

Д. Э. Чумаков\*, А. В. Хорошутин<sup>а</sup>, А. В. Анисимов<sup>а</sup>, К. И. Кобраков

## БРОМИРОВАНИЕ ПОРФИРИНОВ

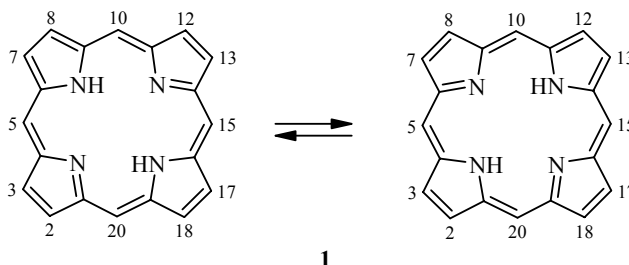
(ОБЗОР)

Рассмотрены методы бромирования порфиринов и их производных в *мезо*- и  $\beta$ -положения. Обсуждаются зависимости протекания реакций от условий их проведения и строения исходных порфиринов.

**Ключевые слова:** бензопорфирины, бромпорфирины, порфирины, хлорины, бромирование, электрофильное замещение.

Интерес к реакции галогенирования порфиринов сохраняется в течение многих десятилетий, начиная с исследований Ганса Фишера в 20-х годах прошлого столетия.

Простейший порфирин **1** (порфин), представляющий собой ароматическую молекулу, является родоначальником множества природных и синтетических порфиринов.



Молекула порфирина характеризуется большим числом электронов в двух вырожденных ароматических системах с электронной плотностью, распространенной на большую площадь. Вследствие этого порфирины вступают в реакции электрофильного замещения, которые могут идти по двум типам атомов углерода, различающихся как по положению, так и по реакционной способности. Это *мезо*-атомы (положения 5, 10, 15, 20 в соединении **1**) и  $\beta$ -атомы (положения 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 в соединении **1**) углерода.

\* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звездочкой.

Первоначально интерес к исследованиям реакций галогенирования

порфиринов был чисто академическим. В 90-е годы прошлого столетия, однако, оказалось, что некоторые из бромзамещенных порфиринов могут выступать в качестве полупродуктов для получения новых материалов, обладающих нелинейно оптическими и другими интересными свойствами.

Бромированные порфирины широко использовались в реакциях кросс-сочетания (обзоры [1–5]): Хека [6], Соногашира [7–15], Стилле [6, 16–21], Сузуки [7, 14, 15, 21–34], Такахаши [35], Негиши [16, 17, 36]. Эти методы позволяют образовывать не только связь С–С, но и С–гетероатом (О, N, S, P, В) [25, 37, 38]. Кроме того, были получены порфирины со связью углерод–металл [37, 39].

Реакции нуклеофильного замещения позволяют замещать бром в порфинах на цианогруппу [40] (реакция Розенмунда–Брауна), гидроксильную группу [41], образовывать связи С–S [42]. Также представляют интерес специфические реакции, характерные только для порфиринов [43].

Сами бромированные порфирины также часто являются объектами исследования при изучении их кислотно-основных равновесий и комплексообразования [44–47], влияния заместителей на пространственную структуру порфиринового ядра [48–51], каталитических [52–57], электрохимических и оптических [44, 50, 58–67], а также противоопухолевых [68] свойств.

Из реакций галогенирования ароматических соединений, с одной стороны, довольно легко протекают реакции хлорирования и бромирования. С другой стороны, в реакции сочетания, катализируемые соединениями палладия и других переходных металлов, наиболее легко вступают бром- и иодароматические субстраты. Получение иодированных порфиринов представлено весьма ограниченным кругом методов [18, 68–71], в том числе через замещение брома на иод [72]. Данные обстоятельства обусловили повышенный интерес именно к реакциям бромирования порфиринов с точки зрения последующей модификации получающихся соединений.

Настоящий обзор посвящен реакциям бромирования порфиринов в *мезо*- и  $\beta$ -положения.

## БРОМИРОВАНИЕ В *мезо*-ПОЛОЖЕНИЕ

### Порфин

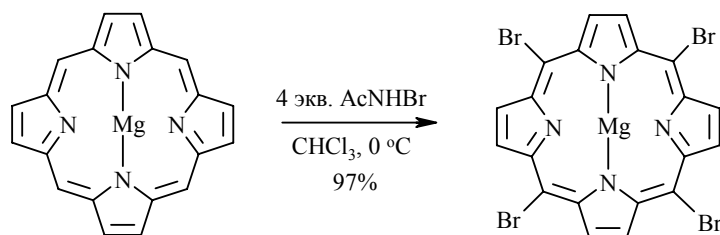
Из двух положений, способных к замещению протона на бром в молекуле порфина, *мезо*-положения обладают большей реакционной способностью.

Хотя в работе [71] сообщается, что  $\beta$ -монобромированный порфин образуется при бромировании порфина бромом в  $\text{CHCl}_3$  или N-бромсукцинимидом (NBS) в  $\text{CCl}_4$  при кипячении, последующие попытки воспроизвести полученные результаты не увенчались успехом [62].

Более детальное исследование реакции бромирования неметаллированного порфина демонстрирует зависимость выходов и степени замещения от условий проведения процесса. Использование  $\text{Br}_2$  или пербромид пиридинийбромид приводит к смесям, содержащим ~50% 5-бромпорфина и 15% 5,15-дибромпорфина. Повысить содержание 5-бромпорфина до 71% позволяет замена этих реагентов на N-бромсукцинимид [62]. 5,10,15-Трибромпорфин может быть получен реакцией порфина с бромом

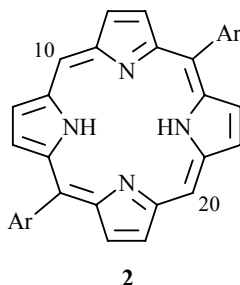
в 90% уксусной кислоте. Методы, описанные в этой статье, позволили в дальнейшем получить также 5,15-дибром-10,20-дифенилпорфирин [10, 17, 73] с выходами, достигающими 88% [17].

Использование N-бромацетамида позволяет проводить бромирование порфирина магния. При этом отмечается критическое значение наличия магния в координационной полости порфирина для успешного протекания реакции [30].



### **мезо-Замещенные порфирины**

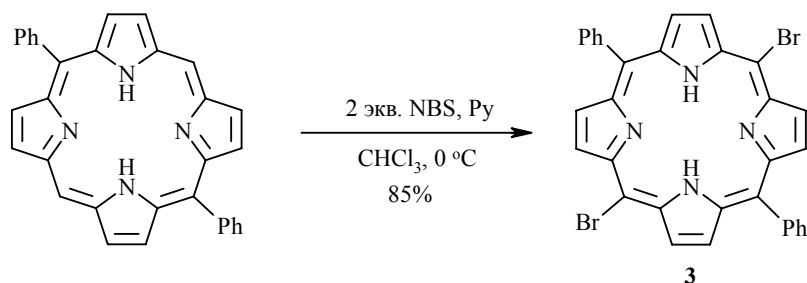
Одним из широко распространенных субстратов для реакции *мезо*-бромирования является 5,15-диарилпорфирин **2**.



Это обусловлено тем, что, во-первых, такое расположение заместителей оставляет свободными противоположные друг другу *мезо*-атомы C(10) и C(20), что часто используется в дальнейшем при получении линейных высокомолекулярных соединений на основе порфирина. Во-вторых, наличие арильных заместителей приводит к увеличению электронной плотности в порфириновой  $\pi$ -электронной системе, что влияет на ее электронные и оптические свойства. В-третьих, как будет показано ниже, арильные заместители, в отличие от большинства других, значительно облегчают бромирование порфиринов в *мезо*-положение.

Впервые селективное получение 5,15-дибром-10,20-дифенилпорфирина **3** (при полном отсутствии в продуктах реакции  $\beta$ -бромированных пор-

фиринов) из 10,20-дифенилпорфирина было осуществлено при использовании 2 экв. N-бромсукцинимиды в хлороформе при 0 °С [16]. Впоследствии этот метод часто использовался [8, 11, 73].

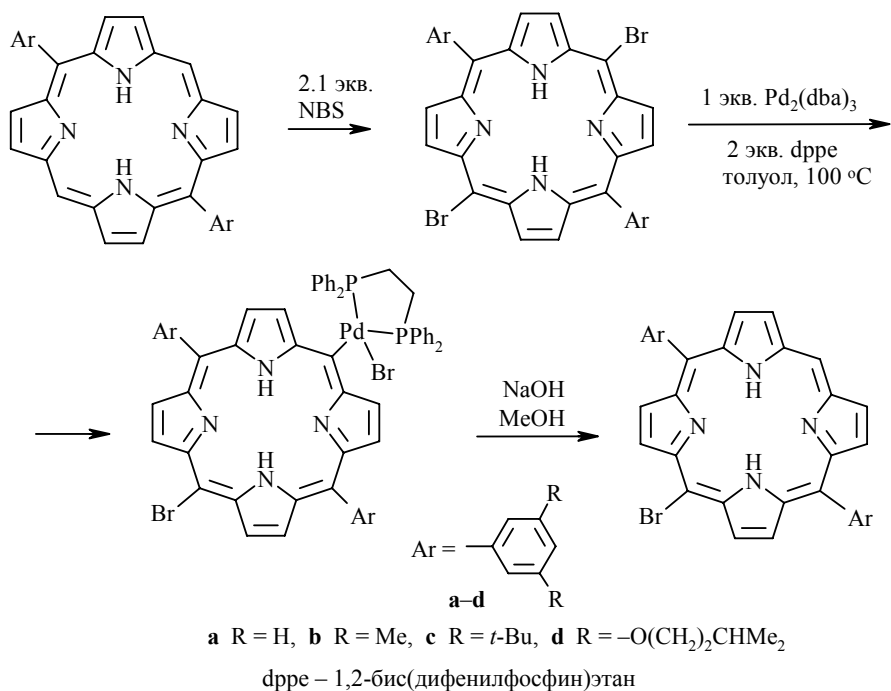


В работе [6] сообщается о высоких выходах бромирования 5,10,15-трифенилпорфирина (98%) и 5,15-дифенилпорфирина (95%) в свободные *мезо*-положения, а также отмечается бесперспективность использования этого метода для получения *мезо*-монобромированного 5,15-дифенилпорфирина из-за сложности разделения реакционной смеси. Однако при использовании этой методики с применением хроматографического разделения продуктов реакции удалось получить 5-бром-10,20-бис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирин с выходом 52% [74]. 5-Бром-10,20-дифенилпорфирин был получен с еще более высоким выходом 66% [19]. Стоит отметить, что в дальнейшем полученный монобромпорфирин подвергался иодированию в оставшееся свободным *мезо*-положение, а обратный порядок введения атомов галогена – йодирование с последующим бромированием – приводил к смеси продуктов галогенирования [37, 39, 75].

Небольшие модификации методики получения и выделения монобромированного диарилпорфирина приведены в работе [28]. Бромирование триарилпорфирина в охлажденном CHCl<sub>3</sub> в присутствии пиридина идет с выходом 96%, эту же реакцию с 1 экв. N-бромсукцинимиды использовали для получения монобромированного диарилпорфирина [25].

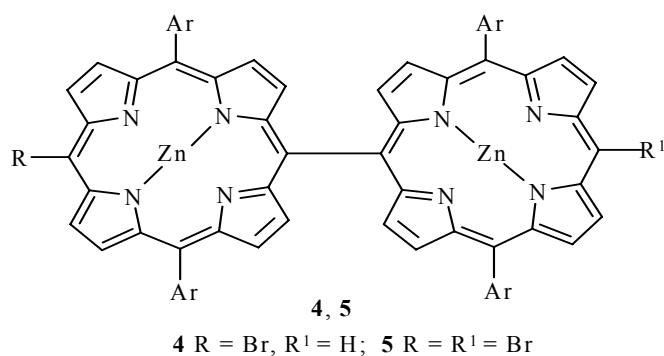
Для выделения *мезо*-монобромированных порфиринов, содержащих заряженные группы, можно использовать хроматографию с обращенной фазой [76].

Свой вариант решения проблемы получения монобромированных порфиринов предложили авторы работы [77]. Отмечая сложность и трудоемкость хроматографического разделения моно- и дибромированных порфиринов, они предлагают получать известными методами [16] дибромдиарилпорфирины с последующим замещением одного из атомов брома комплексом палладия с 1,2-бис(дифенилфосфин)этаном и гидродепалладированием полученного соединения раствором щелочи в метаноле. Общий выход монобромированных порфиринов, полученных по такой схеме, превышает 60%.



