

С. А. Сырбу, Т. В. Любимова, А. С. Семейкин

ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНЫ

1. СИНТЕЗ *мезо*-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

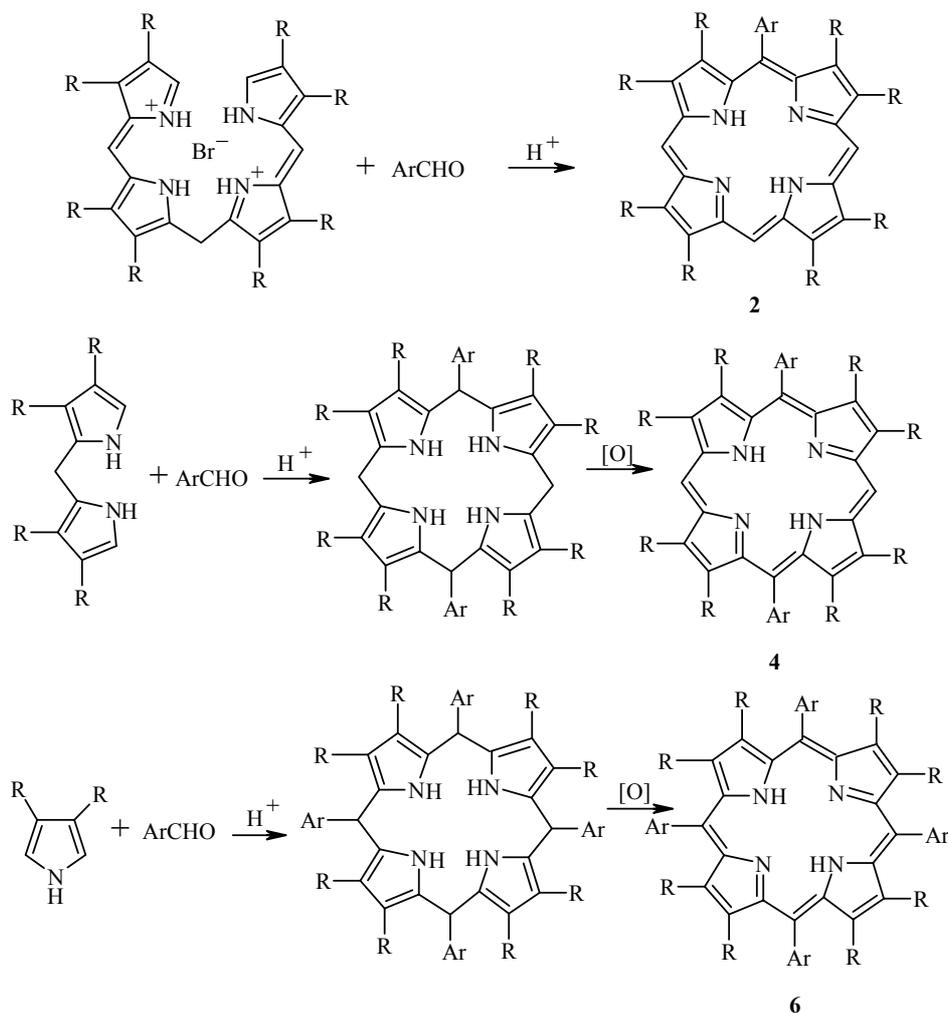
Разработан метод синтеза серии *мезо*-фенилзамещенных октаалкилпорфиринов с различным числом и положением фенильных групп и изучены некоторые их свойства.

Ключевые слова: октаалкилпорфирины, фенилзамещенные порфирины.

В настоящее время для изучения свойств порфиринов используют в основном их доступные синтетические аналоги – *мезо*-(5,10,15,20)-тетрафенилпорфирины, получаемые конденсацией пиррола с бензальдегидами. Однако в некоторых случаях, они не очень удобны, так как, в отличие от природных порфиринов, не имеют алкильных или псевдоалкильных заместителей в β -положениях порфиринового цикла, в то время как все *мезо*-положения, напротив, замещены. Более близкие к природным октаалкилпорфирины также не всегда удобны, так как не имеют заместителей, которые можно видоизменять и использовать для "привязки" активных групп и иммобилизации. Поэтому большой интерес представляют соединения, совмещающие достоинства этих двух типов порфиринов, такие, например, как *мезо*-фенилзамещенные октаалкилпорфирины.

