

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОРФИРИНОВ

СИНТЕЗ 1,4,5,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,3-бис-(β-ДИЭТИЛАМИНО-
 ЭТИЛ)-6,7 бис-(β-КАРБМЕТОКСИЭТИЛ)ПОРФИРИНА

Т. Р. ОВСЕПЯН, К. КАНАЛИНА, Р. П. ЕВСТИГНЕЕВА и

Н. А. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ

Московский институт тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова

Поступило 2 VII 1968

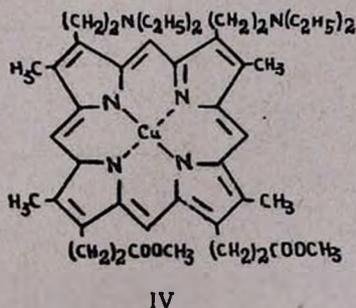
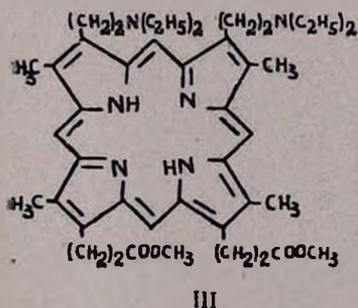
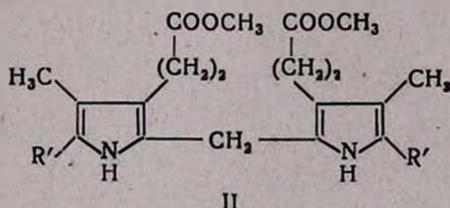
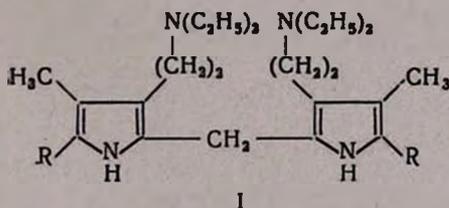
Исследованы два варианта конденсации дипиррилметанов I и II в 1,4,5,8-тетраметил-2,3-бис-(β-диэтиламиноэтил)-6,7-бис-(β-карбметоксиэтил)порфирин (III).

Синтезировано разомкнутое тетрапиррольное соединение VI.

Библ. ссылок 3.

В ходе изучения влияния различных заместителей в α,α'-положениях дипиррилметанов на порфириновую конденсацию нами был проведен синтез 1,4,5,8-тетраметил-2,3-бис-(β-диэтиламиноэтил)-6,7-бис-(β-карбметоксиэтил)порфирина (III).

Ранее, при осуществлении синтеза диметилового эфира протопорфирина, порфирин (III) был получен, исходя из дипиррилметанов I (R=COOH) и II (R'=CHO) [1].



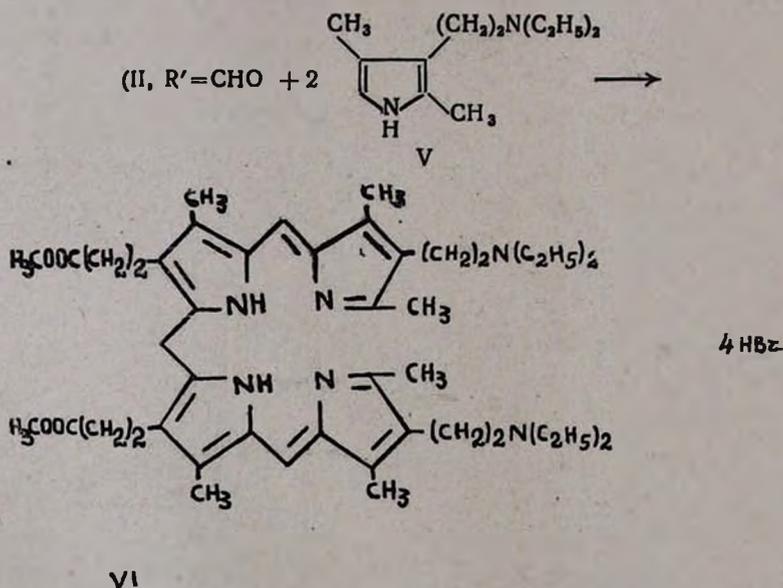
В настоящей работе в порфириновую конденсацию был введен дипиррилметан I (R=CHO) с дипиррилметаном II (R'=H, COOH).

Последние были синтезированы нами ранее разработанными способами [2, 3]. 2,2'-[4,4'-Диметил-3,3'-бис-(β -диэтиламиноэтил)-5,5'-диформил]-дипиррилметан I ($R=CHO$) получался из дипиррилметана I ($R=H$) при действии синильной кислоты в присутствии хлористого водорода.