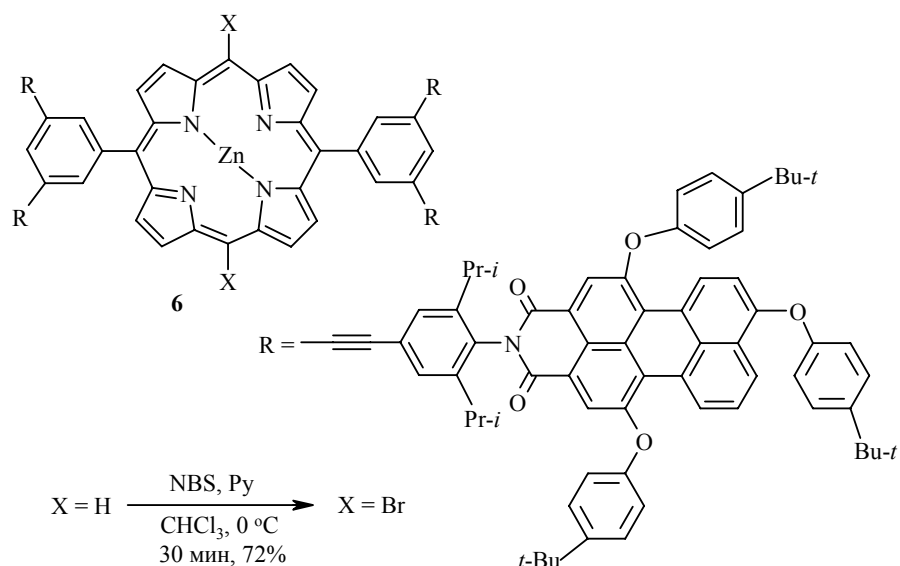
При первых попытках проведения *мезо*-бромирования металлированного диарилпорфирина – 5,15-бис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирината цинка [35] – также применялся метод, представленный в работе [16].

В дальнейшем рассматриваемая методика широко использовалась для получения *мезо*-бромированных порфиринов с разнообразными арильными заместителями в соседних или противоположных *мезо*-положениях. С ее помощью проводили бромирование 5,15-дифенилзамещенных порфиринов с различными функциональными группами в арильных заместителях: *трет*-бутилдифенилсилоксильной и нитро- [29], октилокси- и пинаколатобороновой [7]. Этот метод также использовали для получения монобромированных дипорфиринов **4**, которые выделяли из смеси с *мезо,мезо'*-дибромдипорфиринами **5** [7].

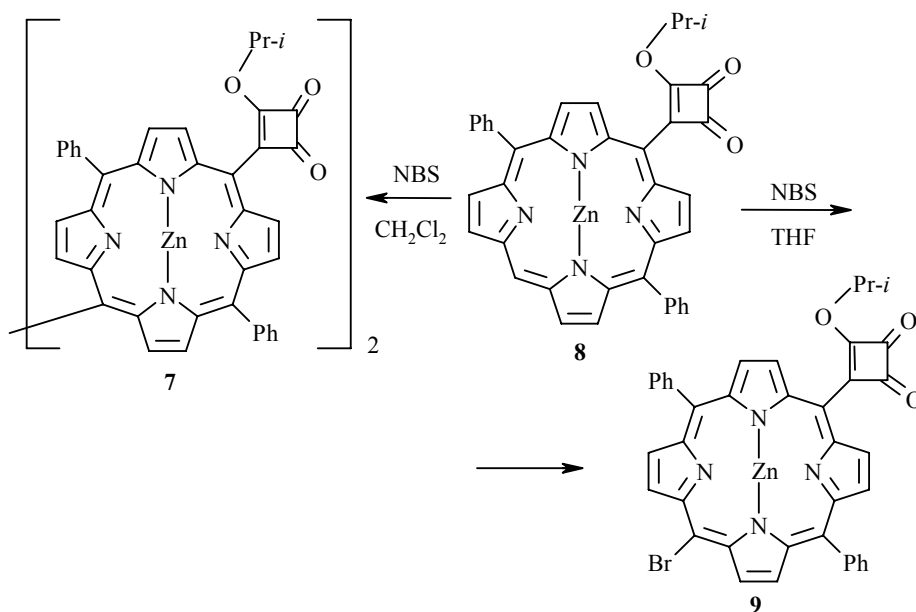


Также были получены более длинные *мезо,мезо'*-дибром(полидиарилпорфириновые) олигомеры [7, 22]. Более низкая температура ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) требуется для бромирования 5,10-бис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирината никеля [13].

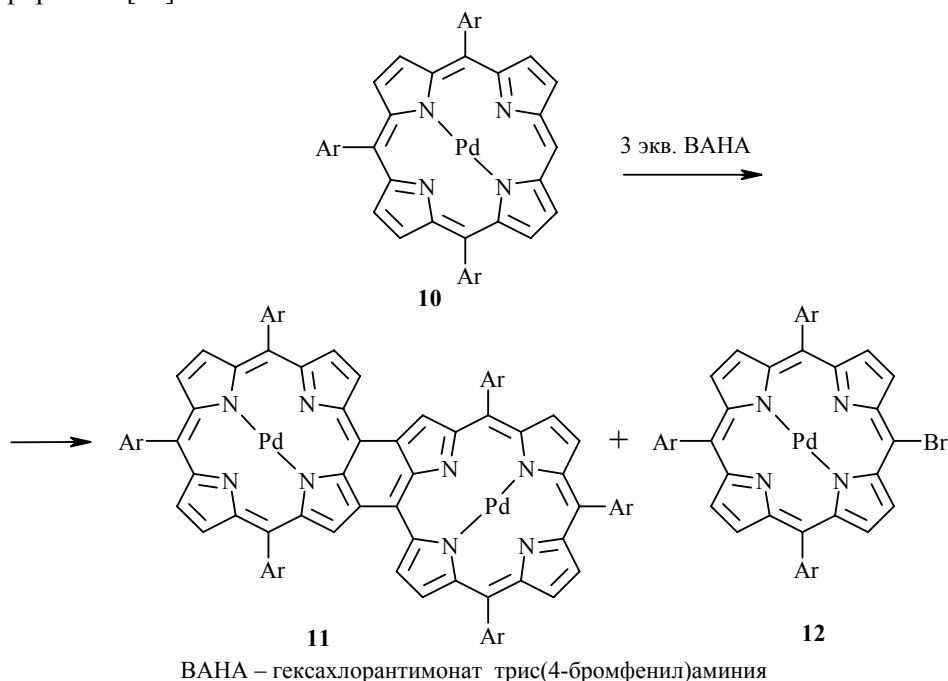
Высокая региоселективность процесса бромирования по ранее предложенной методике [16] позволила провести замещение водорода на бром в молекуле соединения **6** исключительно в свободные мезо-положения порфирина и оставить не затронутой большую периленовую ароматическую систему [27].



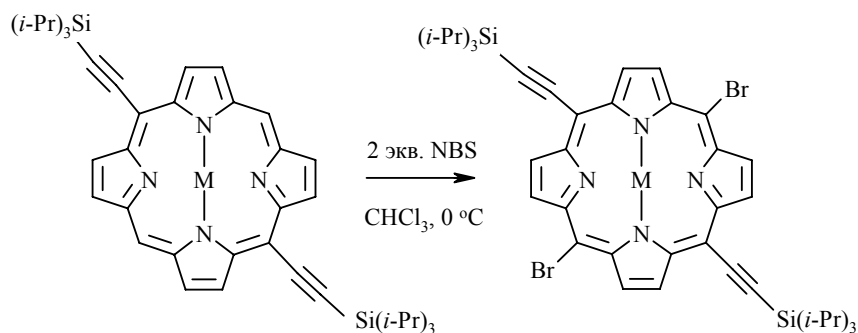
Побочная реакция димеризации наблюдается при бромировании порфирина **8** с использованием N-бромсукцинимид. При использовании  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве растворителя димер **7** образуется с выходом 15%. Использование ТГФ позволяет избежать побочного процесса и получить бромид **9** с высоким выходом.



Бромированные порфирины могут образовываться в качестве побочных продуктов, например, при реакции окислительного сочетания порфиринов. Так, при обработке 5,10,15-триарилзамещенного порфирина палладия **10** 3 экв. гексахлорантимоната трис(4-бромфенил)аминия образуются бипорфирин **11**, а также бромированный в *мезо*-положение порфирин **12** [78].



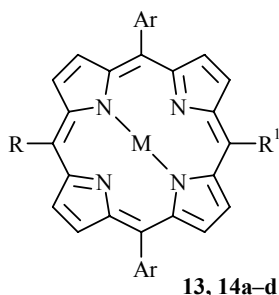
Легкость проведения реакции *мезо*-бромирования порфиринов характерна для молекул, в которых *мезо*-положения заняты арильными или алкильными [36, 79] заместителями. Если в молекуле порфирина имеются ацетиленовые заместители, то селективность реакции значительно уменьшается. Электроноакцепторный характер этих функциональных групп приводит к дезактивации порфиринов в реакции замещения. При бромировании 5,15-бис[(триизопропилсилил)этинил]порфирина [12, 80] при  $M = 2\text{H}$  и  $M = \text{Zn}$  образуется значительное количество продуктов реакции  $\beta$ -бромирования. Такая ситуация объясняется тем, что электронодефицитные ацетиленовые заместители дезактивируют порфирин в реакции *мезо*-замещения.



Это затруднение можно преодолеть введением более электрополо-

жительного металла в порфириновую полость. Действительно, в случае  $M = Mg$  результаты значительно улучшаются и бромирование селективно протекает в *мезо*-положение [12, 80].

Аналогичным эффектом дезактивации *мезо*-замещения и направления реакции в  $\beta$ -положение обладает формильная группа в *мезо*-положении. При бромировании 5,15-димезитил-10-формилпорфирината меди **13** пришлось проводить дополнительные стадии демеаллирования и защиты формильной группы неопентилгликолем для предотвращения побочных процессов  $\beta$ -бромирования [23].



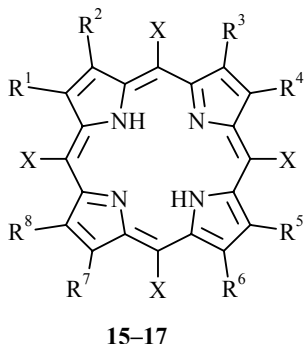
- 13**  $M = Cu$ ,  $Ar = Me_3C_6H_2$ ,  $R = H$ ,  $R^1 = CHO$ ;  
**14 a-d**  $M = Ni$ ,  $Ar = Ph$ , **a**  $R = H$ ,  $R^1 = CHO$ ,  
**b**  $R = Br$ ,  $R^1 = CHO$ , **c**  $R = H$ ,  $R^1 = -CH=C(CN)_2$ ,  
**d**  $R = H$ ,  $R^1 = -CH=CHCHO$

Более селективно реакция проходит, если в координационной полости порфирина находится катион никеля, так, 5-бром-15-формил-10,20-дифенилпорфиринат никеля **14b** был получен из порфирината **14a** с выходом 76% [81]. При этом частично протекало  $\beta$ -бромирование.

Согласно [81], при замене формильной группы на дицианоэтенильную **14c** бромирование проходит с еще более высоким выходом (90%). В то же время формилэтенильная группа в порфирине **14d** сама подвергается бромированию.

### $\beta$ -Полиалкилпорфирины

$\beta$ -Полиалкилпорфирины являются одними из первых производных порфиринов, ставших известными исследователям. Первые работы по изучению реакций  $\beta$ -полиалкилпорфиринов и, в частности, бромирования, проводились в первой четверти XX века Гансом Фишером [82, 83]. Была показана возможность бромирования этиопорфирина **15**,  $\beta$ -октаэтилпорфирина **16** и других  $\beta$ -полиалкилпорфиринов, а также хлорина **22** и его производных раствором брома в уксусной кислоте.