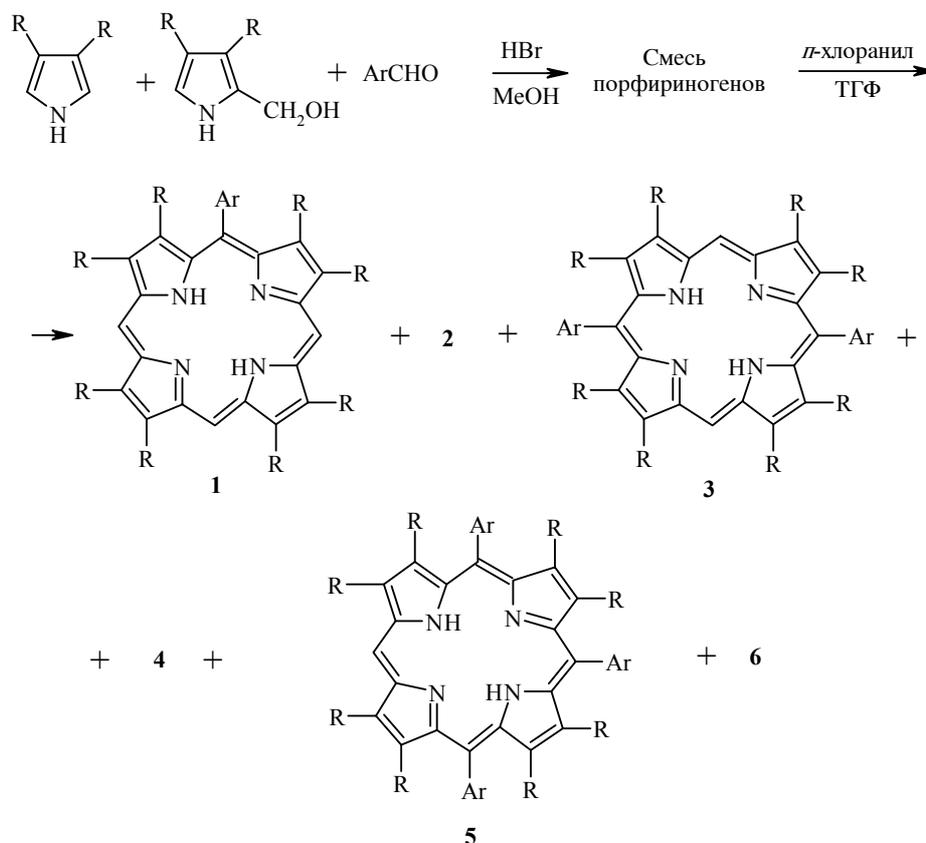
В настоящее время разработаны достаточно эффективные методы синтеза некоторых таких порфиринов конденсацией α -незамещенных пирролов и их линейных производных с бензальдегидами в присутствии кислотных катализаторов [1] (схема 1). Этими методами мы синтезировали ряд монофенилзамещенных октаалкилпорфиринов **2**, а также симметричных 5,15-дифенил- и 5,10,15,20-тетрафенилоктаалкилпорфиринов (**4** и **6**) (табл. 1 и 2).

Поскольку *мезо*-(5,10,15,20)-тетрафенилоктаалкилпорфирины имеют искаженную, седлообразную структуру и их физико-химические свойства существенно отличаются от таковых обычных плоских порфиринов [2], большой интерес представляет изучение влияния количества периферических заместителей на свойства порфиринов. Однако до настоящего времени не существует удобных методов синтеза наименее симметричных 5,15-дифенил- и 5,10,15-трифенилоктаалкилпорфиринов (**4** и **5**). Во всех таких методах используются труднодоступные исходные соединения и в процессе синтеза образуется смесь порфиринов, требующая разделения [3].



Исходя из всего сказанного выше, мы разработали метод синтеза серии *мезо*-фенилзамещенных октаалкилпорфиринов с различным числом и положением *мезо*-фенильных групп, основанный на катализируемой кислотой конденсации смеси 3,4-диалкилпирролов и 2-гидроксиметил-3,4-диалкилпирролов с бензальдегидами и последующем окислении образовавшейся смеси порфириногенов *n*-хлоранилом (схема 2). Полученная смесь порфиринов достаточно легко и полно разделяется последовательной колоночной хроматографией на оксиде алюминия и силикагеле. Мы провели 3 серии реакций с различными замещенными пирролами и бензальдегидами (1-я серия: **1A** R = Me, Ar = H; **2A–6A** R = Me, Ar = Ph; 2-я серия: **1B** R = Me, Ar = H; **2B–6B** R = Me, Ar = 3,5-*t*-Bu₂C₆H₃); 3-я серия: **1C** R = Et, Ar = H; **2C–6C** R = Et, Ar = Ph).

