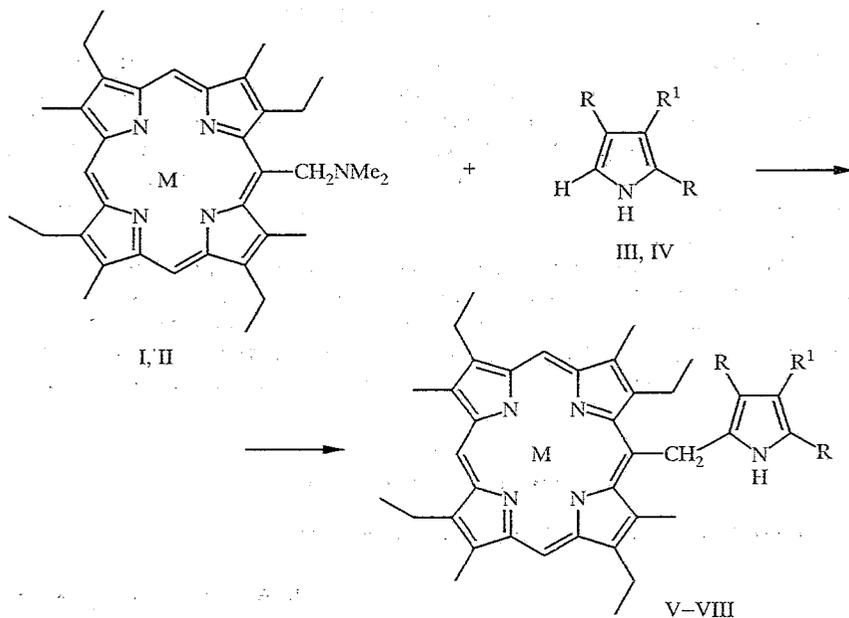


## ПЕРВЫЙ СИНТЕЗ (МЕЗОПОРФИРИНИЛ)-(2-ПИРРИЛ)МЕТАНОВ

Недавно был обнаружен способ генерирования мезопорфиринилметилкатиона исходя из легкодоступных мезо-*N,N*-диметиламинометил(ДМАМ)-порфиринов, в которых порфирины могут быть в виде как свободных оснований, так и металлокомплексов [1]. Возможны несколько способов генерации мезопорфиринилметилкатиона. Так, исходя из свободного основания мезо-ДМАМ-порфирина в присутствии избытка ацетата цинка возникает, в качестве активной частицы, цинковый комплекс мезопорфиринилкатиона, который гладко реагирует с такими нуклеофилами, как  $\text{SH}$  кислоты и спирты, давая цинковые комплексы соответствующих продуктов алкилирования [2]. Другим возможным вариантом генерирования мезопорфиринилметилкатиона является распад четвертичной соли триалкил(мезопорфиринилметил)аммония. Оказалось, что образование такого производного гладко протекает при обработке соответствующего ДМАМ-производного йодистым метилом при комнатной температуре, и образование продукта — четвертичной аммониевой соли — может быть зафиксировано методом ТСХ или УФ спектроскопии. Выделение из реакционной смеси последнего оказалось невозможным вследствие крайне высокой его лабильности. Тем не менее нагревание подобной четвертичной соли в среде дестабилизированного хлороформа в присутствии различных спиртов быстро и гладко приводит к образованию мезоалкоксиметилпорфиринов [1]. Было также обнаружено, что в отсутствие нуклеофила кипячение упомянутых четвертичных аммониевых солей в дестабилизированном хлороформе приводит к образованию димерных продуктов — этанбиспорфиринов [3].

В настоящей работе мы сообщаем о новой реакции подобных мезометиленпорфиринилкатионов с  $\alpha$ -незамещенными производными пиррола, используемых в качестве  $\text{C-H}$  кислот.



I, V, VI  $M = 2\text{H}$ ; II, VII, VIII  $M = \text{Ni}$ ; III, V, VII  $R = R^1 = \text{H}$ ; IV, VI, VIII  $R = \text{CH}_3$ ,  $R^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$

Взаимодействие мезо-ДМАМ-этиопорфирина-I (I) или его никелевого комплекса II с пирролами III и IV в дестабилизированном хлороформе в присутствии избытка йодистого этила (в случае использования свободного основания I) или йодистого метила (в случае никелевого комплекса II)

приводит к новому типу производных — порфиририлпиррилметанов (образование V, VI — при кипячении в течение 4 ч; образование VII, VIII — при комнатной температуре за 10 ч) с высокими выходами (82...94%). Использование 3—4-кратного избытка пиррольных производных III и IV полностью подавляет конкурентный процесс образования этанбиспорфиринов (ср. [3]).