- 15**  $R^1 = R^3 = R^5 = R^7 = H$ ,  $R^2 = R^4 = R^6 = R^8 = Et$ ,  $X = H$ ;  
**16**  $R^1-R^8 = Et$ ,  $X = H$ ; **17**  $R^1-R^8 = Et$ ,  $X = Br$

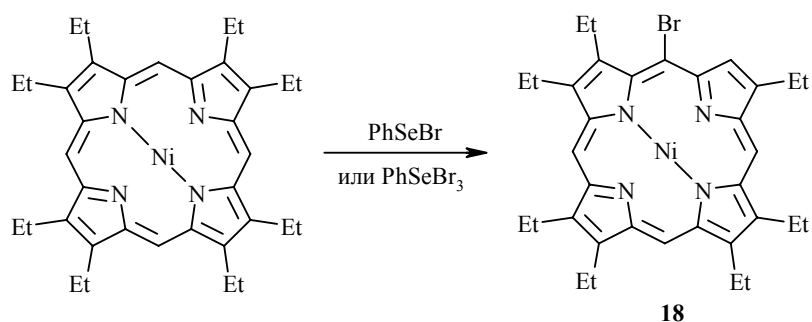
С тех пор некоторые выводы, касающиеся состава и строения вновь



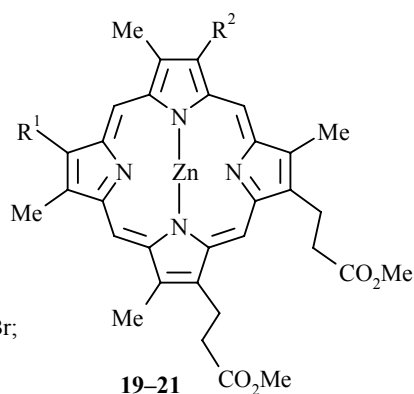
полученных соединений, были уточнены и пересмотрены [84, 85]. Использование смеси  $\text{HBr}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  для бромирования октаэтилпорфирина и октаэтилхлорина **22a** (этильные заместители в положениях 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18) приводит к положительным результатам только в случае октаэтилхлорина [85]. С выходом 40% был получен  $\gamma$ -бромоктаэтилхлорин, последующее дегидрирование которого позволило получить *мезо*-монобром-октаэтилпорфирин.

Бромирование  $\beta$ -октаэтилпорфирина **16** бромом с образованием *мезо*-тетрабромированного соединения **17** идет в горячей уксусной кислоте и не протекает в кипящем хлороформе [71].

Использование в качестве бромирующих агентов фенилселенилбромид или фенилселенилтрибромид позволяет получить *мезо*-монобромированный гептаэтилпорфиринат никеля **18**, так как в процессе реакции происходит потеря этильной группы, ближайшей к атому брома [86]. Такое же дезалкилирование наблюдается и при использовании *N*-бромсукцинимид.



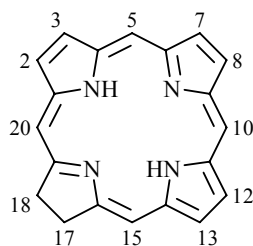
При бромировании бисмеркурированного дейтеропорфирината-IX цинка **19** 2.2 экв.  $\text{Br}_2$  сначала происходит замещение в меркурированные  $\beta$ -положения, а при увеличении концентрации брома – дополнительно протекает *мезо*-бромирование. Проведение реакции сочетания бисмеркурированного дейтеропорфирината-IX цинка с 1,2-дибромпропеном приводит к смеси, содержащей по 8% монобромированных дейтеропорфиринов **20** и 20% дибромированного дейтеропорфирина **21** [18].



- 19**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{HgCl}$ ;  
**20**  $\text{R}^1 = \text{Br}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  и  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Br}$ ;  
**21**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Br}$

## Производные хлорина

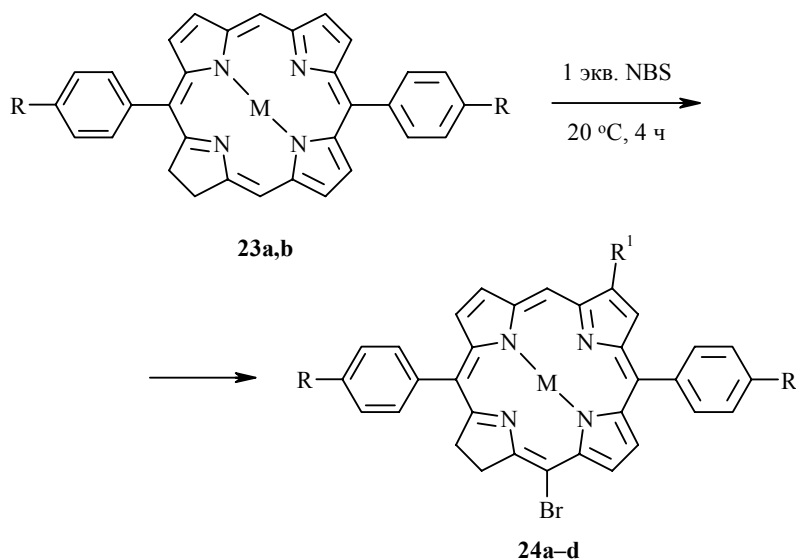
До недавнего времени возможности получения замещенных производных хлорина **22** были ограничены. Как правило, заместители вводили в предшественники до окончательной сборки цикла хлорина. При этом возможности селективного введения заместителей в положения 7, 8, 15, 20 были существенно ограничены.



**22**

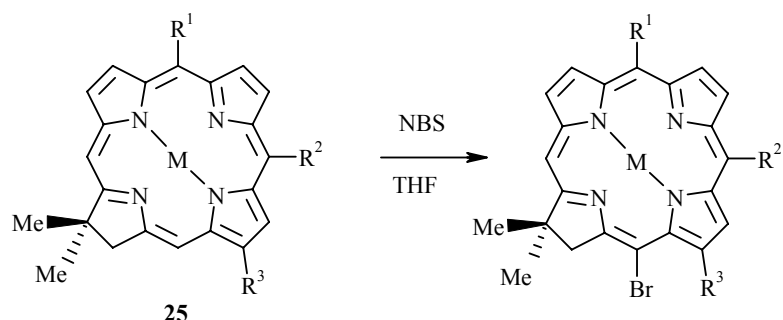
Эти затруднения были преодолены при помощи реакции бромирования.

10,20-Дифенилзамещенный хлорин **23a** бромируется N-бромсукцинимидом в системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - 0.5\%$  пиридина в положения 7 и 15, давая смесь монозамещенного **24a** (26%) и дизамещенного **24b** (20%) производных. Бромирование хлорина **23b** в ТГФ позволяет получить смесь со значительно большим содержанием монобромированного соединения: 44% **24c** и 12% **24d** [34].



**23 a**  $R = \text{H}$ , **b**  $R = \text{OPr-}i$ ; **24 a**  $R = R^1 = \text{H}$ , **b**  $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{Br}$ , **c**  $R = \text{OPr-}i$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  
**d**  $R = \text{OPr-}i$ ,  $R^1 = \text{Br}$

Хлорин **25a** ( $R^1, R^2 = H$ ), а также его *мезо*-арилзамещенные аналоги **25b** ( $R^1$  и/или  $R^2 = Ar$ ) легко бромруются в положение 15 [14, 21, 33].

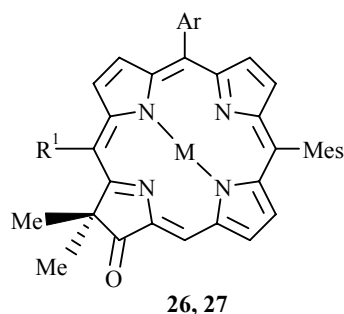


Т а б л и ц а 1

Зависимость выхода реакции бромирования хлорина **25** от имеющихся в молекуле заместителей

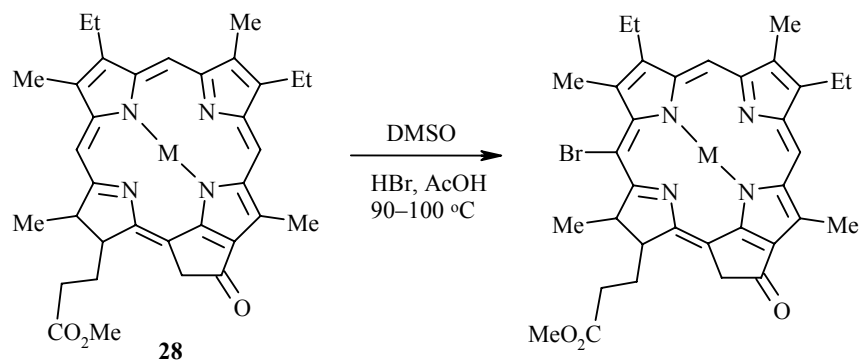
M	$R^1$	$R^2$	$R^3$	Выход, %
2H	H	H	H	51
Zn	H	H	H	78
2H	H	Мезитил	H	55
Zn	H	Фенил	H	51
2H	H	<i>n</i> -Пентил	H	54
2H	<i>n</i> -Толил	Мезитил	H	70
Zn	<i>n</i> -Толил	Мезитил	H	81
2H	<i>n</i> -Толил	Мезитил	Ацил	70 [20]

Неметаллированный оксохлорин **26** в тех же условиях дает сложную смесь продуктов, в то время как введение цинка в его координационную полость позволяет проводить бромирование селективно в положение 20 с образованием оксохлорина **27**.



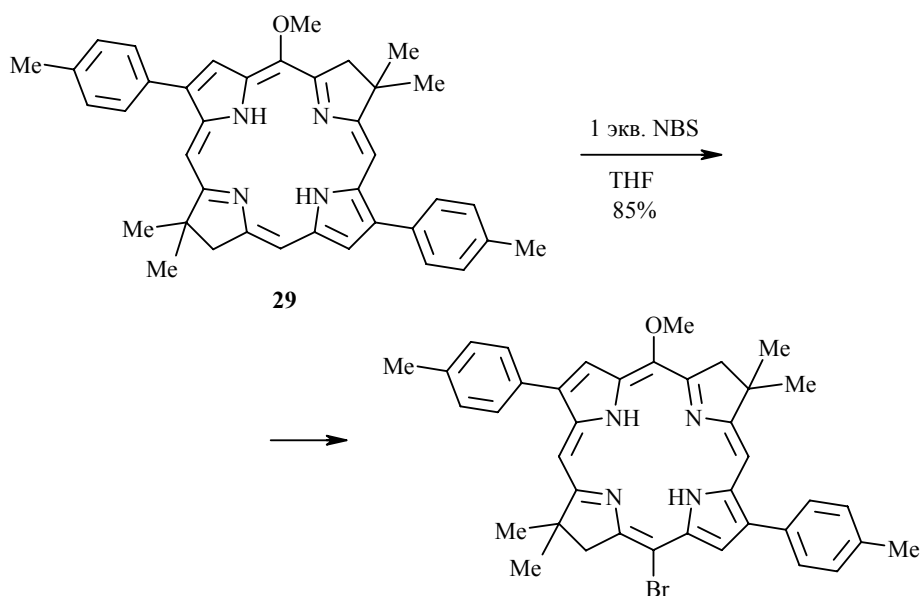
**26** M = 2H,  $R^1 = H$ ; **27** M = Zn,  $R^1 = Br$

Использование бромистоводородной кислоты позволяет проводить селективное бромирование метил-*мезо*-пирофеофорбида **28** в  $\delta$ -положение. Нагревание раствора порфирина в ДМСО с 48% раствором HBr в уксусной кислоте в течение 5 мин позволяет получить монобромированный порфирин с выходом 54%.



Бромирование пербромидом пиридинийбромида позволяет повысить выход этой реакции до 62% [87].

Бактериохлорин **29** селективно бромруется N-бромсукцинимидом в *мезо*-положение, противоположное метоксигруппе [15].



Бромирование аналогичного бактериохлорина без метоксигруппы в таких же условиях привело к смеси продуктов замещения. Попытки повысить региоселективность реакции при помощи изменения условий и реагентов бромирования не увенчались успехом.

### БРОМИРОВАНИЕ В β-ПОЛОЖЕНИЕ

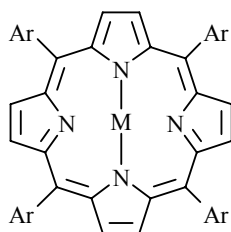
Заместители в β-положении обладают бóльшим стерическим и электронным влиянием на порфириновое кольцо, чем заместители в *мезо*-положении [3]. В том числе они часто являются причиной перехода порфиринов в неплоскую конформацию, что оказывает существенное влияние на свойства этих молекул. Прямое галогенирование порфиринов в

$\beta$ -положение имеет ряд преимуществ перед синтезом бромзамещенных порфиринов из 3-бром(или 3,4-дибром)замещенных пирролов, так как в последнем случае требуется проводить больше стадий и приходится делать трудоемкое разделение смеси продуктов реакции.

