

СИНТЕЗ ДИПИРРОЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ХЛОРИНОВ

*Н.В. Коновалова, ассистент, О.В. Мотова, студент
кафедра Химии и технологии биологически активных соединений
им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: nadejda_73@mail.ru

О

существлен синтез дипиррольных структур, которые могут быть использованы для направленного получения несимметрично функционализированных хлориновых макроциклов.

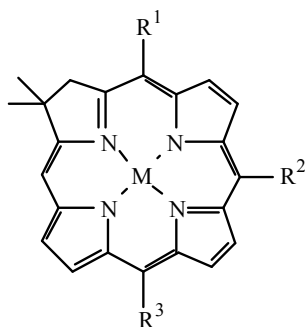
Ключевые слова: дипирролилметаны, дипирролилметены, хлорины, синтез, фотосинтетические модельные системы

Поглощение солнечной энергии и последующее ее преобразование, осуществляемое клетками в процессе фотосинтеза, является основой энергообеспечения жизнедеятельности всех живых организмов. Спектроскопические и теоретические исследования фотосинтетических процессов направлены главным образом на фундаментальное изучение фотофизических и фотохимических свойств биологических энергопреобразующих систем и создание супрамолекулярных ансамблей для применения в молекулярной фотонике и оптоэлектронике [1–3].

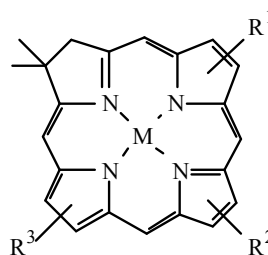
В последние годы удалось синтезировать молекулярные системы, успешно имитирующие некоторые стадии природного превращения солнечной энергии [4–6]. Выбор пигментов, доноров и акцепторов для создания таких модельных систем основан на их спектральных свойствах, определяемых энергетическими параметрами возбужденных состояний. При этом оптимальными компонентами являются хромофоры, родственные участвующим в природном фотосинтезе пигментам.

В настоящее время широко распространен

синтез фотосинтетических модельных систем с порфириновыми хромофорами [7–9], тогда как искусственных хлоринсодержащих донорно-акцепторных систем получено относительно немного. Это обусловлено разной степенью доступности исходных соединений с необходимыми функциональными группами – «строительных блоков». Многие порфирины широко доступны и могут быть легко синтезированы, в то время как подходящих хлориновых соединений известно довольно мало. Несмотря на структурную схожесть, хлорины отличаются от порфиринов спектральными и электронными свойствами. Поскольку основными структурными компонентами фотосинтетических систем являются хлорины, представляется целесообразным использование этих макроциклов для построения на их основе супрамолекулярных энергопреобразующих ансамблей. Одной из актуальных задач в этой связи является разработка методов направленного синтеза хлоринов с набором подходящих функциональных групп, необходимых для дальнейшей конденсации с донорными и/или акцепторными фрагментами.



мезо-замещенный



β-замещенный

Рис. 1. Идеальные хлориновые «строительные блоки» [10].

Идеальные хлориновые «строительные блоки» должны иметь следующие отличительные структурные особенности (рис. 1) [10]: 1) геминальную диметильную группировку, которая блокирует восстановленное хлориновое кольцо, препятствуя дегидрированию; 2) набор определенным образом расположенных периферических заместителей в *мезо*- и/или β -положениях, которые служат синтетическими мостиками для присоединения других компонент; 3) отсутствие заместителя в *мезо*-положении, соседнем с геминальной диметильной группировкой, чтобы избежать стерических затруднений, которые искажают макроцикл. Такие хлориновые «строительные блоки», несмотря на

значительные усилия в развитии синтеза хлоринов, остаются пока недоступными.

Рациональный метод синтеза хлоринов, разработанный Баттерсби и соавт. [11], включает стадии кислотно-катализируемой конденсации двух дипиррольных фрагментов с образованием дигидробилена *a* и последующей окислительной циклизации последнего в хлорин. Для синтеза хлорина с двумя *мезо*-арильными заместителями, которые можно использовать в качестве мостиков для объединения с другими макроциклами при построении модельной системы, Линдсеем [10] предложена модификация метода Баттерсби (схема 1):

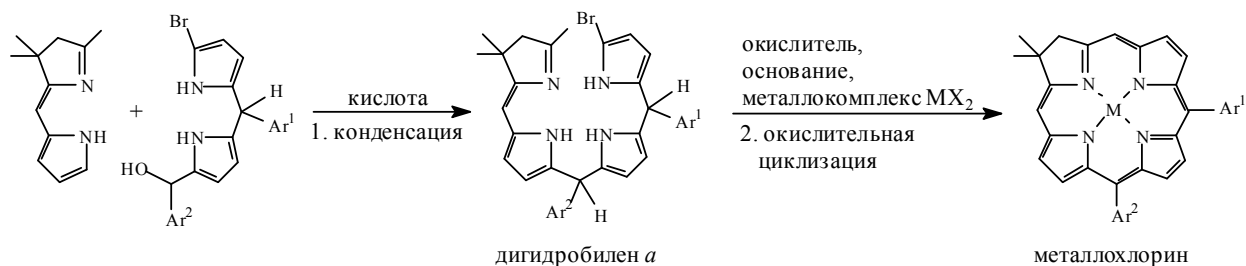


Схема 1. Получение *мезо*-замещенного хлорина по методу Линдсея [10].

Целью данной работы являлся синтез дипиррольных структур **III** и **VII**, которые могут быть использованы для направленного получения несимметрично функционализированных хлориновых макроциклов по методу Линдсея. В качестве исходного соединения в синтезе дипиррольного

фрагмента **III** (схема 2) использовали 5-(4-нитрофенил)дипирролилметан **I**, который получали конденсацией *n*-нитробензальдегида с избытком пиррола в соотношении 1 : 33 в присутствии каталитического количества трифторуксусной кислоты при комнатной температуре [12].