В процессе синтеза нам не удалось разделить смесь октаметилпорфирина **1A** и 5,15-дифенилоктаметилпорфирина **3A** из-за их низкой растворимости в большинстве органических растворителей. Разделение этих изомеров оказалось возможным за счет увеличения растворимости



транс-изомера **3** путем введения *трет*-бутильных групп в фенильные кольца. Для разделения порфиринов их смесь первоначально хроматографировали на короткой колонке с оксидом алюминия (для отделения продуктов восстановления *n*-хлоранила), а затем при повторной хроматографии на оксиде алюминия смесь разделяли на "легкоподвижную фракцию", содержащую монофенил-, *транс*-дифенил- и октаалкилпорфирины (**2**, **3** и **1** соответственно), и "малоподвижную фракцию", содержащую *цис*-дифенил-, трифенил- и тетрафенилоктаалкилпорфирины (**4**, **5** и **6** соответственно). "Легкоподвижную фракцию" разделяли на индивидуальные порфирины дальнейшей хроматографией на силикагеле, а "малоподвижную фракцию" – на оксиде алюминия. Нерастворимый октаметилпорфирин **1A**, получаемый в 1 серии реакций, очищали растворением в смеси хлороформ – 0.5% трифторуксусная кислота с последующим осаждением порфирина при добавлении триэтиламина до изменения окраски раствора. Выход и некоторые свойства синтезированных порфиринов приведены в табл. 1 и 2. Так как некоторые порфирины имеют "размытые" ЭСП, были сняты спектры их протонированных форм.

Хотя выход индивидуальных порфиринов в данном синтезе ниже, чем при их получении по схеме 1 (табл. 1), предложенный метод позволяет получать ранее недоступные *цис*-дифенил- и трифенилоктаалкилпорфирины

(4 и 5), тем более, что их выход можно повысить при использовании другого соотношения 3,4-диалкилпиррола, 2-гидроксиметил-3,4-диалкилпиррола и соответствующего бензальдегида (в нашем случае это соотношение 1:1:1). Не ясна причина разного соотношения выходов порфиринов во всех трех сериях реакций с использованием различных субстратов, хотя должна во всех случаях получаться статистическая смесь соединений 1, 2, 3, 4, 5, 6 в соотношении 1 : 4 : 2 : 4 : 4 : 1 [4].

Оптимизация структуры синтезированных порфиринов методом молекулярной механики (программа HyperChem, силовое поле MM+) показала, что искажение порфиринового кольца нарастает с увеличением количества замещающих групп (соединения 1<2<3<4<5<6). Сравнение физических свойств полученных порфиринов также показывает, что с увеличением количества замещающих периферию порфиринового макроцикла групп в том же ряду нарастают изменения, причем особенно резкие при переходе от *транс*-дифенилоктаалкилпорфиринов 3 к их *цис*-изомерам 4 и далее трифенил- и тетрафенилоктаалкилпорфиринам (5 и 6). Это проявляется в резком снижении подвижности порфиринов на сор-бентах, в неаддитивном батохромном сдвиге всех полос в электронных спектрах поглощения, с изменением самого вида спектров (табл. 1) и в слабопольном смещении сигналов протонов NH и сильнопольном смещении сигналов мезо-протонов и сигналов β-алкильных заместителей в спектрах ЯМР ¹H, что, вероятно, связано с уменьшением кольцевого тока макрокольца (табл. 2).