### мезо-Тетраарилпорфирины

Также, как и в случае мезо-бромирования, работы, посвященные бромированию в  $\beta$ -положение, можно классифицировать по типу уже имеющихся заместителей в порфириновом кольце. Прежде всего рассмотрим бромирование мезо-тетразамещенных порфиринов, не имеющих  $\beta$ -заместителей, так как последние оказывают значительное влияние на ход реакции и требуют особого внимания.

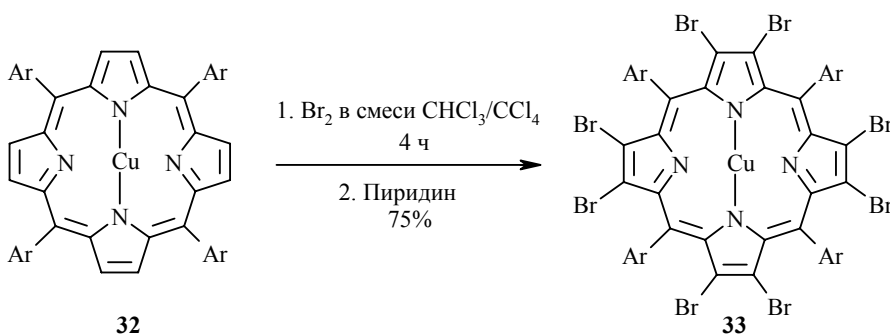
Начнем с методов бромирования 5,10,15,20-тетраарилзамещенных порфиринов **30** и их металлизированных производных **31**, где Ar – любой ароматический заместитель (обычно фенил, толил, мезитил, реже – нафтил):



**30, 31**

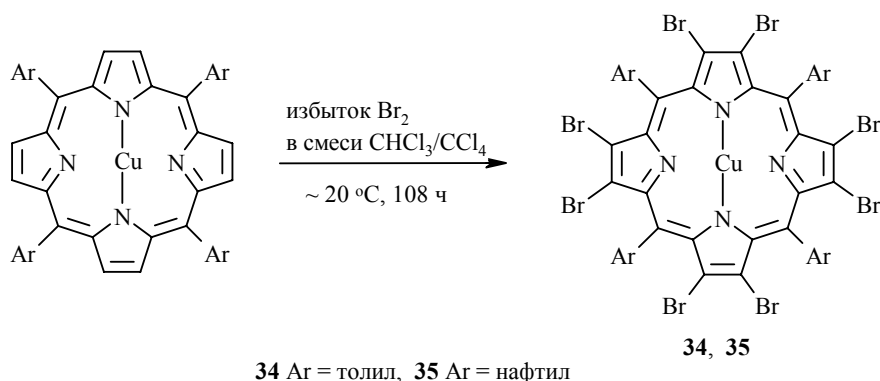
**30** M = 2H; **31** M = Zn, Mg, Ni(II), Cu, Mn

Основополагающей в этом направлении является работа [58], в которой предложен способ получения октабромтетрафенилпорфирината меди **33** (Ar = Ph) бромированием тетрафенилпорфирината меди **32** (Ar = Ph) раствором брома при комнатной температуре.



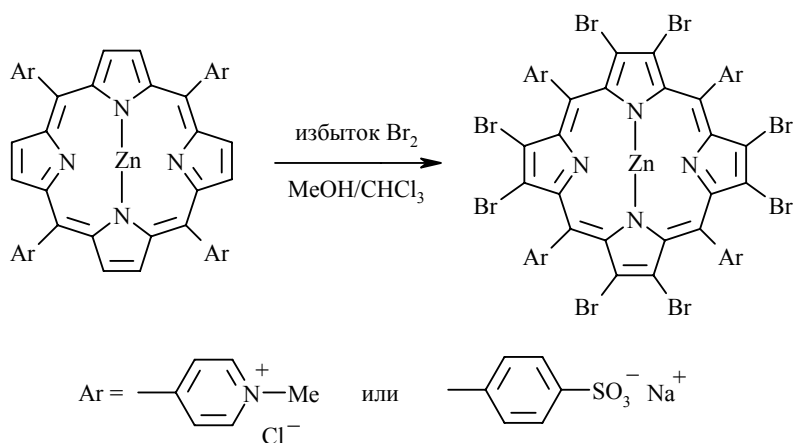
Этот метод бромирования использовали впоследствии в большом количестве работ зачастую с теми или иными модификациями. Так, был

получен ряд тетраарилоктабромпорфиринов: 5,10,15,20-тетра(*o*-, *m*- и *n*-толил)октабромпорфиринов **34** и 5,10,15,20-тетра( $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтил)октабромпорфиринов **35** с выходами 70 и 80% соответственно [60]. Модификации методики в данном случае состояли в увеличении времени прибавления реагентов и перемешивания реакционной смеси. Авторы работы отмечают, что в процессе бромирования порфирины подвергались частичному деметаллированию.



Бромирование *мезо*-тетра(*n*-карбоксиметилфенил)порфирината марганца по этой методике также требует увеличения времени реакции [61].

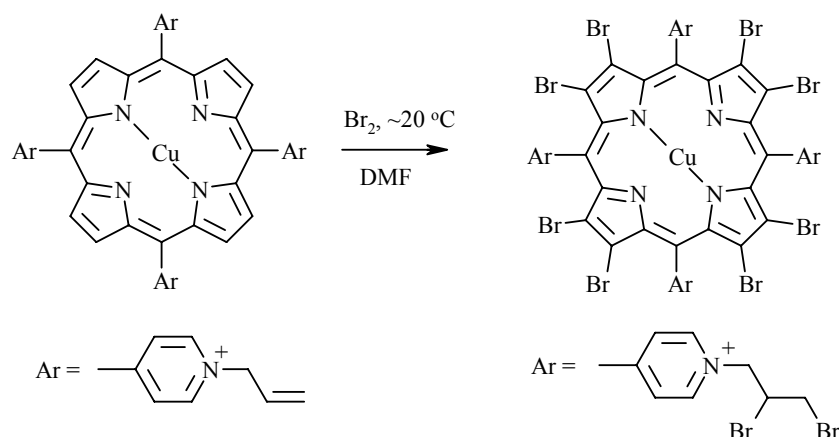
Реакция может быть использована для бромирования тетраарилпорфиринатов, арильные группы которых несут на себе положительный или отрицательный заряд [45, 46].



В работе [46] в качестве растворителя использовали ДМФА и отмечали, что замена его на MeOH или ДМСО, а также добавление пиридина в реакционную смесь приводят к неполному бромированию.

ДМФА также использовался при бромировании метилированных и аллилированных тетрапиридилпорфиринатов меди. В последнем случае

бромированию подвергались как  $\beta$ -положения порфиринового кольца, так и аллильные группы [88].



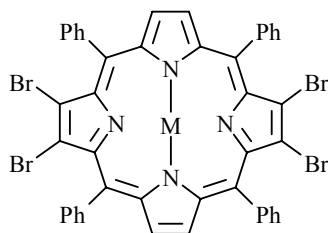
Эта методика была также использована для получения октабромтетрафенилпорфирина из тетрафенилпорфирина (выход 76%) [26].

Обработка бромом частично фторированного в  $\beta$ -положения тетрафенилпорфирината меди приводит к замещению атомами брома всех оставшихся  $\beta$ -атомов водорода [89].

Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что использование молекулярного брома имеет существенное ограничение: реакция затрагивает все свободные  $\beta$ -положения, имеющиеся в бромлируемой молекуле. Поэтому широкое распространение приобрел способ бромирования *мезо*-тетраарилпорфиринов при помощи N-бромсукцинимид, который, как будет показано ниже, позволяет варьировать количество атомов брома, вводимых в молекулу порфирина.

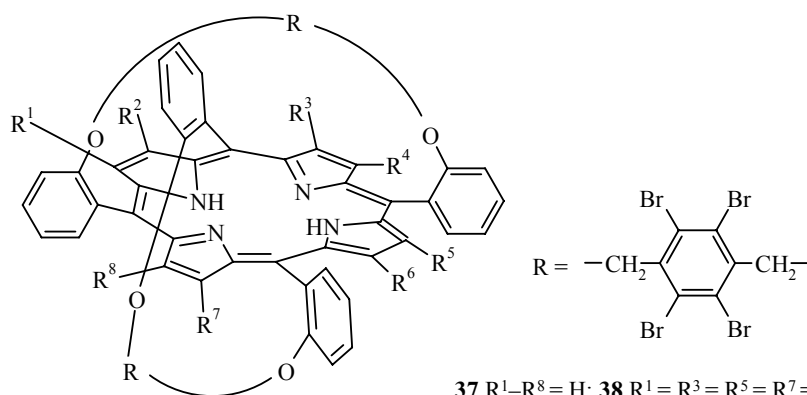
N-Бромсукцинимид можно использовать для получения октабромтетраарилпорфиринатов [55, 90]. Особое внимание следует обратить на возможность бромирования неметаллированного порфирина [47]. В реакции с раствором молекулярного брома вводили только металлизированные порфирины, так как избыток брома в реакционной смеси способен разрушить молекулу неметаллированного порфирина [61]. Такая особенность приводила к необходимости проведения дополнительных стадий металлизирования/демаллирования порфиринов.

Работа [91] является одной из основополагающих в плане бромирования порфиринов в *мезо*-положение. Однако, получив при помощи N-бромсукцинимид ряд замещенных порфиринов, авторы порой неверно предполагали их строение. Так, ранее предложенная структура тетра- $\beta$ -бромированного порфирина, в которой содержался один атом брома в каждом пиррольном фрагменте, была опровергнута и была доказана структура, содержащая по два атома брома в двух противоположащих пиррольных фрагментах **36** [24, 40, 41].



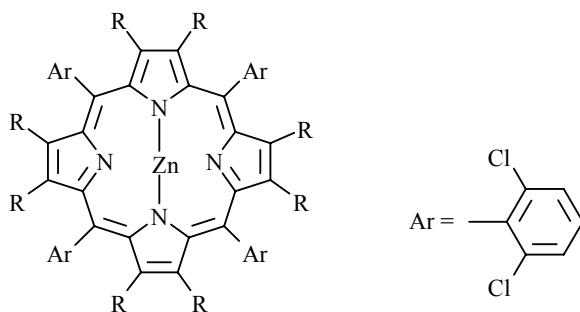
36

Тем не менее, сообщается, что при бромировании порфирина **37** 4.4 экв. N-бромсукцинимиды в кипящем  $\text{CHCl}_3$  образуется тетрабромированный порфирин **38**, в каждом пиррольном фрагменте которого замещается по одному атому водорода [67].



37  $R^1-R^8 = \text{H}$ ; 38  $R^1 = R^3 = R^5 = R^7 = \text{Br}$

Авторы работ [49, 52, 53, 57, 92] также сделали свой выбор в пользу N-бромсукцинимиды при получении октабромтетраарилпорфиринатов [93]. При этом изменялись такие параметры как растворители, скорость прибавления реагентов, время проведения реакции. Сравнительный анализ и модификация различных методик бромирования проводились при получении октабромированного мезо-тетракис(2,6-дихлорфенил)порфирината цинка **39** из  $\beta$ -незамещенного порфирина **40** [94] (табл. 2).