Конденсация дипиррилметанов проводилась в ледяной уксусной кислоте при 18—20° в присутствии малых количеств йодистоводородной кислоты. Исследования показали, что если по ранее описанной порфириновой конденсации [1] выход порфирина III составлял 45,6%, то при конденсации дипиррилметана I ($R=CHO$) с дипиррилметаном II ($R'=H$) он получается с 49,0% выходом. Замена атомов водорода α, α' -положений в дипиррилметане II на карбоксильные группы резко снижает выход порфирина до 27,6%. Это, очевидно, обусловлено сравнительной устойчивостью дипиррилметана II ($R'=COOH$) в кислой среде при комнатной температуре.

Для дополнительной характеристики порфирина III был получен его медный комплекс IV кипячением хлороформного раствора соединения III в присутствии ацетата меди.

Параллельно был осуществлен синтез разомкнутого тетрапиррольного соединения—гидробромида 1,3,4,7,8,10-гексаметил-2,9-бис-(β -диэтиламиноэтил)-5,6-бис-(β -карбметоксиэтил)-тетрапирро-11,18-диена VI. Это соединение интересно с точки зрения его превращения в порфирин III. Оно было получено взаимодействием дипиррилметана II ($R'=CHO$) с α -незамещенным пирролом V в метаноле в присутствии бромистоводородной кислоты.



Экспериментальная часть

2,2'-[4,4'-Диметил-3,3'-бис-(β -диэтиламиноэтил)-5,5'-диформил]дипиррилметан (I, $R=CHO$). К раствору 0,3 г 2,2'-[4,4'-диме-

тил-3,3'-бис-(β -диэтиламиноэтил)]дипиррилметана в 20 мл эфира при 0—1° прибавляют раствор 1 мл синильной кислоты в 10 мл эфира и пропускают хлористый водород при перемешивании в течение часа. Затем удаляют эфир, остаток растворяют в 30 мл воды, отфильтровывают. К фильтрату добавляют 50 мл 10%-ного раствора ацетата натрия и экстрагируют бензолом. После удаления растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси петролейного эфира с эфиром (1:1). Выход 0,122 г (35,1%); т. пл. 154—155°. R_f 0,54 (тонкослойная хроматограмма на окиси алюминия II степени активности в системе метанол—эфир, 1:99). Найдено %: С 70,11; Н 9,31; N 13,27. $C_{25}H_{40}N_4O_2$. Вычислено %: С 70,04; Н 9,41; N 13,08.

1,4,5,8-Тетраметил-2,3-бис-(β -диэтиламиноэтил)-6,7-бис-(β -карбметоксиэтил)порфирин (III). а) 0,036 г 2,2'-[4,4'-диметил-3,3'-бис-(β -диэтиламиноэтил)-5,5'-диформил]дипиррилметана растворяют в 15 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют 0,029 г 2,2'-[4,4'-диметил-3,3'-бис-(β -карбметоксиэтил)]дипиррилметана в 10 мл уксусной кислоты. К смеси приливают 0,3 мл йодистоводородной кислоты в 10 мл уксусной кислоты. Через 15 минут приливают раствор 1 г ацетата натрия в 10 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь оставляют стоять 12 часов. Осадок отделяют, переносят в 50 мл хлороформа и промывают 10%-ным раствором аммиака. Хлороформный экстракт пропускают через колонку с окисью алюминия V степени активности. Растворитель удаляют в вакууме. Выход 0,03 г (49%); т. пл. 246,5—248,5° (из смеси хлороформа с метанолом, 1:1). R_f 0,76 (хроматограмма на бумаге Ватман № 1 в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5). Спектр в хлороформе: $\lambda_{\text{макс}}$ I 624, II 598, III 570, IV 536, V 501 мкм (I > II < III < IV < V). Найдено %: С 71,48; Н 8,05; N 11,25. $C_{44}H_{80}N_8O_4$. Вычислено %: С 71,70; Н 8,20; N 11,40.

б) 0,045 г 2,2'-[4,4'-диметил-3,3'-бис-(β -диэтиламиноэтил)-5,5'-диформил]дипиррилметана растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 0,045 г 2,2'-[4,4'-диметил-3,3'-бис-(β -карбметоксиэтил)-5,5'-дикарбокси]дипиррилметана в 30 мл уксусной кислоты и приливают 0,3 мл йодистоводородной кислоты в 10 мл уксусной кислоты. Дальнейшая обработка аналогична опыту а). Выход 0,021 г (27,6%); т. пл. 246—248°. R_f 0,77 (хроматограмма на бумаге Ватман № 1 в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5). Спектр в хлороформе: $\lambda_{\text{макс}}$ I 624, II 598, III 570, IV 536, V 501 мкм (I > II < III < IV < V).