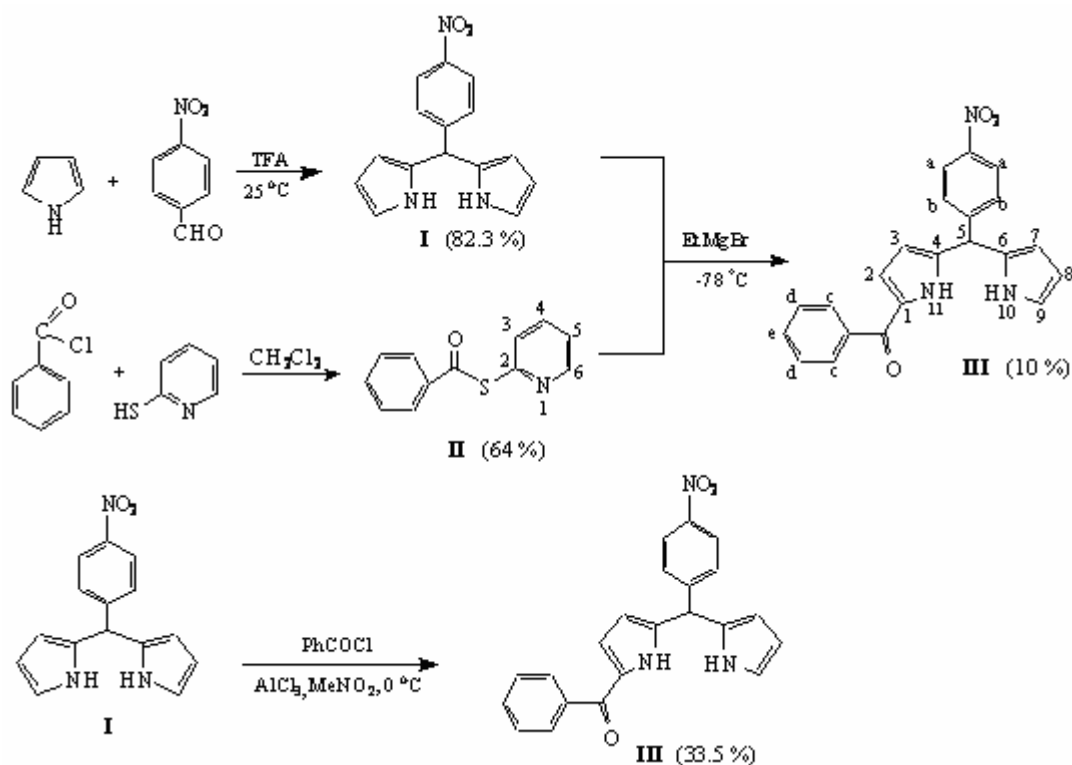


Схема 2. Синтез дипиррольного фрагмента **III**.

В качестве побочных продуктов реакции возможно образование «смещенного» *мезо*-(4-нитрофенил)- α,β -дипирролилметана, трипиррана и различных высших олигомеров, что обуславливает необходимость хроматографической очистки целевого продукта и может приводить к заметному снижению его выхода. С целью оптимизации условий образования дипирролилметанов в работе [12] было проведено исследование влияния различных факторов (соотношения пиррол-бензальдегид, типа и количества катализатора) на конечное распределение продуктов. Высокие выходы достигаются при использовании в качестве катализатора трифторуксусной кислоты или эфира трифтористого бора в количестве 0.1 моль, однако применение последнего приводит к большему содержанию в реакционной смеси побочного α,β -дипирролилметана, что затрудняет процесс очистки. Поэтому в качестве катализатора в реакции образования дипирролилметана **I** нами была выбрана трифторуксусная кислота.

Соединение **I** выделяли осаждением из реакционной смеси и перекристаллизовывали из этанола. Выход составил 82.3% в расчете на бензальдегид. Полученный дипирролилметан **I** охарактеризован данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре соединения **I** отмечены полосы поглощения, характерные для валентных колебаний NH-группы пиррола (3375 см^{-1}) и нитрогруппы ($1510, 1375\text{ см}^{-1}$). В ^1H -ЯМР-спектре наблюдаются три мультиплетных сигнала при 6.75, 6.19 и 5.88 м.д., относящихся к протонам пиррольных колец; два дублета при 8.17 и 7.38 м.д. с интегральной интенсивностью по 2 протона, соответствующие *мета*- и *орто*-протонам замещенного бензольного кольца; синглет от протона в *мезо*-положении дипирролилметана при 5.59 м.д. и уширенный синглет при 7.99 м.д., характерный для протона NH-группы.

В ходе реакции ацилирования *мезо*-замещенных дипирролилметанов со свободными α -положениями хлорангидридами кислот может образовываться смесь моно- и диацильных производных. Поэтому для получения 1-бензоил-5-(4-нитрофенил)дипирролилметана **III** более эффективным представлялся метод селективного моноацилирования, описанный в работе [13], который заключается в обработке соединения **I** этилмагнийбромидом и пиридилтиоэфиром **II** в эквимольных количествах в инертной атмосфере при охлаждении до -78°C (схема 2). Для получения пиридилтиоэфира **II** бензоилхлорид вводили в конденсацию с 2-меркаптопиридином в соответствии со стандартной методикой [13]. Структура

полученного соединения **II** была подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР спектроскопии.

При подборе молярного соотношения реагентов в реакции моноацилирования важным фактором является полное расходование пиридилтиоэфира, так как его трудно хроматографически отделить от целевого моноацилированного дипирролилметана. Конденсация дипирролилметана (1.0 М, 1 экв.), предварительно активированного 1.0 М раствором этилмагнийбромидом (2.5 экв.), с пиридилтиоэфиром (1 экв.) привела к образованию моноацилированного продукта с выходом 10%. При этом в реакционной смеси оставалось большое количество непрореагировавшего дипирролилметана и содержались другие побочные продукты. С целью увеличения выхода моноацилированного дипирролилметана изменяли молярное соотношение и последовательность прибавления реагентов, температуру и продолжительность стадии активации.