39, 40

39  $R = \text{Br}$ ; 40  $R = \text{H}$

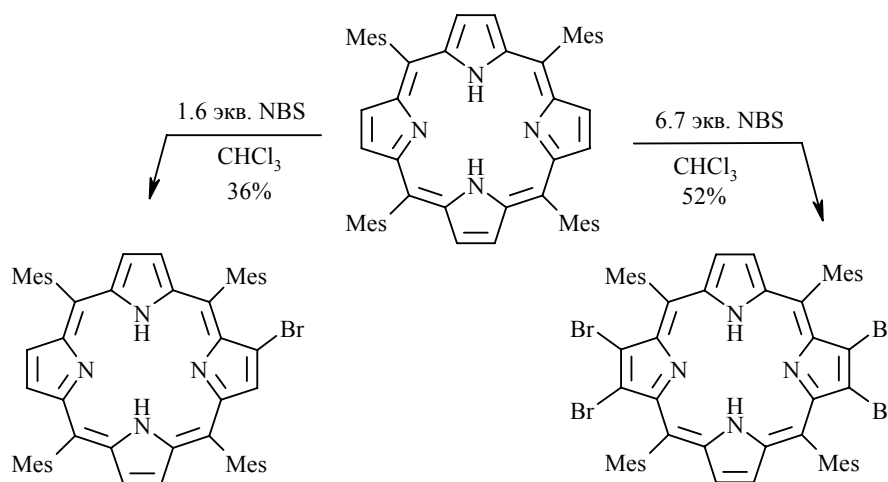


Зависимость протекания реакции бромирования *мезо*-тетракис(2,6-дихлорфенил)-порфирина цинка 40 от условий проведения

Бромирующий агент	Растворитель	Условия	Выход
NBS	CCl <sub>4</sub>	Кипячение	Неполное бромирование
NBS	MeOH	Кипячение	63%
Br <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	~ 20 °С	Неполное бромирование
Br <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	Кипячение / более продолжительное время реакции	Разрушение порфириновой системы
Br <sub>2</sub>	MeOH	~ 20 °С	79%
N-Бромацетамид	MeOH	Кипячение	75%

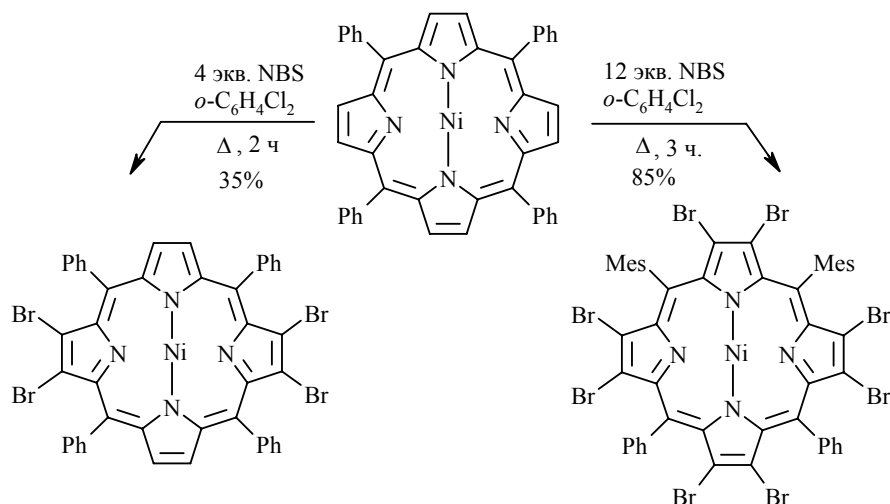
Принимая во внимание различное направление реакции при бромировании молекулярным бромом в CCl<sub>4</sub> и метаноле, авторы предполагают, что активной частицей при проведении реакции в метаноле является не бром, а продукт его реакции со спиртом – MeOBr.

Большое значение имеет возможность варьирования количества атомов брома в молекуле порфирина. В этом плане интересна работа [32], где получали как моно-, так и тетрабромзамещенные тетраметилпорфирины.

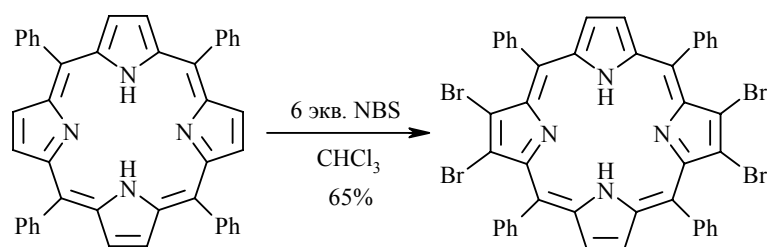


Однако авторам не удалось в этих условиях получить октабромзамещенный порфирин. Для этого они использовали реакцию с молекулярным бромом, предварительно проведя металлизацию порфирина.

Тем не менее при помощи N-бромсукцинимиды возможно получить как тетра-, так и октабромтетрафенилпорфиринаты [63]. Реакцию проводили при кипячении в *o*-дихлорбензоле, а в качестве субстрата использовали тетрафенилпорфиринат никеля.



Подчеркивая недостаток современных методик бромирования, авторы статьи [48] опубликовали в своей работе подробный способ получения β-тетрабромтетрафенилпорфирина с высоким выходом. Они показали, что в данных условиях не наблюдается образования соединений с меньшим или большим содержанием атомов брома в молекуле. Увеличение количества N-бромсукцинимида до 12 экв. не приводит к увеличению степени бромирования, но выходы при этом падают. Эти данные подтверждают результат, полученный в работе [32].



Применение N-бромсукцинимида позволяет получать полный спектр замещенных порфиринов, содержащих различное количество атомов брома – от одного до восьми [59, 64, 71, 91]. Гексабромированный порфирин был выделен в качестве побочного продукта при получении октабромированного порфирина [56]. Впоследствии целенаправленно были получены гекса- и гепта-β-замещенные полибромтетрафенилпорфирины с суммарным выходом 40% [59]. Отметим, что для получения октабромида в этой работе использовали реакцию тетрафенилпорфирината меди с молекулярным бромом.

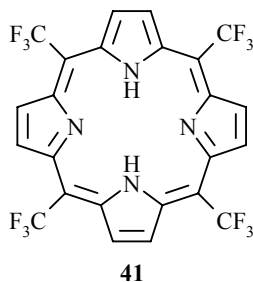
Предложенные ранее методики были использованы для получения бромированных тетрафенилпорфиринов с 1, 2, 3, 4, 6, 7 и 8 атомами брома [64]. Для получения тетрафенилпорфирина, содержащего 5 атомов брома (выход 20%), раствор порфирината цинка кипятили 4 ч с 7 экв. N-бромсукцинимида в безводном CCl<sub>4</sub>. Порфиринаты, содержащие от 1 до 8 заместителей, были получены с использованием различных вышеописанных методик [65, 66].

Поиски оптимальных условий получения монобромированного тетрафенилтетрабензопорфирина позволили увеличить выход до 78% [38].

Для получения  $\beta$ -монобромзамещенного тетрафенилпорфирина никеля может также использоваться фенилселенилбромид. Использование фенилселенилтрибромида приводит к смеси продуктов бромирования [86].

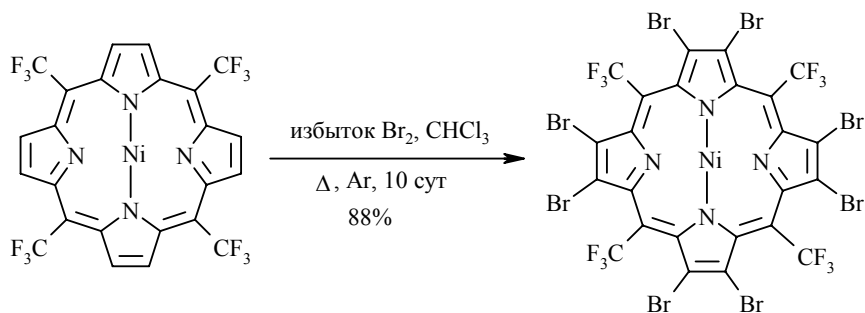
### **мезо-Тетраалкилпорфирины**

Среди *мезо*-тетраалкилпорфиринов наибольшее внимание привлекает *мезо*-тетра(трифторметил)порфирин **41**.



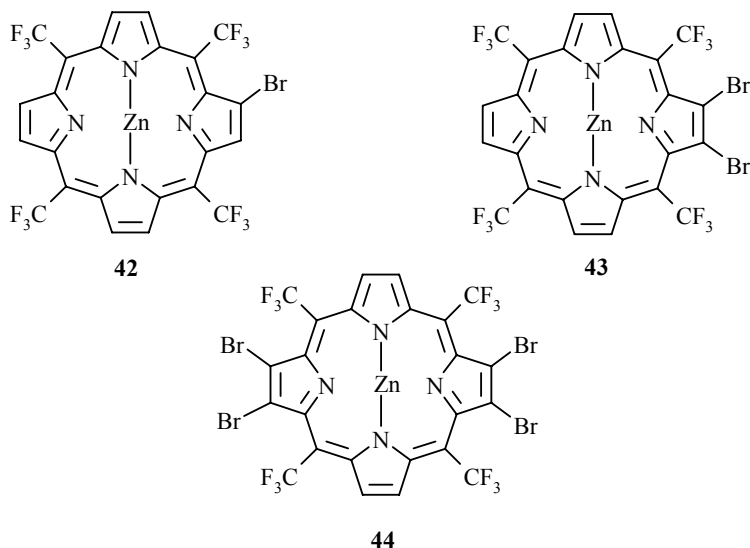
Это связано с тем, что электроноакцепторная трифторметильная группа, усиливает липофильность, а также каталитическую активность металлопорфиринов в некоторых органических реакциях окисления (например, эпоксидирования) [50, 95].

Впервые октабромтетра(трифторметил)порфиринат никеля был получен при использовании в качестве бромирующего агента избытка брома в хлороформе [59].

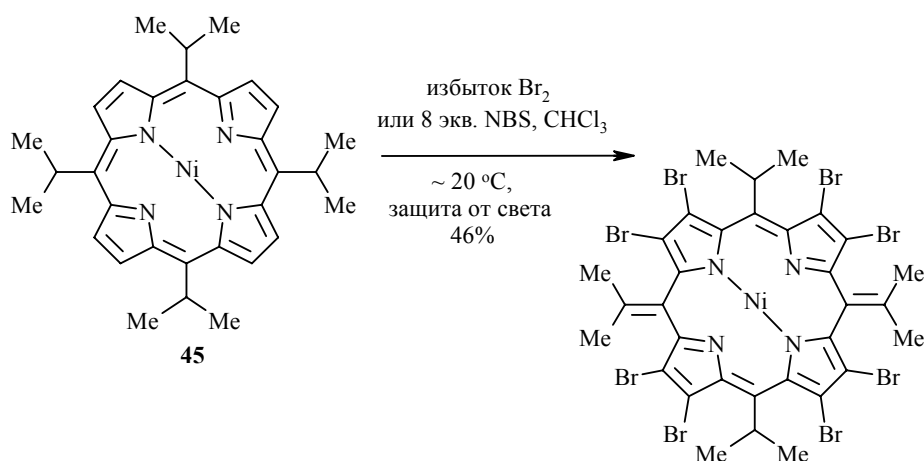


Развитие метода находит свое отображение в работе [31], где продемонстрировано влияние концентрации бромирующего агента на степень бромирования. Как и в случае бромирования *мезо*-тетраарилпорфиринов для этого требуется проводить бромирование при помощи N-бромсукцинимиды, причем неметаллированный порфирин бромированию не подвергается. Использование разного количества эквивалентов N-бромсукцинимиды позволило получить моно-, ди- и тетрабромпорфиринаты **42**, **43** и **44** с выходами 47, 70 и 23% соответственно.

Методика в дальнейшем использовалась другими авторами [9]. В этой работе сообщается о неудачной попытке провести реакцию, аналогичную описанной ранее [50] (получение октабромпроизводного) с *мезо*-тетра-(трифторметил)порфирином меди.



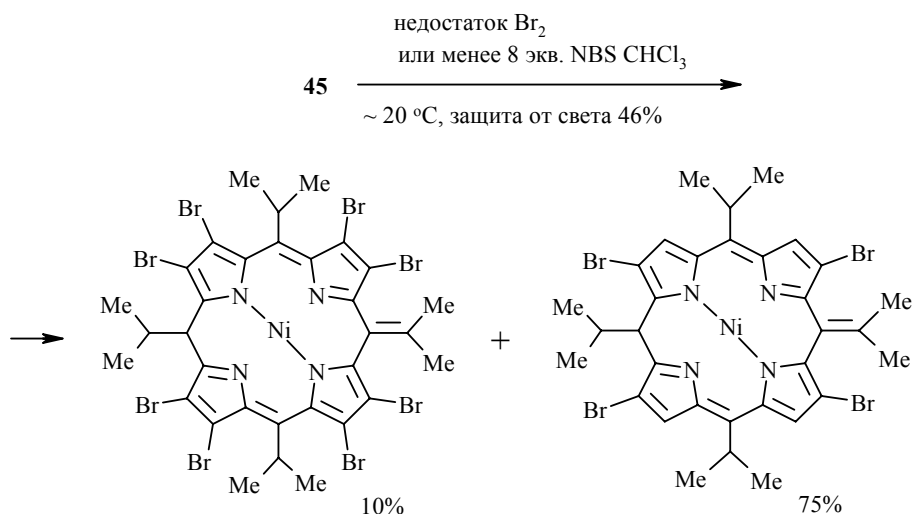
Неожиданные результаты бромирования *мезо*-тетраалкилпорфиринов с более длинными алкильными заместителями **45** были представлены в работе [95]. Кроме реакции бромирования, приводящей к октабромзамещенному порфируну, по предположению авторов, происходит также присоединение Br<sub>2</sub> или HBr к противоположным атомам *мезо*-углерода и последующее их отщепление, что приводит к нарушению порфириновой π-системы и образованию порфодиметиноподобной структуры.