Уширение и деструктурирование сигналов алкильных заместителей и протонов NH в спектрах ЯМР ¹H тетрафенилоктаалкилпорфиринов 6B и 6C связано, по-видимому, с существованием нескольких конформаций, которые переходят друг в друга со скоростью, близкой ко времени "релаксации протонов". Протонирование порфиринов исключает возможность существования конформаций из-за отталкивания положительных зарядов, что приводит к восстановлению тонкой структуры спектров ЯМР ¹H этих порфиринов и расщеплению на две составляющие сигнала протонов CH₂ этильных групп для порфирина 6C, вызванному их неэквивалентностью. Интересен факт расщепления сигналов *мета*- и *пара*-протонов фенильных колец для этильных производных фенилзамещенных порфиринов, что не наблюдается для незамещенных по β-положениям тетрафенилпорфиринов. Наблюдается также сильный слабопольный сдвиг сигналов протонов фрагментов CH₃ этильных групп, соседствующих с фенильными кольцами, для β-этилзамещенных порфиринов, проявляемый из-за сильного экранирующего действия кольцевого тока фенильных колец.

Таким образом, изменение количества периферических заместителей в порфириновом цикле (искажение макрокольца) может выступать инструментом для плавной подстройки физико-химических свойств порфиринов без значительного изменения внутренней структуры макроцикла.

В настоящее время наиболее интересные из синтезированных порфиринов изучаются методами РСА и исследуется кинетика комплексообразования и протонирования в растворах.

Т а б л и ц а 1

Характеристики мезо-фенилзамещенных октаалкилпорфиринов

Пор- фирин	Брутто- формула	Найдено, % Вычислено, %			R_f^*	ЭСИ, λ_{max} , нм (lg ϵ)						Выход, % **
		С	Н	N		I	II	III	IV	Соре	Растворитель	
1A	$C_{28}H_{30}N_4$	<u>79.6</u>	<u>7.1</u>	<u>13.3</u>	–	620	568	535	500	400	$(Cl_2CH)_2$	34.8 (62.0)
		79.9	6.9	13.1		(3.65)	(3.68)	(3.96)	(4.60)	(5.61)		
1C	$C_{36}H_{86}N_4$	<u>75.2</u>	<u>15.0</u>	<u>9.8</u>	0.83 (A), 0.57 (Б),	590	пл	548	–	401	CHCl ₃ –1% CF ₃ CO ₂ H	4.0 (70.0)
		75.3	15.2	9.5		(3.90)	(4.23)	(5.60)	(5.25)	(5.25)		
2A	$C_{34}H_{34}N_4$	<u>81.9</u>	<u>6.9</u>	<u>11.2</u>	0.65 (A)	620	568	535	499	400	CHCl ₃	4.0 (56.0)
		82.3	6.7	11.0		(3.45)	(3.81)	(3.85)	(4.16)	(5.26)		
2B	$C_{38}H_{42}N_4$	<u>82.3</u>	<u>7.6</u>	<u>10.1</u>	0.58 (A)	пл	559	пл	–	418	CHCl ₃ –1% CF ₃ CO ₂ H	5.5 (38.2)
		82.7	7.4	9.9		(4.22)	(5.53)	(5.31)	(5.31)	(5.31)		
2C	$C_{42}H_{90}N_4$	<u>77.5</u>	<u>13.9</u>	<u>8.6</u>	0.87 (A), 0.47 (Б),	624	571	537	504	405	CHCl ₃	43.7 (62.0)
		75.8	14.0	8.2		(3.54)	(3.90)	(3.97)	(4.24)	(5.31)		
3A	$C_{40}H_{38}N_4$	<u>83.6</u>	<u>6.7</u>	<u>9.7</u>	0.75 (A)	624	573	538	505	405	CHCl ₃	9.2*** (64.0)
		83.5	6.6	9.9		(3.23)	(3.82)	(3.70)	(4.19)	(5.29)		
3B	$C_{44}H_{46}N_4$	<u>83.8</u>	<u>7.3</u>	<u>8.9</u>	0.88 (A)	619	572	пл	–	430	CHCl ₃ –1% CF ₃ CO ₂ H	8.5 (46.1)
		84.2	7.1	8.7		(3.87)	(4.12)	(5.46)	(5.46)	(5.46)		
3C	$C_{48}H_{94}N_4$	<u>79.3</u>	<u>13.0</u>	<u>13.0</u>	0.93 (A), 0.59 (Б),	626	574	539	508	409	CHCl ₃	7.9 (46.0)
		79.8	12.7	12.8		(3.38)	(3.89)	(3.78)	(4.25)	(5.36)		
4A	$C_{40}H_{38}N_4$	<u>83.6</u>	<u>6.7</u>	<u>9.7</u>	0.18 (A)	627	575	542	508	410	CHCl ₃	4.9 (46.0)
		84.0	6.5	9.5		(3.30)	(3.87)	(3.76)	(4.25)	(5.35)		
						пл	586	пл	515	417	CHCl ₃	
							(3.79)		(4.17)	(5.25)		