Однако это не дало желаемых результатов: во всех опытах в реакционной смеси помимо продуктов осмоления присутствовал исходный дипирролилметан, незначительное количество моноацилированного дипирролилметана, а также большое число побочных продуктов.

Ввиду того, что ацилирование дипирролилметана данным методом не позволило получить соединение **III** с хорошим выходом, в качестве альтернативного подхода для его синтеза была использована реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу (схема 2). Обработка раствора дипирролилметана **I** в нитрометане бензоилхлоридом в присутствии кислоты Льюиса – хлорида алюминия – при охлаждении до 0°C дала моноацилированный дипирролилметан **III** с выходом 33.5%.

Помимо соединения **III** в реакционной смеси присутствовало диацильное производное и незначительное количество исходного дипирролилметана. Преимущественное образование продуктов ацилирования по свободным α -положениям дипирролилметана обусловлено тем, что α -атомы углерода в пиррольных кольцах более склонны к электрофильной атаке карбокатиона, чем β -углеродные атомы. Отсутствие в реакционной смеси продуктов ацилирования по бензольному кольцу дипирролилметана объясняется наличием в нем электроноакцепторной нитрогруппы. Использование эквимольных количеств дипирролилметана и бензоилхлорида и принципа концентрационного разбавления позволяет понизить выход побочного ди-

ацильного производного.

Полученный моноацилированный дипирролилметан **III** охарактеризован данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре помимо полос, характерных для исходного дипирролилметана, появляется полоса поглощения валентных колебаний карбонила при 1603 см^{-1} . Наблюдаемый сдвиг карбонильного поглощения на $\sim 100\text{ см}^{-1}$ в область низких частот по сравнению с его обычным положением в спектрах ароматических кетонов можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы и атомом

водорода NH-группы ближайшего к ней пиррольного кольца. Об этом же свидетельствует уменьшение частоты валентных колебаний NH-связи до 3273 см^{-1} по сравнению с соответствующей полосой в спектре незамещенного пиррола, которая проявляется в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ [14, 15].

В ^1H -ЯМР-спектре соединения **III** из-за потери симметрии молекулы происходит удвоение сигналов протонов пиррольных колец по сравнению с исходным дипирролилметаном и появление сигналов, характерных для протонов монозамещенного бензольного кольца (рис. 2).

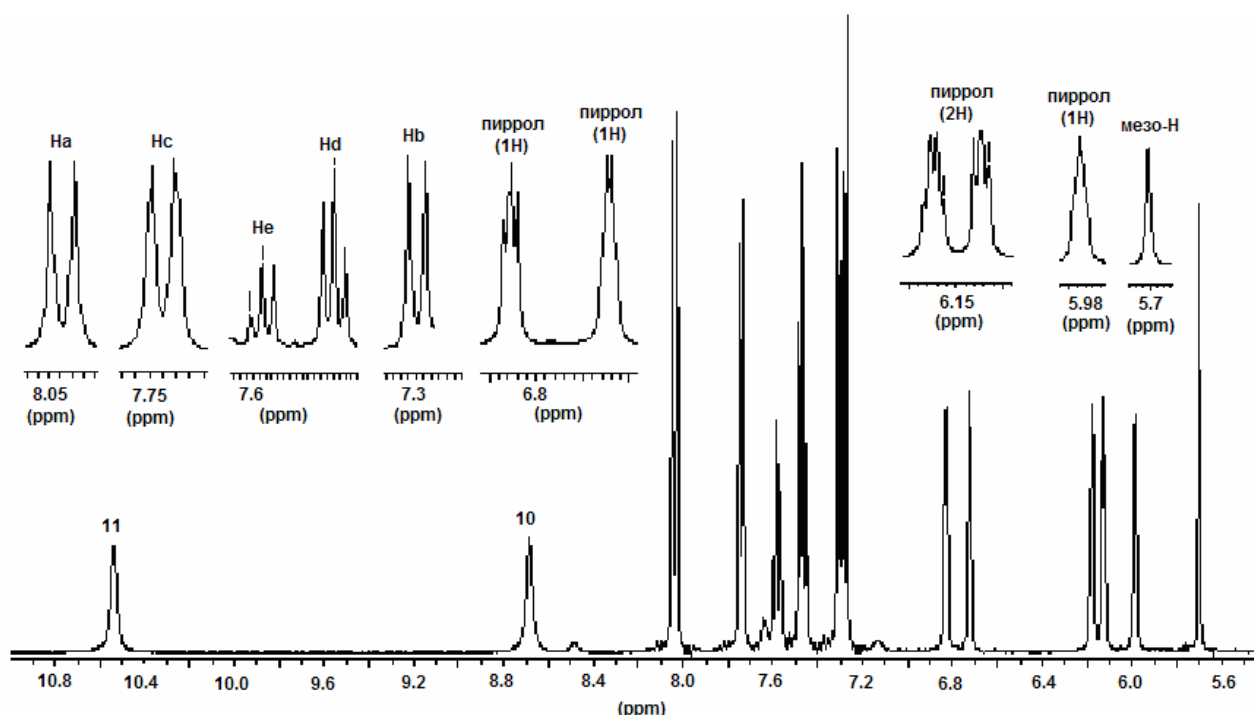


Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектр моноацилированного дипирролилметана **III** в CDCl_3 .

Синтезированное моноацилированное производное **III** является стабильным предшественником α -бромдипирролилметанкарбинола, который используют для получения хлоринов по методу Линдсея [10]. Кроме того, восстановление карбонильной группы в соединениях типа **III** и последующая самоконденсация позволяют получать с высоким выходом *транс*-замещенные порфирины [16].

Для синтеза дипиррольного соединения **VII** (схема 3) первоначально получали 2-(2-*транс*-нитровинил)пиррол **IV** нитро-альдольной конденсацией нитрометана в качестве СН-кислотного компонента с 2-формилпирролом (карбонильным компонентом) в присутствии каталитических количеств гидрохлорида метиламина с последующим отщеплением воды.

