

Д. В. Яшунский, А. С. Московкин, Г. В. Пономарев

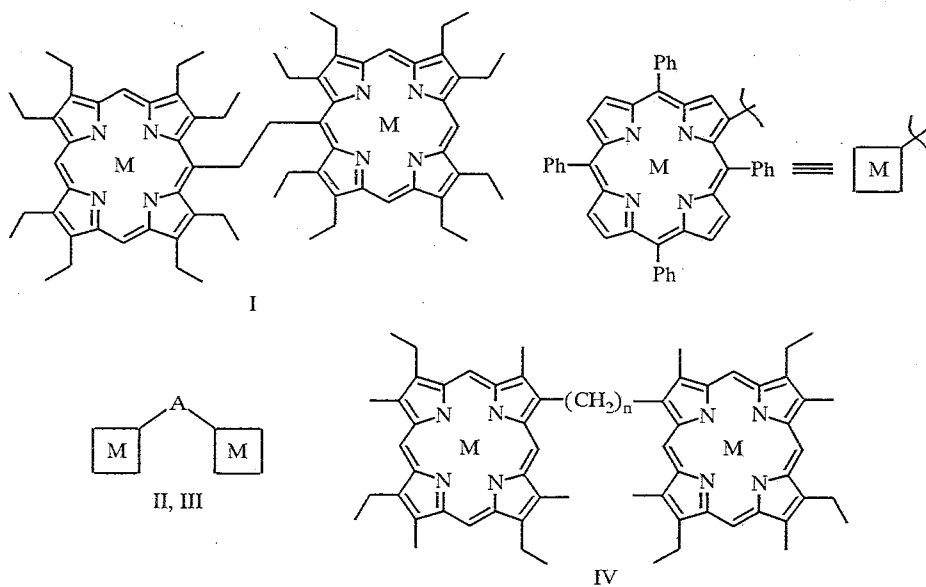
## ПОРФИРИНЫ

### 31\*. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

#### 2-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Впервые осуществлен синтез 2-диметиламинометил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Обнаружено его превращение в не известный ранее 2-йодметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин и показана легкость сольволиза данного соединения.

Известно [2, 3], что мезодиметиламинометильные (ДМAM) производные порфиринов и хлоринов способны димеризоваться при нагревании в йодистом метиле или йодистом этиле с образованием этанбиспорфиринов (хлоринов) типа I.



II A — CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; III A — CH=CH (*trans*), M = 2 H, Cu, Ni; IV n = 1...8

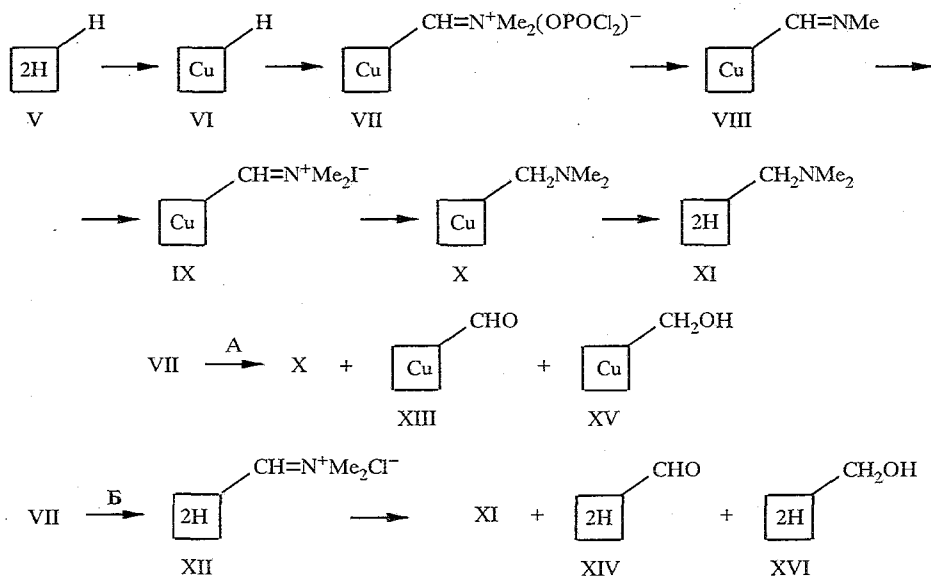
Распространение этого метода на 2-ДМAM-производные порфиринов позволило бы выйти к труднодоступным димерам II (а из них к известным соединениям типа III [4, 5])<sup>\*2</sup>. Для этого исходя из мезотетрафенилпорфирина V нами был синтезирован 2-ДМAM-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин XI. Формилированием по Вильсмейеру медного комплекса VI был получен «фосфорный комплекс» VII [7], который обработкой водным метиламином на холоду переведен в соответствующее основание Шиффа VIII. Кипячение комплекса VIII в йодистом метиле приводит к йодметилату IX. Его восстановление боргидридом натрия приводит к медному комплексу