4B	C ₄₄ H ₄₆ N ₄	<u>83.8</u>	<u>7.3</u>	<u>8.9</u>	0.17 (A), 0.37 (B)	пл	582 (3.82)	пл	512 (4.20)	414 (5.29)	CHCl ₃	3.5
		83.3	7.5	9.2								
4C	C ₄₈ H ₉₄ N ₄	<u>79.3</u>	<u>13.0</u>	<u>7.7</u>	0.18 (A), 0.92 (Г)	пл	578 (3.89)	пл	510 (4.25)	413 (5.39)	CHCl ₃	12.4
		78.8	13.3	7.9								
5A	C ₄₆ H ₄₂ N ₄	<u>84.9</u>	<u>6.5</u>	<u>8.6</u>	0.34 (B)	666 (3.32)	600 (3.74)	пл	528 (4.13)	430 (5.24)	CHCl ₃	13.5
		84.5	6.6	8.9								
5B	C ₅₀ H ₅₀ N ₄	<u>84.9</u>	<u>7.2</u>	<u>7.9</u>	0.19 (B), 0.87 (Д)	668 (3.67)	597 (3.81)	пл	526 (4.16)	429 (5.28)	CHCl ₃	36.0
		85.4	7.0	7.6								
5C	C ₅₄ H ₉₈ N ₄	<u>80.7</u>	<u>12.3</u>	<u>7.0</u>	0.15 (A), 0.86 (Г)	667 (3.79)	608 (3.91)	пл	534 (4.14)	438 (5.28)	CHCl ₃	10.8
		81.1	12.1	6.8								
6A	C ₅₂ H ₄₆ N ₄	<u>85.9</u>	<u>6.4</u>	<u>7.7</u>	0.16 (B)	694 (3.96)	602 (3.91)	–	553 (3.97)	454 (5.21)	CHCl ₃ –0.5% NEt ₃	5.2 (65.0)
		85.6	6.5	7.9								
6B	C ₅₆ H ₅₄ N ₄	<u>85.9</u>	<u>7.0</u>	<u>7.1</u>	0.35 (Д)	687 (4.40)	595 (3.95)	пл	549 (4.06)	450 (5.28)	CHCl ₃ –0.5% NEt ₃	7.5 (44.0)
		86.5	6.8	6.7								
6C	C ₆₀ H ₁₀₂ N ₄	<u>81.9</u>	<u>11.7</u>	<u>6.4</u>	0.30 (Г)	700 (4.56)	598 (3.82)	пл	551 (4.14)	452 (5.34)	CHCl ₃ –0.5% NEt ₃	6.7 (31.2)
		81.5	11.9	6.6								
						691 (4.53)	пл	пл	–	471 (5.50)	CHCl ₃ –1% CF ₃ CO ₂ H	

* Элюент (растворитель): бензол (А), бензол–гексан, 1:1 (Б), бензол–метанол, 10:1 (В), бензол–метанол, 1:1 (Г), бензол–метанол, 10:2 (Д).