СН-кислоты, в том числе и нитросоединения, имеющие в α -положении к функциональной группе атом водорода, обычно не обладают основными свойствами, однако в присутствии сильных оснований они переходят в реакционноспособную форму енолят-аниона, обладающую достаточной нуклеофильной активностью для присоединения к карбонильному компоненту (в данном случае к альдегиду). Отсутствие протонов в α -положении альдегида исключает возможность протекания конкурирующей реакции альдольной конденсации и способствует направленному синтезу соединения **IV**. Выход продукта составил 40.6 %.

Структура соединения **IV** подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре соединения **IV** наблюдаются полосы

поглощения, соответствующие валентным колебаниям NH-группы пиррола (3272 см^{-1}) и нитрогруппы (1517 и 1347 см^{-1}), а также полоса поглощения валентных колебаний C=C-связи, сопряженной с пиррольным кольцом, при 1604 см^{-1} . В спектре ^1H -ЯМР соединения **IV**

наряду с сигналами протонов пиррольного кольца в области 6.4–7.2 м.д. имеются сигналы протонов замещенной винильной группы в виде дублетов с константой спин-спинового взаимодействия 13.2 Гц , что указывает на *транс*-конфигурацию двойной связи.

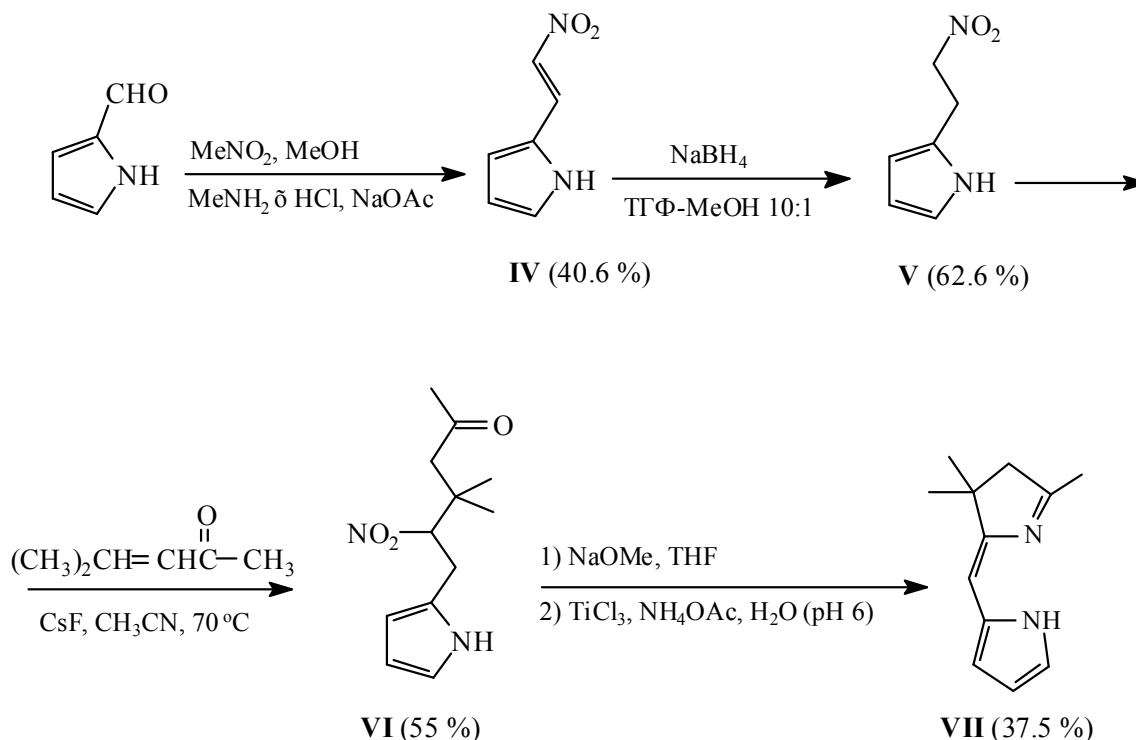


Схема 3. Синтез дипиррольного соединения **VII**.

Соединение **IV** восстанавливали избытком боргидрида натрия в смеси ТГФ–метанол до 2-(2-нитроэтил)пиррола **V**. Восстановление гидроборатом происходит за счет переноса гидрид-иона на электронодефицитный центр субстрата. Группы с избытком электронов, в том числе алкены с изолированной двойной связью, инертны по отношению к боргидриду натрия. Однако если связи $\text{C}=\text{C}$ сопряжены с электрооакцепторными группами, способными стабилизировать анион (такими как COR, COOR, CN, NO₂ и др.), то может происходить их восстановление [17, 18]. Таким образом, применение боргидрида натрия в качестве мягкого восстанавливающего агента позволяет селективно (не затрагивая нитрогруппу) восстановить двойную связь в соединении **IV**. Восстановление сопряженных нитроолефинов боргидридом натрия сопровождается побочными реакциями присоединения по Михаэлю (присоединение продукта восстановления к исходному нитроалкену) с образованием 1,3-динитроалкана и высших олигомеров. Для минимизации побочных реакций восстановление проводят прибавлением субстрата к раствору

боргидрида натрия при пониженной температуре [18]. После хроматографической очистки выход соединения **V** составил 62.6%.