Соединение V. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 10,15 и 9,90 (два с, 2H и 1H, *мезо*-H); 7,51 (уш. с, 1H, NH-пиррола); 6,40 и 6,25 (м, 5H,  $\text{PorCH}_2\text{Pyr}$  и 3×H-пиррола); 4,20...3,95 (м, 8H,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ); 3,66, 3,65, 3,59 и 3,37 (с, по 3H,  $\text{PorCH}_3$ ); 1,88, 1,82 и 1,73 (все т, 3H, 6H и 3H,  $J = 7,5$  Гц,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ); -2,80 м. д. (уш. с, 2H, NH-порфирина). УФ спектр (относит. интенсивность, хлороформ): 408 (6,7), 504 (1,0), 540 (0,7), 572 (0,6), 624 нм (0,4). Масс-спектр,  $m/z$  (относит. интенсивность, %): 557 ( $\text{M}^+$ , 100), 492 (10).

Соединение VI. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 10,19 и 9,94 (оба с, 2H и 1H, *мезо*-H); 7,10 (уш. с, 1H, NH-пиррола); 6,22 (м, 2H,  $\text{PorCH}_2\text{Pyr}$ ); 4,30 (к, 2H,  $J = 7,5$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4,10 (м, 8H,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ); 3,64, 3,63, 3,61 и 3,34 (с, по 3H,  $\text{PorCH}_3$ ); 2,70 и 1,90 (с, 3H и 3H, Me-пиррола); 1,75 (м, 12H,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ); 1,36 (т, 3H,  $J = 7,5$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); -2,95 и -3,15 м. д. (уш. с, 1H и 1H, NH-порфирина). УФ спектр (относит. интенсивность, хлороформ) 406 (7,1), 504 (1,0), 540 (0,6), 575 (0,5), 624 нм (0,4). Масс-спектр,  $m/z$  (относит. интенсивность, %): 657 ( $\text{M}^+$ , 100), 492 (6).

Соединение VII. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 9,45 и 9,44 (оба с, 1H и 2H, *мезо*-H); 6,55 (уш. с, 1H, NH-пиррола); 6,05...5,90 (м, 5H,  $\text{PorCH}_2\text{Pyr}$  и 3×H-пиррола); 3,95...3,75 (м, 8H,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ); 3,39, 3,38, 3,35 и 3,34 (с, по 3H,  $\text{PorCH}_3$ ); 1,76, 1,75, 1,70 и 1,67 м. д. (все т, по 3H,  $J = 7,5$  Гц,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ). УФ спектр (относит. интенсивность, хлороформ): 406 (10,0), 530 (1,0), 564 нм (1,4). Масс-спектр,  $m/z$  (относит. интенсивность, %): 613 ( $\text{M}^+$ , 52), 548 (2), 534 (100).

Соединение VIII. Спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 9,49 и 9,48 (оба с, 1H и 2H, *мезо*-H); 6,64 (уш. с, 1H, NH-пиррола); 5,70 (уш. с, 2H,  $\text{PorCH}_2\text{Pyr}$ ); 4,30 (к, 2H,  $J = 7,5$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 3,95...3,65 (м, 8H,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ); 3,40, 3,41, 3,37 и 3,22 (все с, по 3H,  $\text{PorCH}_3$ ); 2,56 и 1,93 (два с, 3H и 3H, Me-пиррола); 1,78, 1,70 и 1,63 (все т, 3H, 6H и 3H,  $J = 7,5$  Гц,  $\text{PorCH}_2\text{CH}_3$ ); 1,38 м. д. (т, 3H,  $J = 7,5$  Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). УФ спектр (относит. интенсивность, хлороформ): 404 (10,0), 524 (1,0), 560 нм (1,3). Масс-спектр,  $m/z$  (относит. интенсивность, %): 713 ( $\text{M}^+$ , 100), 548 (26).

Химические свойства необычных производных порфиринов, связанных с пиррольными остатками метиленовым звеном, исследуются в настоящее время. Наиболее перспективным в этом плане является трансформация последних в порфиририлпирролилметены (подобно превращению дипирролилметанов в дипирролилметены) и создание новой общей сопряженной системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1977. — № 1. — С. 90.
2. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1980. — № 7. — С. 943.
3. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1430.

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

Институт биологической и медицинской химии РАН, Москва 119832

Поступило в редакцию 13.12.95.