** В скобках указан выход порфиринов, синтезированных по схеме 1.

*** Смесь с октаметилпорфирином 1А.

Спектры ЯМР ^1H мезо-фенилзамещенных октаалкилпорфиринов

Пор- фи- рин	Химические сдвиги, δ , м. д.					Растворитель
	мезо-Н	Аг		R	NH	
		о-Н	м-, п-Н			
1A	10.74, с	–	–	3.68, с	–4.45, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
1C	10.10, с	–	–	4.11, к; 1.92, т	–3.75, с	CDCl_3
2A	10.13, с; 9.92, с	8.02, м	7.75, м	3.58, с; 3.52, с; 2.46, с	–3.20, с; –3.30, с	CDCl_3
	10.50, с; 10.37, с	8.26, м	8.01, м	3.58, с; 3.32, с; 2.27, с	–2.99, с; –4.21, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
2B	10.13, с; 9.91, с	7.89, с	7.80, с; 1.49, с (Bu)	3.61, с; 3.58, с; 3.52, с; 2.42 с	–3.25, с	CDCl_3
2C	10.18, с; 9.93, с	8.21, д	7.79, д; 7.66, т	4.12, м; 1.89, м; 2.78, м; 1.18, м	–3.02, с; –3.15, с	CDCl_3
3A	10.34, с	8.26, м	7.95, м	3.26, с; 2.27, с	–3.07, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
3B	10.22, с	7.91, с	7.80, с; 1.50, с (Bu)	3.54, с; 2.46, с	–2.45, с	CDCl_3
3C	10.23, с	8.21, д	7.78, д; 7.67, т	4.09, к; 9, т; 2.79, к; 1.18, т	–2.08, с	CDCl_3
4A	9.79, с	8.13, м	7.76, м	3.49, с; 3.29, с; 2.08, с	1.46, с; –3.02, с	CDCl_3
	9.99, с	8.36, м; 8.28, м	7.97, м	3.17, с; 2.22, с; 1.81, с	–1.31, с; –2.23, с; –3.84, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
4B	9.84, с	7.94, с	7.77, с; 1.49, с (Bu)	3.54, с; 3.40, с; 2.26, с; 2.10, с	1.25, с; –3.14, с	CDCl_3
4C	9.63, с	8.30, д	7.75, д; 7.67, т	3.92, к; 1.80, т; 3.80, к; 1.57, т; 2.65, к; 0.63, т; 2.25, к; 0.44, т	–2.72, уш. с	CDCl_3
5A	9.56, с	8.22, м	7.72, м	3.25, с; 2.25, с; 1.95, с; 1.86, с	1.41, с; –2.35, с	CDCl_3
	9.79, с	8.36, м; 8.23, м	7.96, м	3.13, с; 2.24, с; 1.84, с; 1.81, с	–1.26, с; –2.47, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
5B	9.64, с	7.99, с	7.74, с; 1.51, с (Bu)	3.30, с; 2.26, с; 1.97, с; 1.87, с	–2.45, с	CDCl_3
5C	9.45, с	8.32, м	7.71, м	3.75, к; 1.56, т; 2.70, к; 0.72, т; 2.25, м; 0.46, т; 0.37, т	–2.09, с	CDCl_3
6A	–	8.41, м	7.87, м	1.77, с	0.80, с	CDCl_3
	–	8.35, м	7.93, м	1.84, с	–1.14, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
6B	–	8.13, с	7.70, с; 1.49, с (Bu)	1.82, уш. с	0.84, с	CDCl_3
	–	8.22, с	7.90, с; 1.49, с (Bu)	1.79, с	–0.40, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
6C	–	8.36, м	7.71, м	2.52, уш. с; 0.47, уш. с	–	CDCl_3
	–	8.46, м	7.88, м	2.42, к; 2.16, к; 0.17, т	–0.19, с	$\text{CDCl}_3\text{--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе Lambda 20. Спектры ЯМР ^1H на приборе Bruker AC-200 (200 МГц), внутренний стандарт ГМДС (8 0.05 м. д.). Индивидуальность и чистоту соединений устанавливали методом ТСХ (Silufol).

2-Гидроксиметил-3,4-диалкилпирролы синтезировали восстановлением 2-формил-3,4-диалкилпирролов боргидридом натрия аналогично данным работы [5]. Последние получали формилированием 3,4-диметилпиррола [6] или 3,4-диэтилпиррола [7] по Вильсмайеру [8]. α -Незамещенные тетраалкилдипирролилметаны и октаалкилбисдиены-*a,c* получали из соответствующих 2-метил-3,4-диалкил-5-карбэтоксипирролов по методикам, аналогичным приведенным в работе [9].

