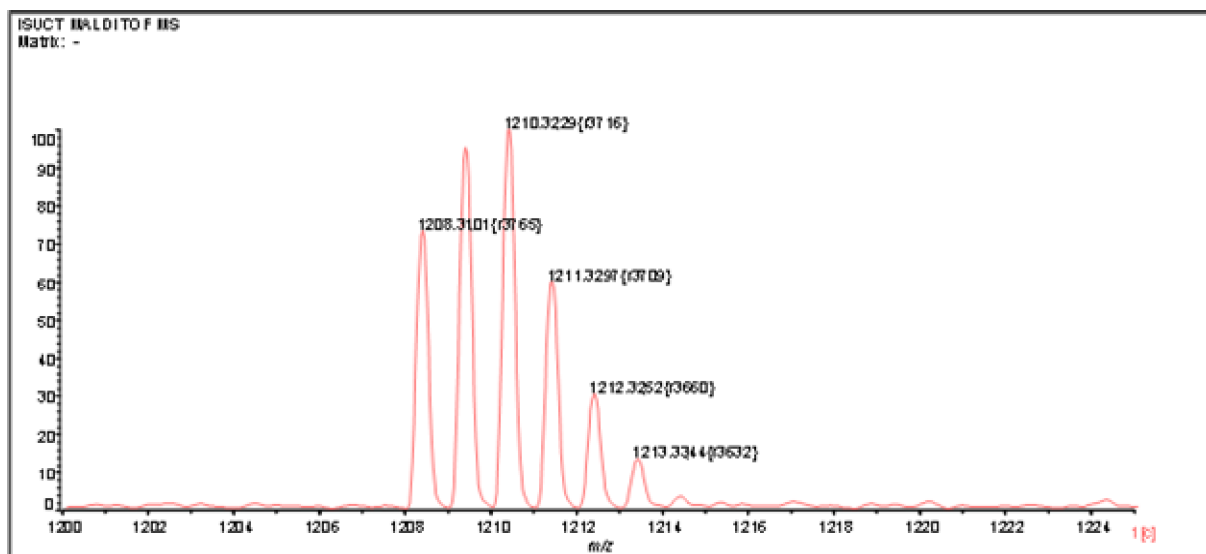


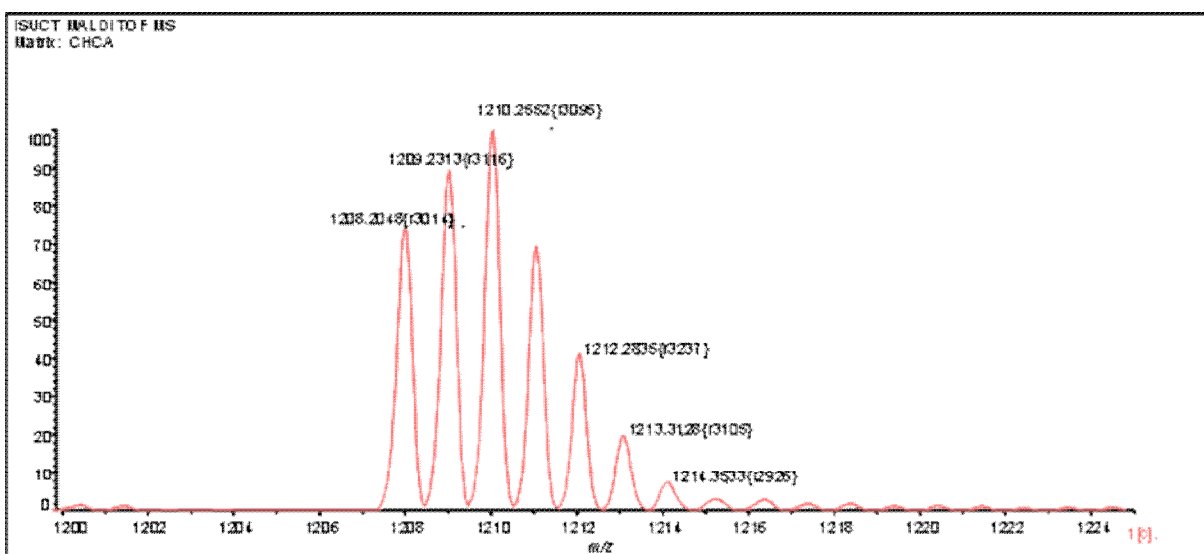
$\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{PhSO}_3^-)_3$. Оптические спектры в воде (pH7).