Медный комплекс 1,4,5,8-тетраметил-2,3-бис-(β -диэтиламиноэтил)-6,7-бис-(β -карбметоксиэтил)порфирина (IV). К раствору 20 мг 1,4,5,8-тетраметил-2,3-бис-(β -диэтиламиноэтил)-6,7-бис-(β -карбметоксиэтил)порфирина в 20 мл хлороформа добавляют 0,2 г ацетата меди и нагревают 30 минут при 65—70°. По охлаждении хлороформный раствор пропускают через колонку с окисью алюминия V степени активности. Растворитель удаляют в вакууме. Выход 18,8 мг (87,4%); т. пл. 238—240° (из смеси хлороформ—метанол, 1:2). R_f 0,72 (хро-

матограмма на бумаге Ватман № 1 в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5). Спектр в хлороформе: $\lambda_{\text{макс}}$ I 568, II 529 мкм (I > II). Найдено %: С 66,02; Н 7,11; N 10,29. $C_{44}H_{55}CuN_6O_4$. Вычислено %: С 66,18; Н 7,32; N 10,53.

Тетрагидробромид-1,3,4,7,8,10-гексаметил-2,9-бис-(β -диэтиламиноэтил)-5,6-бис-(β -карбметоксиэтил)-тетрапирро-11,18-диена (VI). К смеси 0,05 г 2,2'-[4,4'-диметил-3,3'-бис-(β -карбметоксиэтил)-5,5'-диформил]дипиррилметана в 10 мл метанола и 0,0485 г 2,4-диметил-3-(β -диэтиламиноэтил)пиррола в 10 мл метанола добавляют 1,2 мл бромистоводородной кислоты и оставляют стоять 12 часов. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Выход 0,016 г (11,6%); т. пл. > 300°. R_f 0,59 (тонкослойная хроматограмма на окиси алюминия II степени активности в системе метанол—эфир 1:32). Найдено %: С 50,27; Н 6,67; Br 29,80; N 7,96. $C_{45}H_{70}Br_4N_6O_4$. Вычислено %: С 50,13, Н 6,55; Br 29,65; N 7,79.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊՈՐՑԻՐԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

1. 1,4,5,8-ՏԵՏՐԱՍԵԹԻԼ-2,9-ՔԻՍ-(β -ԴԻԵԹԻԼ-ԱՄԻՆԱԷԹԻԼ)-
-6,7-ՔԻՍ-(β -ԿԱՐՄԵՏՔՍԻԷԹԻԼ) ՊՈՐՑԻՐԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶ

Բ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Կ. ԿԱՆԱԼԻՆԱ, Ռ. Պ. ԵՎՍՏԻՂԵՅԵՎԱ Է

Ե. Ա. ՊՐԵՈՐՋԵՆՍԿԻ

Ա մ փ ն փ ու մ

Հետազոտված են պորֆիրինային կոնդենսացիայի երկու ձևեր. ստացված է 1,4,5,8-տետրամեթիլ-2,9-քիս-(β -դիէթիլամինաէթիլ)-6,7-քիս-(β -կարբմեթօքսիէթիլ) պորֆիրինը (III), ճուլց է արված, որ պորֆիրինը բարձր ելքով (49,0%) է ստացվում, երբ 2,2'-[4,4'-դիմեթիլ-3,3'-քիս-(β -դիէթիլամինաէթիլ)-5,5'-դիֆորմիլ]-դիպիրիլմեթանը (I) կոնդենսվում է 2,2'-(4,4-դիմեթիլ-3,3'-քիս-(β -կարբմեթօքսիէթիլ)]-դիպիրիլմեթանի հետ (II, $R' = H$); Վերջինիս կառուցվածքում α, α' -դիքեթերի ջրածնի ատոմները կարբօքսիլ խումբերով (II, $R' = COOH$) փոխարինելը հանգեցնում է պորֆիրինի ելքի խիստ նվազման (27,6%);

Հրացուցիչ բնութագրման նպատակով ստացված է պորֆիրինի (III) պղնձային կոպլեքսը (IV), Սինթեզված է նաև բաց շղթայով գծային տետրապիրոլային մի միացութուն (V), որը կարող է հետաքրքրութուն ներկայացնել պորֆիրինային կոնդենսման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Р. Овсепян, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, 36, 806 (1966).
2. А. Ф. Миронов, Т. Р. Овсепян, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, 35, 324 (1965).
3. Т. Р. Овсепян, Р. П. Евстигнеева, Н. А. Преображенский, ЖОХ, сб. III, Синтезы природных соединений, их аналогов и фрагментов, 1965, стр. 220.