Синтез и разделение смеси мезо-фенилоктаалкилпорфиринов. К раствору 13.6 ммоль 2-гидроксиметил-3,4-диалкилпиррола, 13.6 ммоль 3,4-диалкилпиррола и 13.6 ммоль бензальдегида в 35 мл метанола в инертной атмосфере добавляют 1 мл концентрированной бромистоводородной кислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре 4 ч, образовавшийся белый осадок порфириногенов отфильтровывают, промывают метанолом и растворяют в 40 мл ТГФ. К полученному раствору добавляют раствор 5 г (20 ммоль) *n*-хлоранила в 50 мл ТГФ и перемешивают 5 ч при ~ 20 °С. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток промывают 10% раствором гидроксида натрия, водой и высушивают при комнатной температуре до постоянного веса. Осадок растворяют в 200 мл хлороформа (при необходимости отфильтровывают нерастворимый осадок) и хроматографируют на колонке (3 \times 15 см) с Al_2O_3 III ст. акт., вымывая смесь порфиринов хлороформом. Элюат упаривают и повторно хроматографируют на колонке (2.5 \times 50 см) с Al_2O_3 III ст. акт., элюируя хлороформом, разделяя смесь на две фракции – легкоподвижную и малоподвижную. Легкоподвижную фракцию для разделения на индивидуальные порфирины хроматографируют на колонке (2.5 \times 60 см) с силикагелем (L 100/250), элюируя бензолом, а малоподвижную – на колонке (2.5 \times 60 см) с Al_2O_3 III ст. акт., элюируя хлороформом. Окончательно порфирины после упаривания элюатов осаждают 50 мл метанола, отфильтровывают и высушивают при комнатной температуре до постоянного веса. Нерастворимый в хлороформе осадок растворяют в 50 мл смеси хлороформ–0.5% трифторуксусная кислота с последующим осаждением порфирина при добавлении триэтиламина до изменения окраски раствора. Порфирин отфильтровывают, промывают 50 мл хлороформа и высушивают при ~ 20 °С до постоянного веса.

1-я серия. Из смеси 2-гидроксиметил-3,4-диметилпиррола, 3,4-диметилпиррола и бензальдегида получают: смесь октаметилпорфирина **1A** и 5,15-дифенилоктаметилпорфирина **3A**, выход 360 мг; 5-фенилоктаметилпорфирин **2A**, выход 90 мг; 5,10-дифенилоктаметилпорфирин **4A**, выход 200 мг; 5,10,15-трифенилоктаметилпорфирин **5A**, выход 400 мг; 7,5,10,15,20-тетрафенилоктаметилпорфирин **6A**, выход 130 мг.

2-я серия. Из смеси 2-гидроксиметил-3,4-диметилпиррола, 3,4-диметилпиррола и 3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида получают: октаметилпорфирин **1B**, выход 500 мг; 5-(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **2B**, выход 150 мг; 5,15-ди(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **3B**, выход 460 мг; 5,10-ди(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **4B**, выход 200 мг; 5,10,15-три(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **5B**, выход 1600 мг; 5,10,15,20-тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **6B**, выход 1600 мг.

3-я серия. Из смеси 2-гидроксиметил-3,4-диэтилпиррола, 3,4-диэтилпиррола и бензальдегида получают октаэтилпорфирин **1C**, выход 90 мг; 5-фенилоктаэтилпорфирин **2C**, выход 1200 мг; 5,15-дифенилоктаэтилпорфирин **3C**, выход 370 мг; 5,10-дифенилоктаэтилпорфирин **4C**, выход 580 мг; 5,10,15-трифенилоктаэтилпорфирин **5C**, выход 370 мг; 5,10,15,20-тетрафенилоктаэтилпорфирин **6C**, выход 190 мг.

Октаалкилпорфирины (1). К раствору 8.0 ммоль 2-гидроксиметил-3,4-диалкилпиррола в 10 мл метанола в инертной атмосфере прибавляют 0.3 мл концентрированной бромистоводородной кислоты. Смесь перемешивают 2 ч при ~ 20 °С, образовавшийся белый осадок порфириногена отфильтровывают, промывают метанолом и растворяют в 15 мл ТГФ. К полученному раствору добавляют раствор 1.2 г (5 ммоль) *n*-хлоранила в 50 мл ТГФ и перемешивают 5 ч при ~ 20 °С. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток промывают 10% раствором гидроксида натрия, водой и высушивают при комнатной температуре до постоянного веса. Октаметилпорфирин **1A** (**1B**) очищают переосаждением из смеси хлороформ–трифторуксусная кислота. Выход 520 мг. Октаэтилпорфирин **1C** выделяют хроматографией на колонке (2.5 \times 60 см) с Al_2O_3 III ст. акт., элюент хлороформ. Выход 750

мг.