Структура соединения **V** подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H -ЯМР появляются два сигнала в виде триплетов при 4.61 и 3.33 м.д, характерные для протонов нитроэтильной группы, и отсутствуют дублеты при 7.98 и 7.46 м.д., соответствующие протонам нитровинильной группы. Поскольку в соединении **V** пиррольное кольцо не сопряжено с нитрогруппой, в спектре ^1H -ЯМР происходит смещение сигналов протонов пиррольного кольца в область сильного поля ($\Delta\delta \sim 0.4$ м.д.) по сравнению с положением сигналов соответствующих протонов в спектре соединения **IV**. По этой же причине в ИК-спектре соединения **V** наблюдается увеличение частоты валентных колебаний NH-группы пиррола до 3422 см^{-1} по сравнению с соответствующей полосой в спектре соединения **IV**. Деформационные колебания $\text{-CH}_2\text{-}$ групп проявляются при 1430 см^{-1} , что несколько меньше характери-

ческой частоты деформационных колебаний CH_2 -групп в алифатических соединениях ($1460\text{--}1470\text{ см}^{-1}$). Это связано с наличием в непосредственной близости электроотрицательной NO_2 -группы [19]. Частоты валентных колебаний нитрогруппы составляют 1545.5 и 1381 см^{-1} , что согласуется с литературными данными [14, 15].

Для получения производного **VI** проводили конденсацию по Михаэлю – 1,4-присоединение соединения с активной метиленовой группой к двойной связи α,β -непредельного карбонильного соединения. Конденсацию 2-(2-нитроэтил)пиррола **V**, метиленового компонента, с окисью мезитила, карбонильным компонентом, осуществляли в присутствии основного катализатора – фторида цезия. Использование данного катализатора, как было показано в работе [10], позволяет повысить выход и облегчить процесс очистки соединения **VI**. Наряду с 1,4-присоединением в качестве побочной реакции возможно 1,2-присоединение, однако наличие объемистых заместителей при α -углеродном

атоме енолят-аниона и при карбонильной группе енона способствуют образованию продукта 1,4-присоединения. Выход продукта **VI** после хроматографической очистки составил 55%.

В ИК-спектре соединения **VI** помимо характеристических полос поглощения NO_2 -группы присутствует полоса поглощения карбонильной группы при 1712 см^{-1} , что свидетельствует об образовании продукта 1,4-присоединения. Структуру соединения **VI** также подтверждают данные ^1H -ЯМР спектра, в котором исчезают триплеты замещенной этильной группы исходного нитроэтилпиррола и появляются три сигнала в виде дублета дублетов при 5.13, 3.35 и 3.04 м.д., которые были приписаны неэквивалентным протонам фрагмента CH_2CHNO_2 . Кроме того, в спектре имеются два дублета при 2.61 и 2.42 м.д. от протонов метиленовой группы в составе фрагмента $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ и три синглета при 2.15, 1.26 и 1.13 м.д. с интегральной интенсивностью по 3 протона, характерные для метильных групп (рис. 3).

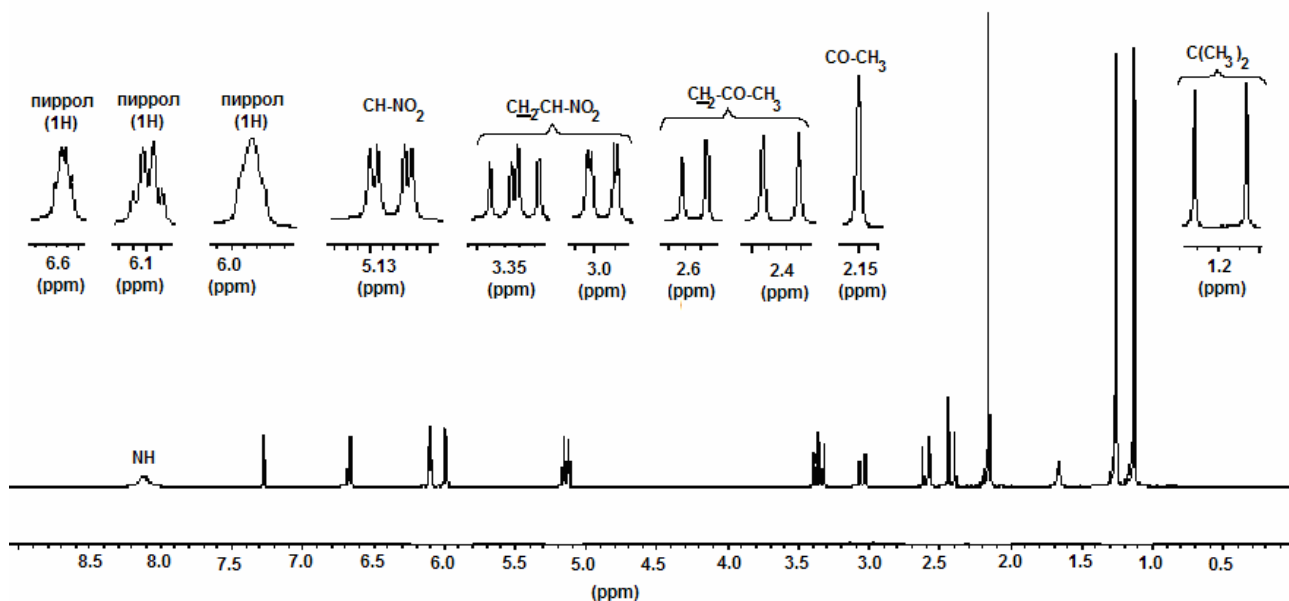


Рис. 3. ^1H -ЯМР-спектр соединения **VI** в CDCl_3 .

Тетрагидродипирролилметен **VII** получали по реакции МакМурри. Для этого замещенный гексанон **VI** обрабатывали сначала метилатом натрия для образования нитронат-аниона (схема 4), а потом буферным раствором хлорида титана при $\text{pH} \sim 6$, что привело к внутримолекулярной циклизации. Дальнейшее восстановление связи N=O и дегидратация дали целевой дипирролилметен.

Выход соединения **VII** составил 37.5%.

Структура подтверждена данными ИК- и ^1H -ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре наблюдаются сигналы валентных колебаний группы NH при 3385 см^{-1} и связи C=N при 1690 см^{-1} . В ^1H -ЯМР-спектре (рис. 4) помимо сигналов, характерных для протонов пиррольного кольца, появляются два дублета при 1.90 и 1.76 м.д., соответствующие протонам пирролидинового кольца, и синглет при 5.72 м.д. от мезо-протона в составе метенового

мостика. Наряду с этим в спектре отсутствуют сигналы протонов от фрагментов CH_2CHNO_2 и $-\text{CH}_2\text{CO}$ исходного гексанона **VI**, а синглет

при 2.15 м.д., характерный для α -метильной группы, смещается в область сильного поля на 0.62 м.д.