СМ.V. Аш-коньюгат

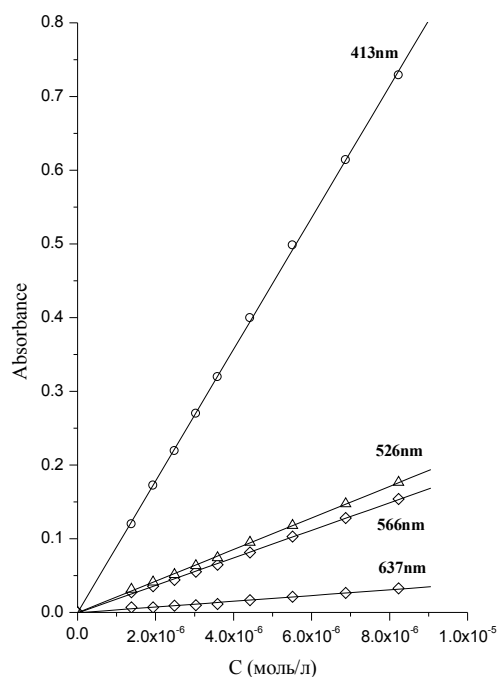
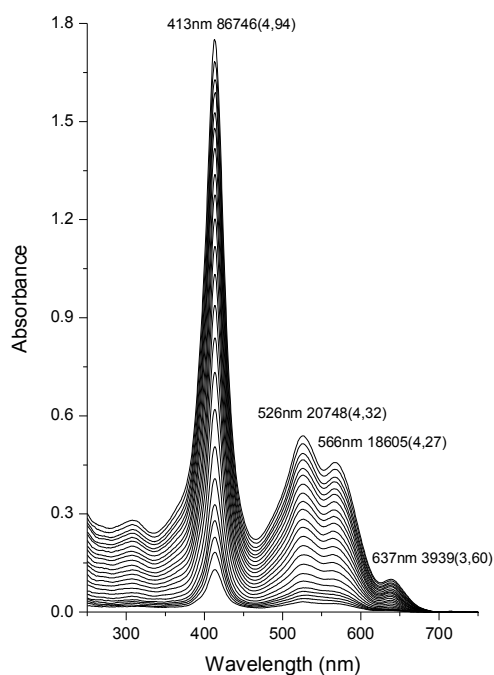


Аш-конъюгат. ^1H ЯМР (DMSO- d_6) δ , м.д.: 8.97 (bs, 2H, β -H); 8.84 (bs, 6H, β -H); 8.24 (d, $^3J=8.0$ Hz 2H, 2',6'-Ph-N=N-); 8.20 (d, $^3J=8.0$ Hz, 6H, 2',6'-PhSO₃⁻); 8.13 (d, $^3J=8.0$ Hz, 2H, 3',5'-Ph-N=N-); 8.08 (d, $^3J=8.0$ Hz, 6H, 3',5'-PhSO₃⁻); 7.40 (s, 1H, H₃-H-acid); 7.12 (s, 1H, H₁-H-acid); 6.98 (s, 1H, H₈-H-acid); -2.91 (brs, 2H, -NH).





Аш-конъюгат. MS MALDI-TOF: рассчитано $M=1200.2$ для пентасульфокислоты $C_{54}H_{37}N_7O_{16}S_5$; найдено $M/z=1209.7$ для MLi^+ . Электронный спектр поглощения в воде при pH 8, $\lambda_{\max}$ нм, (ϵ): 413(112439), 526(26894), 566(24115), 637(5106). Слабая флуоресценция при 651 нм и 701 нм.



Аш-конъюгат. Электронный спектр поглощения и Закон Бугера-Ламберта-Бера для водного раствора с pH8: $\lambda_{\max}$ нм, (ϵ): 413(112439), 526(26894), 566(24115), 637(5106).