\* Сообщение 30 см. [1].

<sup>\*2</sup> Впервые синтез подобных димеров порфиринов типа IV, связанных между собой цепочкой из метиленовых звеньев, был осуществлен из соответствующих бисбиладиенов [6].

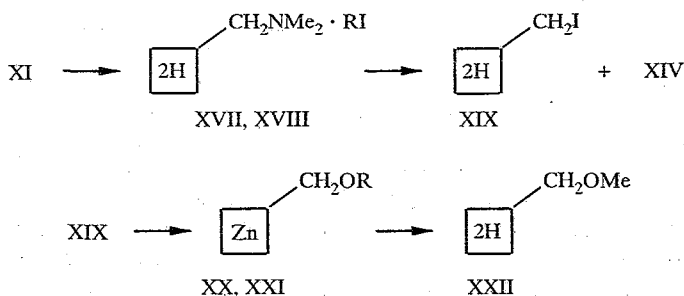
X, деметаллирование которого до 2-ДМАМ-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (XI) в концентрированной серной кислоте протекает без осложнений.

Непосредственное восстановление комплекса VII до комплекса X (путь А) по методу [8] или же его предварительное деметаллирование до иминосоли XII с последующим восстановлением до порфирина XI (путь Б) по методу [9] оказались неудачными из-за легкости гидролиза иминосолей до альдегидов XIII и XIV и образования соответствующих оксиметильных производных XV и XVI при обработке боргидридом натрия.



Таким образом, общий выход порфирина XI в пересчете на комплекс VI составляет 23%, что можно считать вполне удовлетворительным, учитывая высокую лабильность как комплекса VII, так и его производных VIII и XII.

Взаимодействие ДМАМ-порфирина XI с MeI или EtI при комнатной температуре приводит к кристаллическим йодалкилатам XVII и XVIII с количественным выходом, что в случае мезопроизводных было невозможно вследствие спонтанного превращения последних в этанбиспорфирины. Кипячение солей XVII и XVIII в 1,2-дихлорэтане, равно как и кипячение исходного производного XI в йодистом этиле, не приводило к образованию желаемого этанбиспорфирина II, а давало не известное ранее йодметильное производное XIX. Образование последнего происходит, по-видимому, в результате внутримолекулярного нуклеофильного замещения в иминосолях XVII и XVIII, преобладающего над гомолитическим разрывом связи C—N с



XVII, XX R = CH<sub>3</sub>; XVIII, XXI R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

образованием радикала, который, вероятно, является промежуточным в процессе получения этанбиспорфиринов.

Строение соединения XIX было определено из данных ПМР и масс-спектров. Так, наличие двухпротонного синглета в области 4,82 м. д. свидетельствует о присутствии метиленового звена, присоединенного к порфирину. Характер же фрагментации этого порфирина при электронной ионизации [ $M^+ - I + H$ , 100%] подтверждает функциональность второго заместителя метиленового звена.

Соединение XIX оказалось весьма лабильным. Уже в процессе его получения наблюдалось частичное окисление XIX в известный альдегид XIV [7]. При попытке хроматографической очистки XIX с использованием в качестве элюирующей системы хлороформа, а в качестве сорбента силикагеля или оксида алюминия наблюдалось полное разложение продукта с образованием сложной смеси веществ, в которой альдегид XIV и спирт XVI [7] были преобладающими.

Выделенный в чистом виде (хроматография на силикагеле в системе толуол—эфир) йодметилпорфирин XIX легко превращался в цинковые комплексы 2-алкоксиметильных производных XX и XXI под действием соответствующих спиртов в присутствии ацетата цинка. По нашим данным, соединение XI, в отличие от мезо-ДМАМ-производных [10], остается инертным в условиях алкоголиза, катализируемого ацетатом цинка.