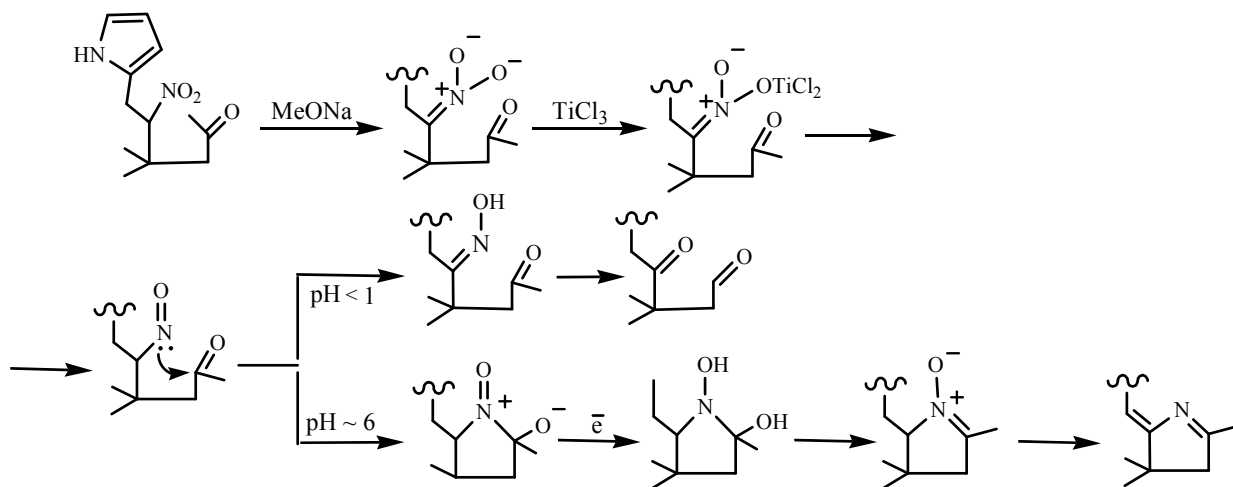


Схема 4. Механизм реакции получения тетрагидропирролилметена **VII**.

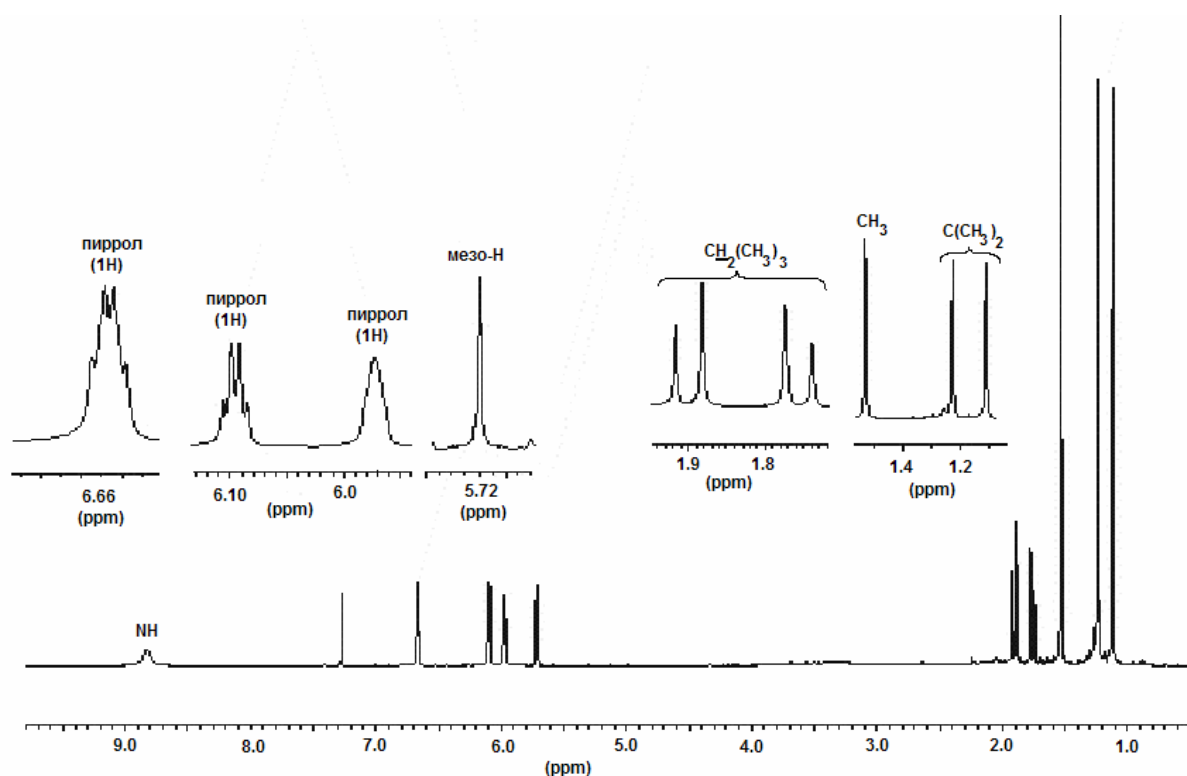
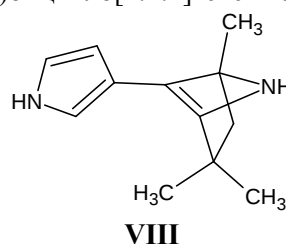


Рис. 4. ^1H -ЯМР-спектр соединения **VII** в CDCl_3 .

Соединение **VII** является неустойчивым и даже при хранении под аргоном при -4°C в течение нескольких дней превращается в другой продукт, в ^1H -ЯМР-спектре которого отсутствует сигнал *мезо*-протона метенового мостика, а в ИК-спектре исчезает полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$.