Похожая ситуация наблюдается и при использовании недостатка

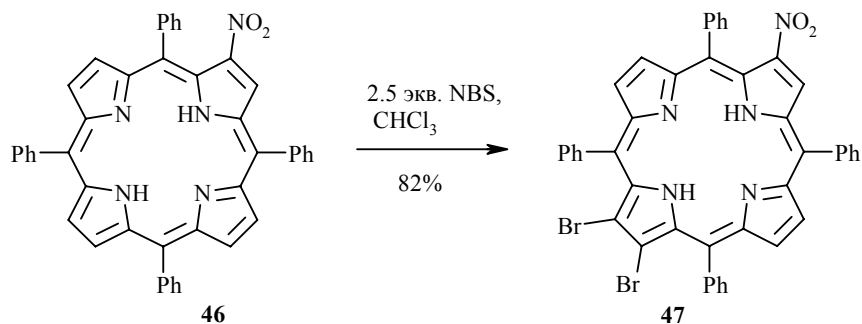
342

бромирующего агента.

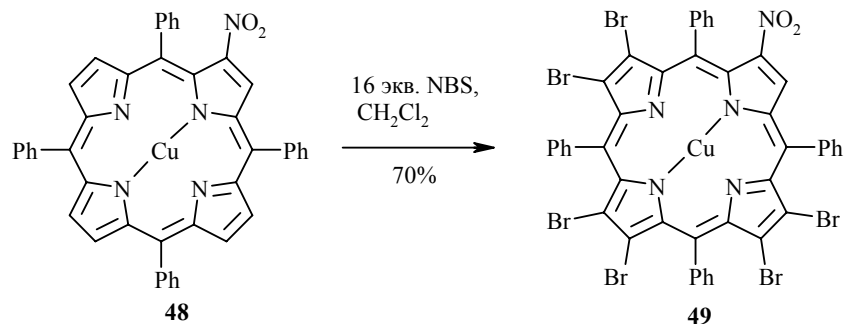


### **мезо-Тетраарилпорфирины с заместителями в β-положении**

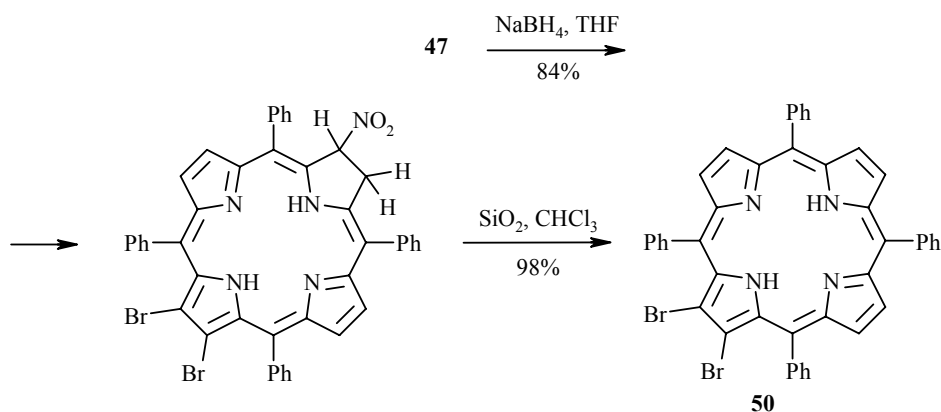
Как уже упоминалось выше, бромирование *мезо*-тетразамещенных порфиринов, у которых уже имеются заместители в β-положении, следует рассматривать особо ввиду влияния, которое они оказывают на ход реакции. Так, очевидно, что влияние нитрогруппы в 2-нитротетрафенилпорфирине **46** приводит к региоселективному вступлению двух атомов брома в пиррольный фрагмент, противоположный тому, который несет нитрогруппу [96].



В работе демонстрируется также различие в реакционной способности металлизированного и свободноосновного порфиринов. В реакции с избытком N-бромсукцинимидом из 2-нитротетрафенилпорфирината меди **48** образуется гексабром-2-нитротетрафенилпорфиринат меди **49**, тогда как немаллированный 2-нитропорфирин даже в присутствии избытка N-бромсукцинимидом дает дибромпроизводное.

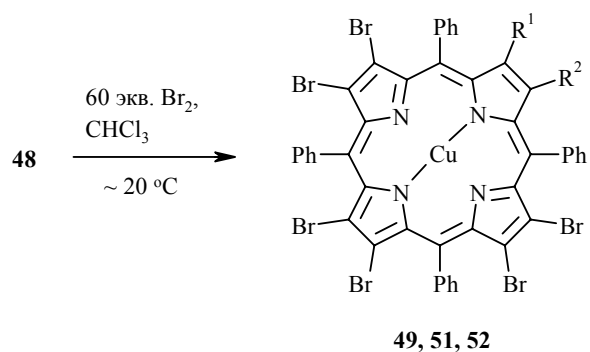


Это исследование нашло интересное продолжение в работе тех же авторов [97]. Так, восстановление двойной связи пиррольного фрагмента, несущего нитрогруппу, и последующая "реароматизация" с отщеплением  $\text{HNO}_2$  в кипящем хлороформе в присутствии силикагеля приводят к 2,3-дибромтетрафенилпорфируину **50**.



В случае гексабромзамещенного порфирината **49** потеря азотистой кислоты происходит спонтанно во время протекания первой реакции без дополнительного кипячения с силикагелем.

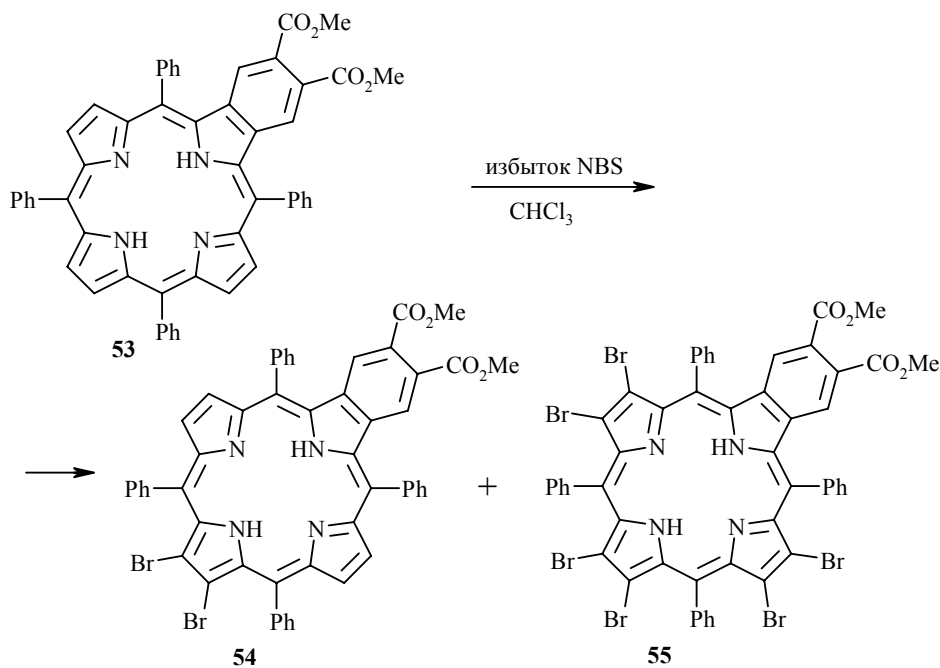
Полного замещения свободных  $\beta$ -положений 2-нитротetraфенилпорфирина **48** удалось добиться путем обработки его медного производного раствором брома в растворителе при комнатной температуре и последующего добавления пиридина [44]. В результате были получены смесь гекса- и гептабромидов **49** и **51**, а также октабромтетрафенилпорфирин **52**.



**49**  $\text{R}^1 = \text{NO}_2, \text{R}^2 = \text{H}$ ; **51**  $\text{R}^1 = \text{NO}_2, \text{R}^2 = \text{Br}$ ; **52**  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Br}$

Разделить эти продукты бромирования при помощи колоночной хроматографии стало возможным после введения цинка вместо меди в координационную полость порфирина.

Еще одним примером влияния  $\beta$ -заместителей на ход реакции бромирования является реакция монобензопорфирина **53** с избытком N-бромсукцинимида в кипящем хлороформе, приводящая преимущественно к дибромпроизводному **54**, в котором замещены атомы водорода пиррольного фрагмента, противоположного фрагменту, аннелированному с бензольным кольцом [98].



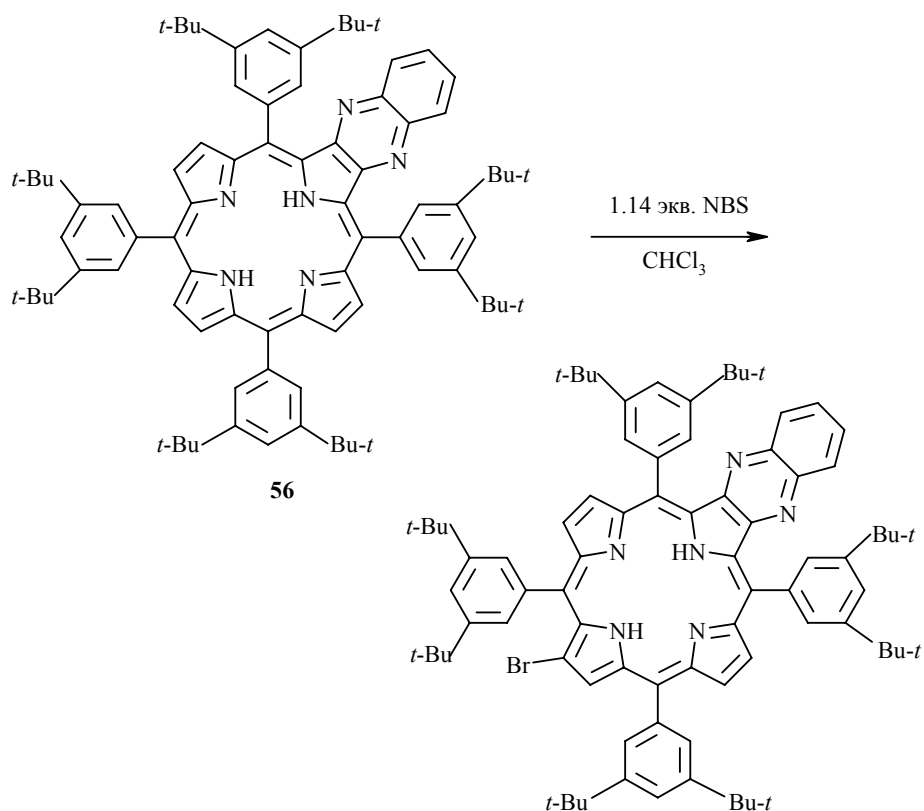
Таким образом, сопряженное бензольное кольцо, как и нитрогруппа, может действовать в качестве фрагмента "фиксирующего связи", что приводит к преобладанию одного из двух возможных таутомеров 18- $\pi$ -электронной ароматической системы порфирина. Это, в свою очередь, приводит к региоселективному электрофильному замещению.

Гексабромпорфирин **55** также был обнаружен в реакционной смеси (в количестве до 10% от количества порфирина **54**) при помощи масс-спектрометрии. Образование соединения **55** может происходить лишь при первоначальном бромировании пиррольного кольца, соседнего с аннелированным бензольным кольцом, так как соединение **54** не реагирует при кипячении в хлороформе с большим избытком N-бромсукцинимида. Такое бромирование вызывает эффект снятия направляющего/блокирующего влияния сопряженного бензольного кольца. Другими словами, бромирование порфирина **53** в пиррольный фрагмент, соседний с фрагментом, имеющим расширенную ароматическую систему, вызывает потерю региоселективности и приводит к ранее не наблюдавшемуся пербромированию порфиринового макроцикла, делая необязательным его предварительное металлизирование.