Таким образом, группа ДМАМ, находящаяся в  $\beta$ -пиррольных положениях порфиринового кольца, не подвергается гомолитическому разрыву по связи С—N при нагревании в йодистом метиле или этиле, как в случае мезо-ДМАМ-производных, и поэтому образование димеров не наблюдается. Тем не менее, реакция йодметилпорфиринов с нуклеофилами может оказаться весьма перспективной для синтеза производных порфиринов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры сняты на спектрометре Specord UV-vis, спектры ПМР — на приборе Bruker WM-250 в  $CDCl_3$ . Масс-спектры записаны на приборе MAT-90 фирмы Finnigan MAT при энергии ионизирующих электронов 70 эВ методом прямого ввода; хроматографическая очистка порфиринов проведена на колонках с силикагелем  $40 \times 100$  L.

2-Диметиламинометил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (XI). Смесь 676 мг комплекса VI, 5 мл ДМФА, 6 мл  $POCl_3$  и 200 мл 1,2-дихлорэтана нагревают 6 ч при  $70^\circ C$ , растворитель упаривают под уменьшенным давлением, к остатку VII добавляют 100 мл водного метиламина в смеси с измельченным льдом и 100 мл хлороформа. Органический слой промывают водой, сушат и упаривают досуха. Остаток VIII растворяют в 50 мл йодистого метила, смесь кипятят 1 ч и упаривают досуха. Остаток IX растворяют в 50 мл сухого хлороформа, добавляют 1 мл уксусной кислоты и 500 мг боргидрида натрия. Смесь перемешивают при комнатной температуре 10 мин и разлагают водой. Органический слой промывают и фильтруют через слой оксида алюминия, смывая комплекс X хлороформом. Раствор упаривают, остаток растворяют в 25 мл концентрированной серной кислоты и выдерживают при комнатной температуре 1 ч. Смесь выливают на лед, нейтрализуют водным аммиаком и экстрагируют хлороформом. Экстракт промывают водой, сушат и растворитель удаляют при уменьшенном давлении. Остаток очищают на силикагеле, смывая XI смесью хлороформ—метанол (10 : 1) и кристаллизуют из смеси этилацетата и абсолютного этилового спирта, получая 150 мг (23%) XI. Масс-спектр,  $m/z$  (%): 671 ( $M^+$ , 27), 628 ( $M - NMe_2 + H$ , 100), 627 (43), 613 ( $M - CH_2NMe_2$ , 1,2). УФ спектр,  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (в  $CHCl_3$ ): 422 (229), 518 (25,7), 549 пл (9,1), 592 (7,9), 645 нм (3,6). Спектр ПМР: 9...8,65 (7 H, м, b-H), 8,35...7,65 (20 H, м, Ph), 3,70 (2 H, с,  $CH_2$ ), 2,25 (6 H, с,  $NMe_2$ ), -2,68 м. д. (2 H, с, NH).

2-Диметиламинометил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин йодметилат (XVII). Смесь 20 мг порфирина XI и 2 мл йодистого метила выдерживают при комнатной температуре 2 ч, выпавший осадок отделяют и промывают эфиром, получая 24 мг (колич.) чистого XVII. УФ спектр,  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (в  $CHCl_3$ ): 428 (338,8), 529 (26,9), 558 пл (14,4), 602 (10), 658 нм (13,2). Спектр

ПМР: 9,00...8,70 (7 H, м, б-Н), 8,30...7,70 (20 H, м, Ph), 4,58 (2 H, с, CH<sub>2</sub>), 2,93 (9 H, с, NMe<sub>3</sub>), -0,97 м. д. (2 H, с, NH).

2-Диметиламинометил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин йодэтилат (XVIII) получают аналогично из XI и йодистого этила (время реакции 60 ч) с количественным выходом. УФ спектр,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (в CHCl<sub>3</sub>): 428 (269), 529 (22,9), 562 пл (10), 604 (6,2), 660 нм (9,1). Спектр ПМР: 9,00...8,70 (7 H, м, б-Н), 8,30...7,70 (20 H, м, Ph), 4,69 (2 H, с, CH<sub>2</sub>), 3,39 (2 H, к,  $J=7,5$  Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,74 (6 H, с, NMe<sub>2</sub>Et), 1,22 (3 H, т,  $J=7,5$  Гц, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -2,25 м. д. (2 H, с, NH).