5-Фенилоктаалкилпорфирины (2). Кипятят 4 ч раствор 1.0 ммоль дигидробромида октаалкилбиладиена-*a,c*, 10 ммоль соответствующего бензальдегида и 1 мл концентрированной бромистоводородной кислоты в 50 мл этанола, затем добавляют 0.26 г (1 ммоль) иода и кипятят дополнительно 15 мин. Смесь охлаждают и нейтрализуют 2 мл концентрированного раствора аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают. Порфирин растворяют в 100 мл хлороформа и хроматографируют на колонке (2.5 × 60 см) с Al₂O₃ III ст. акт., элюируя хлороформом. Элюат упаривают, осаждают порфирин 30 мл метанола и после фильтрования высушивают при ~20 °С до постоянного веса. 5-Фенилоктаметилпорфирин **2А**, выход 280 мг; 5-(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **2В**, выход 230 мг; 5-фенилоктаэтилпорфирин **2С**, выход 380 мг.

5,15-Дифенилоктаалкилпорфирины (3). К раствору 2.5 ммоль соответствующего бензальдегида и 0.13 г (6.0 ммоль) *n*-толуолсульфокислоты в 30 мл метанола в инертной атмосфере прибавляют раствор 2.5 ммоль тетраалкилдипирролилметана в 20 мл метанола, перемешивают 3 ч при ~20 °С и выдерживают ночь при охлаждении, затем осадок порфириногена отфильтровывают, промывают метанолом и растворяют в 100 мл ТГФ. К полученному раствору добавляют раствор 0.9 г (3.75 ммоль) *n*-хлоранила в 50 мл ТГФ и перемешивают 4 ч при ~20 °С. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток промывают 10% раствором гидроксида натрия, водой и высушивают при ~20 °С до постоянного веса. 5,15-Дифенилоктаметилпорфирин **3А** очищают переосаждением из смеси хлороформ–трифторуксусная кислота. Выход 450 мг. 5,15-Ди-(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **3В** и 5,15-дифенилоктаэтилпорфирин **3С** очищают хроматографией на колонке (2.5 × 60 см) с Al₂O₃ III ст. акт., элюент хлороформ. Выход 460 мг и 400 мг соответственно.

5,10,15,20-Тетрафенилоктаалкилпорфирины (6). К раствору 9.0 ммоль 3,4-диалкилпиррола и 9.0 ммоль бензальдегида в 50 мл метанола и в инертной атмосфере добавляли 2 мл концентрированной бромистоводородной кислоты. Смесь перемешивают 4 ч при ~20 °С, образовавшийся белый осадок порфириногена отфильтровывают, промывают метанолом и растворяют в 40 мл ТГФ. К полученному раствору добавляют раствор 1.9 г (7.7 ммоль) *n*-хлоранила в 30 мл ТГФ и перемешивают 5 ч при ~20 °С. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток промывают 10% раствором гидроксида натрия, водой и высушивают при ~20 °С до постоянного веса. Осадок растворяют в 100 мл хлороформа и дважды хроматографируют на колонке (2.5 × 60 см) с Al₂O₃ III ст. акт., элюируя хлороформом. Элюат упаривают, порфирин осаждают 30 мл метанола, отфильтровывают и высушивают при ~20 °С до постоянного веса. 5,10,15,20-Тетрафенилоктаметилпорфирин **6А**, выход 1.1 г. 5,10,15,20-Тетра-(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)октаметилпорфирин **6В**, выход 1.2 г. 5,10,15,20-Тетрафенилоктаэтилпорфирин **6С**, выход 0.6 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Успехи химии порфиринов*, под ред. О. Голубчикова, НИИ Химии СПбГУ, СПб, 1997, **1**, с. 52.
2. C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3719 (1990).
3. Y. Aoyama, K. Saita, H. Toi, H. Ogoshi, Y. Okamoto, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4853 (1987).
4. F. A. Walker, J. A. Barry, V. L. Balke, G. A. McDermott, M. Z. Wu, P. F. Linde, *Electrochem. and Spectrochem. Studies of Biological Redox Components*, 1981, 377.
5. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*, Наука и техника, Минск, 1968, с. 52.
6. K. Ichimura, S. Ichikawa, K. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **4**, 1157 (1976).
7. H. W. Whitlock, R. J. Hanauer, *J. Org. Chem.*, **33**, 2169 (1968).
8. A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.*, 1620 (1965).
9. Н. С. Дудкина, Е. М. Кувшинова, А. С. Семейкин, *ЖОХ*, **68**, 2042 (1998).

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново 153470, Россия
e-mail: s_serg@ichti.ivanovo.su

Поступило в редакцию 29.12.2001