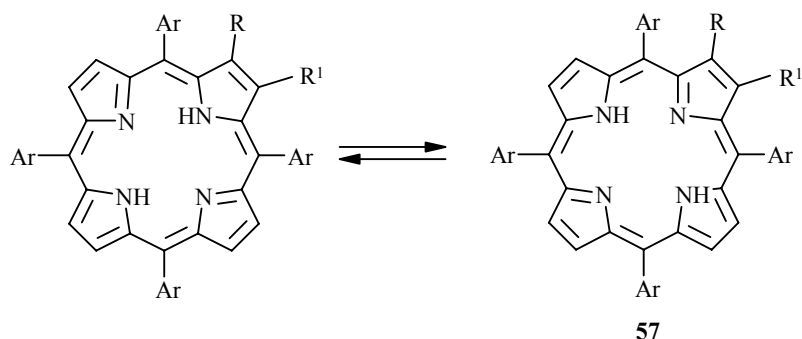
Наличие же в соединении **54** и сопряженного бензольного кольца, и

атомов брома в противоположном пиррольном фрагменте приводит к их синергетическому влиянию на порфириновую  $\pi$ -систему, что предотвращает последующее бромирование.

Одинаковое направление реакции бромирования – в пиррольный фрагмент, противоположный замещенному, наблюдается и в других случаях, например, для порфиринохиноксалина **56** [41].



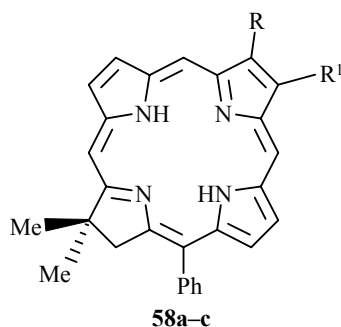
Преобладание в реакционной смеси таутомера **57** следует, в том числе, из сравнения с реакционной способностью хлоринов (см. следующий раздел), в которых таутомерный переход невозможен, и при этом бромирование протекает в пиррольное кольцо, не входящее в ароматическую систему порфирина.



### Производные хлорина

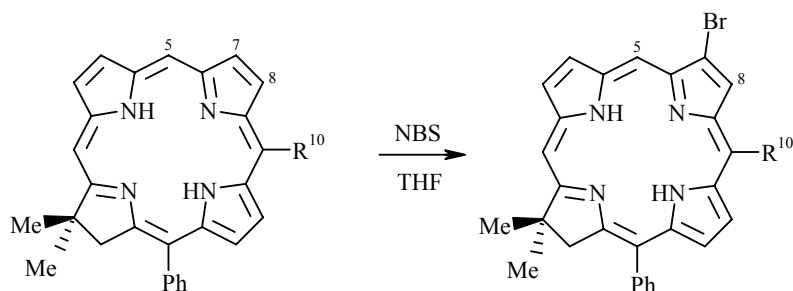


Бромирование различных *мезо*-замещенных хлоринов идет в пиррольное кольцо, противоположное гидрированному, при условии затрудненности или замещения соседних с ним *мезо*-положений. Так, бромирование хлорина **58** приводит к различным продуктам реакции в зависимости от избытка *N*-бромсукцинимиды, но затрагивает только положения 7 и 8.



**58 a**  $R = R^1 = H$ , **b**  $R = R^1 = Br$ , **c**  $R = H$ ,  $R^1 = Br$  и  $R = Br$ ,  $R^1 = H$

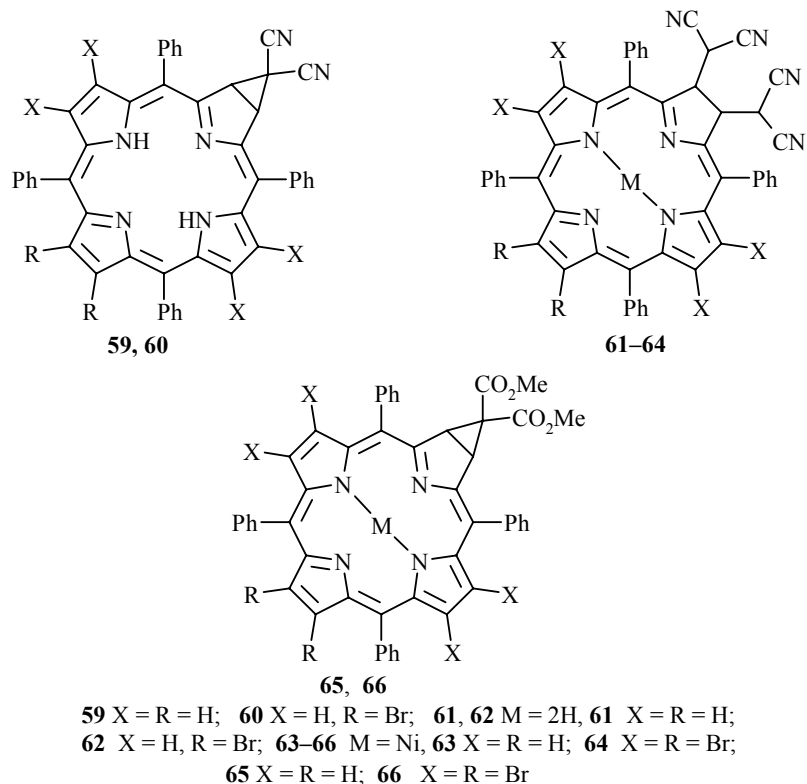
Использование 2 экв. *N*-бромсукцинимиды приводит к дибромиду **58b** с выходом 31%, а 1 экв. – к неразделимой смеси бромидов **58c**. Добиться селективного бромирования в положение 7 возможно, введя объемную группу в *мезо*-положение 10, чтобы стерические препятствия затрудняли замещение в положение 8.



Реакция проходит с хорошими выходами в случае, когда  $R^{10} = n$ -толил или мезитил и приводит к неразделимой смеси хлоринов, бромированных в положение 7 и, предположительно, в положение 20, если  $R^{10} = C_5H_{11}$ .

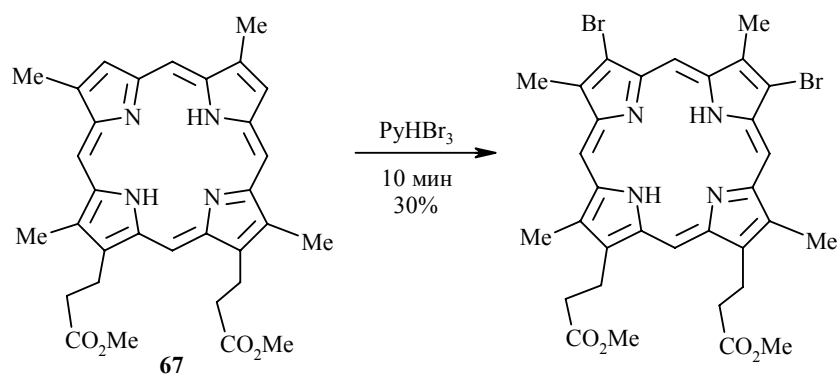
Аналогичным образом бромирование в положение 8 может быть направлено наличием арильного заместителя в *мезо*-положение 5 [21].

Дибромированный хлорин **60** получается с выходом 75% при обработке хлорина **59** 2.5 экв. *N*-бромсукцинимиды в кипящем хлороформе. Использование 2.5 экв. брома позволяет получить дизамещенное соединение **62** из исходного **61**. Обработка металлированных хлоринов **63** и **65** избытком брома приводит к гексабромидам **64** и **66** [96, 99].

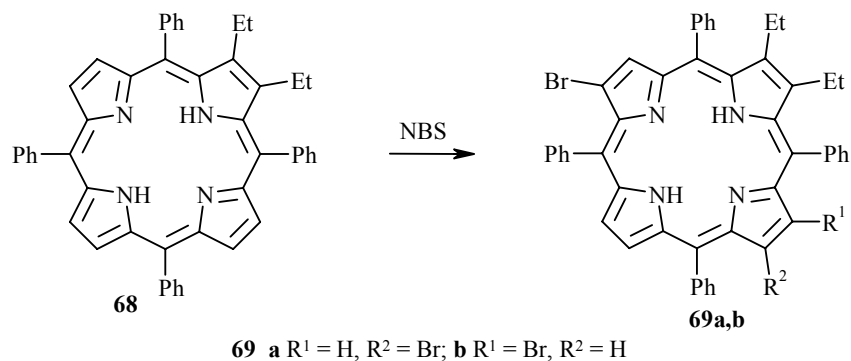


### Порфирины с различными заместителями в $\beta$ -положении

Большая часть работ в этом направлении посвящена полиалкилзамещенным порфиринам, среди которых, в свою очередь, наиболее часто исследуется дейтеропорфирин **67**. Так, к одинаковым результатам приводит бромирование дейтеропорфирина при помощи пербромаида пиридинийбромида [68, 100] и N-бромсукцинимида [101].



При попытке бромирования 2,3-диэтилтетрафенилпорфирина **68** 2 экв. N-бромсукцинимида была получена сложная смесь продуктов реакции, из которой после многократной очистки удалось с низким выходом выделить  $\beta$ -дибромзамещенный порфирин **69a** [51].

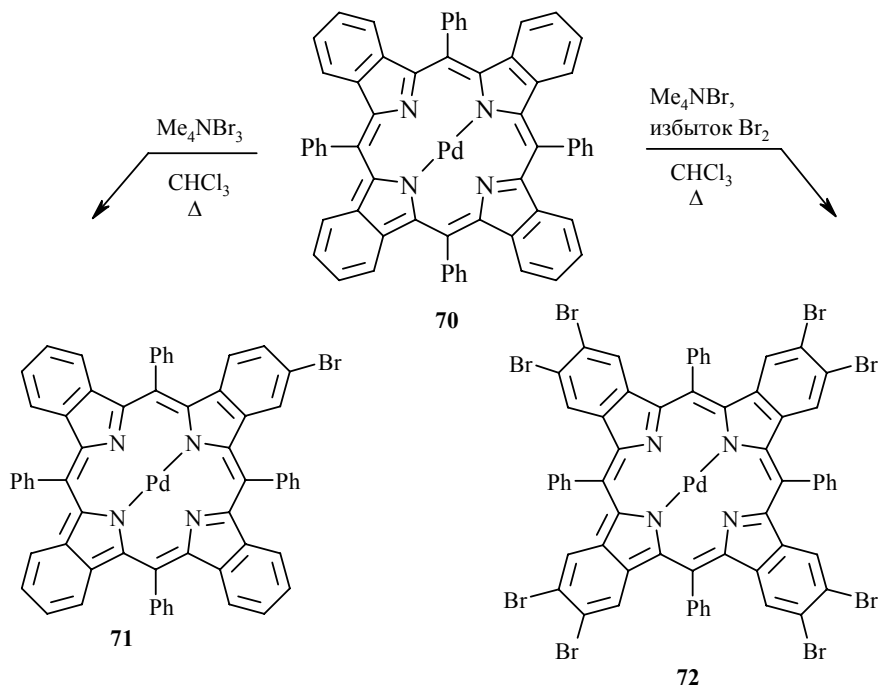


Практически аналогичный результат был достигнут при использовании 1 экв. N-бромсукцинимиды – получен порфирин **69b**.

Возможно проведение исчерпывающего бромирования во все свободные  $\beta$ -положения тетрафенилпорфиринов с различным количеством этильных групп [51] по методике [58].

### Бромирование тетрабензопорфиринов

Тетрафенилтетрабензопорфиринат палладия **70** селективно бромируется в бензольные кольца, сопряженные с порфириновым ядром при использовании в качестве бромирующего агента смеси брома с тетраметил-аммонийбромидом [102]. Другие бромирующие агенты затрагивают не только расширенную ароматическую систему тетрабензопорфирината, но и приводят к замещению в фенильных кольцах, расположенных в *мезо*-положении.



При бромировании избытком брома в присутствии бромида тетраметиламмония образуется октазамещенный тетрабензопорфиринат **72**. Использование 2–4 экв. трибромида тетраметиламмония позволяет получать монобромированный тетрабензопорфирин **71**, который отделяется от примеси дибромида и непрореагировавшего порфирина при помощи колоночной хроматографии [103].

\* \* \*

Представленный обзор позволяет сделать ряд заключений относительно реакционной способности порфиринов в реакции бромирования.

Во-первых, очевидно различие в реакционной способности *мезо*- и  $\beta$ -положений порфиринового кольца. Во-вторых, на возможность осуществления реакции и ее регионаправленность зачастую решающее влияние оказывают наличие и природа заместителей в порфириновом субстрате, а также наличие и природа металла в координационной полости порфирина.