Эти спектральные изменения, а также литературные данные [20] позволяют предположить, что происходит внутримолекулярная

перегруппировка с образованием трициклической системы – 5-аза-1,3,3-триметил-6-(пиррол-2-ил)бицикло[2.1.1]гекс-4-ена **VIII**.



Из-за возможности протекания быстрой перегруппировки соединение **VII** следует сразу после выделения вводить в конденсацию с другим дипиррольным фрагментом.

Таким образом, нами осуществлен синтез дипиррольных предшественников, которые могут быть использованы для направленного синтеза несимметрично функционализированных хлоринов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-4668.2007.3).

Экспериментальная часть

В работе использованы растворители фирмы «Химмед», 2-формилпиррол и хлорид титана (>10 вес.% TiCl_3 в 20-30 вес.% HCl) фирмы Aldrich Chemical Co., остальные реактивы фирмы Fluka. Реакции осуществляли в безводных растворителях. Хлористый метилен сушили и перегоняли над прокаленным хлористым кальцием, дополнительно перегоняли над гидридом кальция. Пиррол и бензоилхлорид перегоняли в вакууме в атмосфере инертного газа. Безводный ацетонитрил получали двукратной перегонкой над пятиокисью фосфора и последующей перегонкой над гидридом кальция, хранили над молекулярными ситами. Тетрагидрофуран хранили над щелочью и перегоняли над натрием с бензофеноном в атмосфере аргона. Метанол перегоняли над магниевой стружкой.

Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil (Россия) в системах растворителей: гексан – этилацетат, 3 : 1 (А), 2 : 1 (Б); на пластинках Kieselgel 60 (Merck) в системах: гексан – хлористый метилен, 1 : 2 (В), хлористый метилен (Г); на пластинках Alufol 60 F_{254} (Merck) в системе: гексан – хлористый метилен, 1 : 2 (Д).

Очистку полученных веществ проводили колоночной хроматографией на силикагеле Merck 60 (0.040-0.063 мм) (Германия) и окиси алюминия II степени активности (Россия).

Температуру плавления определяли на приборе Voetius (Германия).

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония), ИК-спектры соединений **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** – на приборе Equinox-55 фирмы Bruker

(Германия) в пленке, соединения **I** – на спектрофотометре Shimadzu IR-435 (Япония) в вазелиновом масле. ^1H -ЯМР-спектры соединений **I**, **III**, **VI**, **VII** были записаны на спектрометре Bruker MSL400 (Германия) с рабочей частотой 400 МГц, соединений **II**, **IV**, **V** – на спектрометре Bruker AM300 (Германия) с рабочей частотой 300 МГц. ^1H -ЯМР-спектры получены для растворов веществ в CDCl_3 с использованием в качестве внутреннего стандарта тетраметилсилана.

5-(4-Нитрофенил)дипирролилметан (I). К *n*-нитробензальдегиду (1.64 г, 10.9 ммоль) прибавляют 25 мл (0.361 моль) свежеперегнанного пиррола. В атмосфере аргона раствор перемешивают в течение 10 мин, после чего добавляют 0.08 мл (1.09 ммоль) трифторуксусной кислоты и перемешивают еще 30 мин. Ход реакции контролируют ТСХ на сорбфиле в системе гексан–этилацетат–триэтиламин, 80 : 20 : 1. Непрореагировавший пиррол удаляют в вакууме при нагревании не выше 50°C до образования темно-коричневой маслянистой массы. Затем ее перерастворяют в смеси CH_2Cl_2 (55 мл) и гексана (25 мл) и отгоняют в вакууме без нагревания до начала образования кристаллов (для более полной кристаллизации смесь оставляют на сутки в холодильнике). Образовавшиеся желтые кристаллы отфильтровывают, перекристаллизуют из этанола и сушат в глубоком вакууме. Выход: 2.39 г (82.3%). R_f 0.54 (А). Т. пл. 158-160 °C (159-160 °C [12]). Электронный спектр (метанол, $\lambda_{\text{макс}}$ нм): 222, 265.5. ИК-спектр (вазелиновое масло, ν , см^{-1}): 3375 (NH пиррола), 1510 (NO_2), 1375 (NO_2). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д): 8.17 (2H, д, J = 8.7 Гц, 2 *мета*-H Ph), 7.99 (2H, ушир. с, NH), 7.38 (2H, д, J = 8.7 Гц, 2 *орто*-H Ph), 6.75 (2H, м), 6.19 (2H, м), 5.88 (2H, м) (CH пиррола), 5.59 (1H, с, CH-PhNO_2).

2-Бензоилтиопиридин (II). К раствору 2-меркаптопиридина (500 мг, 4.5 ммоль) в 25 мл CH_2Cl_2 прибавляют раствор бензоилхлорида (0.520 мл, 4.5 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 и перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Затем реакционную массу нейтрализуют 2 н. NaOH, промывают водой до нейтральной среды, экстрагируют CH_2Cl_2 . Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток в виде желтого масла перерастворяют в 1-2 мл этилацетата и 10 мл гексана и отгоняют в вакууме до начала образования кристаллов. Для более полной

кристаллизации смесь оставляют на сутки в холодильнике; выпавшие белые кристаллы отфильтровывают. Выход: 0.629 г (64%). R_f 0.37 (Б). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 1675 ($\text{C}=\text{O}$ тиоэфира). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.69 (1H, ддд, $J = 4.9$ Гц, $J = 1.9$ Гц, $J = 0.9$ Гц, $\text{C}_{(6)}\text{H}$), 8.03 (2H, дд, $J = 8.5$ Гц, $J = 1.3$ Гц, 2 *орто*-H Ph), 7.79 (1H, ддд, $J = 7.8$ Гц, $J = 7.4$ Гц, $J = 1.9$ Гц, $\text{C}_{(4)}\text{H}$), 7.74 (1H, ддд, $J = 7.8$ Гц, $J = 1.3$ Гц, $J = 0.9$ Гц, $\text{C}_{(3)}\text{H}$), 7.63 (1H, тт, $J = 7.4$ Гц, $J = 1.3$ Гц, *пара*-H Ph), 7.51 (2H, дд, $J = 8.5$ Гц, $J = 7.4$ Гц, 2 *мета*-H Ph), 7.35 (1H, ддд, $J = 7.4$ Гц, $J = 4.9$ Гц, $J = 1.3$ Гц, $\text{C}_{(5)}\text{H}$).