2-Йодметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (XIX) и 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (XIV). Смесь 60 мг порфирина XI и 3 мл йодистого этила кипятят 6 ч, упаривают досуха, остаток хроматографируют на силикагеле, используя градиент толуол — 10% эфира в толуоле. Получают 32 мг (46%) порфирина XIX. Масс-спектр,  $m/z$  (%): 754 (M<sup>+</sup>, 0,05), 628 (100), 627 (15), 613 (2,2). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (в CHCl<sub>3</sub>): 427 (363), 526 (26,9), 556 пл (15,5), 599 (10,7), 649 нм (5,6). Спектр ПМР: 9,00...8,65 (7 H, м, б-Н), 8,35...7,70 (20 H, м, Ph), 4,83 (2 H, с, CH<sub>2</sub>I), -2,60 м. д. (2 H, с, NH). Более полярная фракция (24 мг, 41%) является описанным ранее [7] альдегидом XIV.

Цинковый комплекс 2-метоксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (XX). Смесь 8 мг порфирина XIX, 10 мг ацетата цинка в 3 мл смеси метанол—четырёххлористый углерод (1 : 5) нагревают при 60 °С 5 мин, охлаждают, разбавляют четырёххлористым углеродом, промывают водой, сушат и фильтруют через слой силикагеля, смывая XX смесью четырёххлористый углерод—эфир (9 : 1). Полученный раствор упаривают, остаток перекристаллизовывают из гексана и получают 6 мг (78%) XX. Масс-спектр,  $m/z$  (%): 720 (M<sup>+</sup>, 100), 690 (11), 689 (15), 675 (4,6), 360 (1). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (в CHCl<sub>3</sub>): 425 (371,5), 559 (40), 593 нм (10). Спектр ПМР: 9,05...8,72 (7 H, м, б-Н), 8,25...7,70 (20 H, м, Ph), 4,61 (2 H, с, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3,40 м. д. (3 H, с, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>).

Цинковый комплекс 2-этоксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (XXI) получают аналогично из XIX и этанола с выходом 70%. УФ спектр  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (в CHCl<sub>3</sub>): 426 (380), 565 (19,5), 595 пл., нм (6,3). Спектр ПМР: 9,05...8,70 (7 H, м, б-Н), 8,30...7,70 (20 H, м, Ph), 4,67 (2 H, с, CH<sub>2</sub>OEt), 3,51 (2 H, к,  $J=7,5$  Гц, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,25 м. д. (3 H, т,  $J=7,5$  Гц, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Деметаллированием комплекса XX соляной кислотой получен порфирин XXII с количественным выходом. Масс-спектр,  $m/z$  (%): 658 (M<sup>+</sup>, 100), 628 (17), 627 (17), 613 (9,3), 329 (1,3). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (CHCl<sub>3</sub>): 422 (360), 521 (25), 546 пл (14), 594 (10), 644 нм (5,9). Спектр ПМР: 9,00...8,60 (7 H, м, б-Н), 8,30...7,65 (20 H, м, Ph), 4,62 (2 H, с, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3,40 (3 H, с, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), -2,75 м. д. (2 H, с, NH).

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН канд. хим. наук Бородкину В. С. за помощь в съемке спектров ПМР.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Московкин А. С., Карнаух И. Н., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1994. — № 1; — С. 24.
2. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1692.
3. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1694.
4. Vicente M. G. H., Smith K. M. // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 4407.
5. Ишков Ю. В., Жилина З. И., Волошановский И. С., Андронати С. А. // ДАН. — 1988. — Т. 393. — С. 2444.
6. Dolphin D., Hiom J., Paine III J. B. // Heterocycles. — 1981. — Vol. 16. — P. 417.
7. Пономарев Г. В., Маравин Г. Б. // ХГС. — 1982. — № 1. — С. 59.
8. Пономарев Г. В., Розынов Б. В. // ХГС. — 1973. — № 9. — С. 1172.
9. А. с. 458551 СССР / Пономарев Г. В., Яшунский В. Г. // Б. И. — 1975. — № 4. — С. 51.
10. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 943.