Однако, несмотря на многочисленные факторы, влияющие на ход и направление бромирования порфиринов, правильный подбор реакционных условий и бромирующих агентов или разработка специфических многостадийных путей позволяют добиваться региоспецифичности введения атомов брома в молекулу порфирина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Shanmugathan, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, **56**, 1025 (2000).
2. W. M. Sharman, J. E. van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 441 (2000).
3. A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.*, **576**, 147 (1999).
4. J.-i. Setsune, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 93 (2004).
5. А. Ф. Миронов, *Рос. хим. журн.*, **L**, № 4, 61 (2006).
6. O. B. Locos, D. P. Arnold, *Org. Biomol. Chem.*, **4**, 902 (2006).
7. N. Aratani, H. S. Cho, T. K. Ahn, S. Cho, D. Kim, H. Sumi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9668 (2003).
8. D. P. Arnold, R. D. Hartnell, G. A. Heath, L. Newby, R. D. Webster, *Chem. Commun.*, 754 (2002).
9. J. T. Fletcher, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4298 (2002).
10. S. M. LeCours, H.-W. Guan, S. G. DiMugno, C. H. Wang, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1497 (1996).
11. K. Nakamura, T. Fujimoto, S. Takara, K.-i. Sugiura, H. Miyasaka, T. Ishii, M. Yamashita, Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **32**, 694 (2003).
12. T. E. O. Screen, K. B. Lawton, G. S. Wilson, N. Dolney, R. Ispasoiu, T. Goodson III, S. J. Martin, D. C. Donal, *J. Mater. Chem.*, **11**, 312 (2001).
13. K. Sugiura, F. Yoshinobu, S. Yoshiteru, *Chem. Commun.*, 1105 (2000).
14. M. Taniguchi, M. N. Kim, D. Ra, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **70**, 275 (2005).
15. D. Fan, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **72**, 5350 (2007).
16. S. G. DiMugno, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.*, **58**, 5983 (1993).
17. S. G. DiMugno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2513 (1993).
18. O. M. Minnetian, I. K. Morris, K. M. Snow, K. M. Smith, *J. Org. Chem.*, **54**, 5567 (1989).
19. S. Shanmugathan, C. K. Johnson, C. Edwards, E. K. Matthews, D. Dolphin, R. W. Boyle, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 228 (2000).

20. J. K. Laha, C. Muthiah, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **71**, 7049 (2006).
21. C. Muthiah, M. Ptaszek, T. M. Nguyen, K. M. Flack, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **72**, 7736 (2007).
22. N. Aratani, A. Osuka, *Org. Lett.*, **3**, 4213 (2001).
23. C. M. Carcel, J. K. Laha, R. S. Loewe, P. Thamyongkit, K.-H. Schweikart, V. Misra, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **69**, 6739 (2004).
24. K. S. Chan, X. Zhou, M. T. Au, C. Y. Tam, *Tetrahedron*, **51**, 3129 (1995).
25. T. Hasobe, H. Imahori, H. Yamada, T. Sato, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Nano Lett.*, **3**, 409 (2003).
26. C. J. Liu, W. Y. Yu, S. M. Peng, T. C. W. Mak, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1805 (1998).
27. R. S. Loewe, K. Tomizaki, W. J. Youngblood, Z. S. Bo, J. S. Lindsey, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3438 (2002).
28. F. Odobel, S. Suresh, E. Blart, Y. Nicolas, J.-P. Quintard, P. Janvier, J.-Y. Le Questel, B. Illien, D. Rondeau, P. Richomme, T. Haupl, S. Wallin, L. Hammarstrom, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3027 (2002).
29. B. L. Shi, M. Scobie, R. W. Boyle, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5083 (2003).
30. D. F. Shi, R. T. Wheelhouse, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9341 (2002).
31. M. K. Tse, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, K. S. Chan, *Tetrahedron*, **56**, 7779 (2000).
32. X. A. Zhou, M. K. Tse, T. S. M. Wan, K. S. Chan, *J. Org. Chem.*, **61**, 3590 (1996).
33. M. Taniguchi, M. Ptaszek, B. E. McDowell, J. S. Lindsey, *Tetrahedron*, **63**, 3840 (2007).
34. M. Varamo, B. Looock, P. Maillard, D. S. Grierson, *Org. Lett.*, **9**, 4689 (2007).
35. I. M. Blake, H. L. Anderson, D. Beljonne, J. L. Bredas, W. Clegg, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10764 (1998).
36. T. Takanami, M. Yotsukura, W. Inoue, N. Inoue, F. Hino, K. Suda, *Heterocycles*, **76**, 439 (2008).
37. F. Atefi, J. C. McMurtrie, P. Turner, M. Duriska, D. P. Arnold, *Inorg. Chem.*, **45**, 6479 (2006).
38. G.-Y. Gao, J. V. Ruppel, D. B. Allen, Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.*, **72**, 9060 (2007).
39. D. P. Arnold, P. C. Healy, M. J. Hodgson, M. L. Williams, *J. Organomet. Chem.*, **607**, 41 (2000).
40. S. T. Atkinson, S. P. Brady, J. P. John, P. James, K. B. Nolan, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 1109 (1995).
41. M. J. Crossley, P. L. Burn, S. J. Langford, S. M. Pyke, A. G. Stark, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1567 (1991).
42. M. J. Crossley, P. L. Burn, S. S. Chew, F. B. Cuttance, I. A. Newsom, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1564 (1991).
43. T. Takanami, M. Hayashi, H. Chijimatsu, W. Inoue, K. Suda, *Org. Lett.*, **7**, 3937 (2005).
44. P. Bhyrappa, B. Purushothaman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 238 (2001).
45. F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. Zandler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3699 (1997).
46. R. A. Richards, K. Hammons, M. Joe, G. M. Miskelly, *Inorg. Chem.*, **35**, 1940 (1996).
47. M. Tabata, J. Nishimoto, T. Kusano, *Talanta*, **46**, 703 (1998).
48. P. K. Kumar, P. Bhyrappa, B. Varghese, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4849 (2003).
49. D. Mandon, P. Ochsenbein, J. Fischer, R. Weiss, K. Jayaraj, R. N. Austin, A. Gold, P. S. White, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.*, **31**, 2044 (1992).
50. N. Y. Nelson, C. J. Medforth, D. J. Nurco, S. L. Jia, J. A. Shelnut, K. M. Smith, *Chem. Commun.*, 2071 (1999).
51. M. O. Senge, V. Gerstung, K. Ruhlandt-Senge, S. Runge, I. Lehmann, *J. Chem.*

- Soc., Dalton Trans.*, 4187 (1998).
52. S. Campestrini, U. Tonellato, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **164**, 263 (2000).
  53. P. Hoffmann, G. Labat, A. Robert, B. Meunier, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1991 (1990).
  54. P. Tagliatesta, A. Pastorini, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **185**, 127 (2002).
  55. E. A. Vidoto, M. S. M. Moreira, D. V. Fabio, K. J. Ciuffi, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **304**, 151 (2002).
  56. J. F. Bartoli, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 440 (1991).
  57. S. Campestrini, B. Meunier, *Inorg. Chem.*, **31**, 1999 (1992).
  58. P. Bhyrappa, V. Krishnan, *Inorg. Chem.*, **30**, 239 (1991).
  59. F. D'Souza, A. Villard, E. Van Caemelbecke, M. Franzen, T. Boschi, P. Tagliatesta, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **32**, 4042 (1993).
  60. R. G. George, M. Padmanabhan, *Polyhedron*, **22**, 3145 (2003).
  61. R. Kachadourian, M. M. Flaherty, L. C. Alvin, M. Patel, B. J. Day, *J. Inorg. Biochem.*, **95**, 240 (2003).
  62. L. R. Nudy, H. G. Hutchinson, C. Schieber, *Tetrahedron*, **40**, 2359 (1984).
  63. G. A. Spyroulias, A. P. Despotopoulos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. de Montauzon, R. Poilblanc, A. G. Coutsolelos, *Inorg. Chem.*, **41**, 2648 (2002).
  64. P. Tagliatesta, J. Li, M. Autret, E. Van Caemelbecke, A. Villard, F. D'Souza, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **35**, 5570 (1996).
  65. K. M. Kadish, J. Li, E. V. Caemelbecke, Z. Ou, N. Guo, M. Autret, F. D'Souza, P. Tagliatesta, *Inorg. Chem.*, **36**, 6292 (1997).
  66. K. M. Kadish, F. D'Souza, A. Villard, M. Autret, E. Van Caemelbecke, P. Bianco, A. Antonini, P. Tagliatesta, *Inorg. Chem.*, **33**, 5169 (1994).
  67. D. Reddy, M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3575 (1993).
  68. H. Brunner, K. M. Scheller, B. Treitinger, *Inorg. Chim. Acta*, **264**, 67 (1997).
  69. R. W. Boyle, C. K. Johnson, D. Dolphin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 527 (1995).
  70. A. Nakano, H. Shimidzu, A. Osuka, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9489 (1998).
  71. E. Samuels, R. Shuttleworth, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc. (C)*, 145 (1968).
  72. F. Atefi, O. B. Locos, M. O. Senge, D. P. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **10**, 176 (2006).
  73. S. M. LeCours, S. G. DiMagno, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11854 (1996).
  74. R. Shediak, M. H. B. Mike, H. B. Gray, H. T. Uyeda, R. C. Johnson, J. T. Hupp, P. J. Angiolillo, M. J. Michael, J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7017 (2000).
  75. R. D. Hartnell, D. P. Arnold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1262 (2004).
  76. H. Garcia-Ortega, J. M. Ribo, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 564 (2000).
  77. A. Kato, R. D. Hartnell, M. Yamashitab, H. Miyasakab, K.-i. Sugiurab, D. P. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 1222 (2004).
  78. A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10304 (2001).
  79. T. Takanami, M. Hayashi, H. Chijimatsu, W. Inoue, K. Suda, *Org. Lett.*, **7**, 3937 (2005).
  80. G. S. Wilson, H. L. Anderson, *Chem. Commun.*, 1539 (1999).
  81. M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpapel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.*, **63**, 7143 (1998).
  82. H. Fischer, P. Halbig, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **450**, 151 (1926).
  83. H. Fischer, G. Stangler, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **459**, 53 (1927).
  84. R. B. Woodward, V. Skaric, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4676 (1961).
  85. R. Bonnett, I. A. D. Gale, G. F. Stephenson, *J. Chem. Soc. (C)*, 1600 (1966).
  86. H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5015 (1991).
  87. G. W. Kenner, S. W. McCombie, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 352

- 2517 (1973).
88. R. Lemay, J.-P. Tremblay-Morin, H. Alia, D. Huntinga, J. E. van Lier, B. Paquette, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **11**, 549 (2007).
  89. J. Leroy, E. Porhiel, A. Bondon, *Tetrahedron*, **58**, 6713 (2002).
  90. T. G. Traylor, S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.*, **26**, 1338 (1987).
  91. H. J. Callot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1492 (1974).
  92. H. Turk, T. Tay, H. Berber, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **160**, 323 (2000).
  93. A. M. d. A. R. Gonsalves, R. A. W. Johnstone, M. M. Pereira, J. Shaw, A. J. F. d. N. Sobrala, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1355 (1991).
  94. M. S. Chorghade, D. Dolphin, D. Dupre, D. R. Hill, E. C. Lee, T. P. Wijesekera, *Synthesis*, 1320 (1996).
  95. N. Y. Nelson, C. J. Medforth, R. G. Khoury, D. J. Nurco, K. M. Smith, *Chem. Commun.*, 1687 (1998).
  96. K. M. Shea, L. Jaquinod, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Chem. Commun.*, 759 (1998).
  97. L. Jaquinod, R. G. Khoury, K. M. Shea, K. M. Smith, *Tetrahedron*, **55**, 13151 (1999).
  98. M. G. H. Vicente, L. Jaquinod, R. G. Khoury, A. Y. Madrona, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8763 (1999).
  99. K. M. Shea, L. Jaquinod, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Tetrahedron*, **56**, 3139 (2000).
  100. W. S. Caughey, J. O. Alben, W. Y. Fujimoto, J. L. York, *J. Org. Chem.*, **31**, 2631 (1966).
  101. M. Castella, F. R. Trull, F. L. Calahorra, D. Velasco, M. M. Gonzalez, *Tetrahedron*, **56**, 4017 (2000).
  102. А. В. Хорошутин, Д. Э. Чумаков, А. В. Анисимов, К. И. Кобраков, *ЖОХ*, **77**, 1909 (2007).
  103. Д. Э. Чумаков, А. В. Хорошутин, К. И. Кобраков, А. В. Анисимов, *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*, **2С**, 77 (2008).

Московский государственный текстильный  
университет им. А. Н. Косыгина,  
Москва 119071, Россия  
e-mail: office@msta.ac.ru

Поступило 01.09.2008

<sup>a</sup>Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия  
e-mail: chumakov@petrol.chem.msu.ru