1-Бензоил-5-(4-нитрофенил)-дипирролилметан (III).

Метод I: К перемешиваемому в атмосфере аргона раствору 5-(4-нитрофенил)дипирролилметана **I** (500 мг, 1.87 ммоль) в 2 мл ТГФ прибавляют по каплям 1.0 М раствор EtMgBr в ТГФ (4.7 мл, 4.7 ммоль) в течение 5 мин. Смесь перемешивают при комнатной температуре 10 мин, затем охлаждают до -78°C и в течение 5 мин прибавляют по каплям раствор 2-бензоилтиопиридина **II** (402 мг, 1.87 ммоль) в 2 мл ТГФ. Полученную реакционную массу перемешивают при -78°C еще 15 мин, после чего, не удаляя охлаждающую баню, позволяют ей постепенно нагреться до комнатной температуры. После того как ТСХ показала отсутствие в реакционной массе пиридилтиоэфира, реакцию останавливают добавлением насыщенного водного раствора NH_4Cl (25 мл). Далее реакционную массу разбавляют CH_2Cl_2 , промывают водой, экстракт отделяют и сушат безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (15×200 мм) с силикагелем, элюируя системой растворителей с увеличением полярности от гексан – CH_2Cl_2 , 1 : 2 до CH_2Cl_2 . Выход: 0.070 г (10%).

Метод II: К охлажденной до 0°C суспензии безводного хлорида алюминия (0.375 г, 2.81 ммоль) в 5 мл нитрометана прибавляют бензоилхлорид (0.32 мл, 1.87 ммоль) и перемешивают при охлаждении (0°C) в течение 30 мин. После этого к реакционной смеси прибавляют по каплям раствор 5-(4-нитрофенил)дипирролилметана **I** (500 мг, 1.87 ммоль) в 10 мл нитрометана и перемешивают при комнатной температуре 40 мин. Далее реакционную смесь выливают в воду и экстрагируют CH_2Cl_2 . Органическую

фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (15×200 мм) с силикагелем, элюируя системой растворителей с увеличением полярности от гексан – CH_2Cl_2 , 1 : 4 до CH_2Cl_2 . Продукт перекристаллизовывают из метанола. Выход: 0.233 г (33.5%). R_f 0.38 (В). Т. пл.: $76-78^\circ\text{C}$. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3273 (NH), 1603 ($\text{C}=\text{O}$ в кетонах), 1518 ($-\text{NO}_2$), 1347 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 10.55 (1H, с, $\text{N}_{(10)}\text{H}$), 8.68 (1H, с, $\text{N}_{(11)}\text{H}$), 8.04 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, 2 *мета*-H PhNO_2), 7.74 (2H, д, $J = 7.4$ Гц, 2 *орто*-H $\text{PhCO}-$), 7.58 (1H, т, $J = 7.4$ Гц, *пара*-H $\text{PhCO}-$), 7.46 (2H, т, $J = 7.4$ Гц, 2 *мета*-H $\text{PhCO}-$), 7.30 (2H, д, $J = 8.7$ Гц, 2 *орто*-H PhNO_2), 6.83 (1H, м), 6.72 (1H, м), 6.18 (1H, м), 6.12 (1H, м), 5.99 (1H, м) (CH пиррола), 5.70 (1H, с, $\text{CH}-\text{PhNO}_2$).

2-(2-транс-Нитровинил)пиррол (IV). К раствору 2-формилпиррола (1 г, 10.5 ммоль) в 25 мл безводного метанола прибавляют в атмосфере аргона нитрометан (1.25 мл, 23.3 ммоль), гидрохлорид метиламина (0.715 г, 10.6 ммоль) и ацетат натрия (1.05 г, 12.8 ммоль), при этом раствор приобретает ярко желтую окраску. Реакционную смесь перемешивают 16 ч в атмосфере аргона, после чего выливают в воду (50 мл) и экстрагируют CH_2Cl_2 (3×50 мл). Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме без нагревания. Остаток пропускают через слой силикагеля (30×50 мм), элюируя CH_2Cl_2 . Выход: 0.59 г (40.6%). R_f 0.51 (Г). Т. пл.: $112-114^\circ\text{C}$ ($112-114^\circ\text{C}$ [10]). Электронный спектр (бензол, $\lambda_{\text{макс}}$, нм): 383. ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3272 (NH), 1604 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.), 1517 ($-\text{NO}_2$), 1347 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 9.03 (1H, ушир. с, NH), 7.98 (1H, д, $J = 13.2$ Гц, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$), 7.46 (1H, д, $J = 13.2$ Гц, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$), 7.13 (1H, м), 6.81 (1H, м), 6.40 (1H, м) (CH пиррола).

2-(2-Нитроэтил)пиррол (V). 2-(2-транс-Нитровинил)пиррол **IV** (0.5 г, 3.6 ммоль) растворяют в 33 мл смеси безводных растворителей ТГФ – метанол, 10 : 1 при охлаждении до 0°C в атмосфере аргона. К раствору прибавляют порциями при охлаждении боргидрид натрия (0.51 г, 13.4 ммоль) так, чтобы не происходило разогрева реакционной смеси. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч, нейтрализуют 1 н. уксусной кислотой, промывают водой (100 мл) до нейтральной среды, экстрагируют хлористым метиленом

(3×100 мл). Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (20×150 мм) с силикагелем, элюируя системой растворителей гексан – CH_2Cl_2 , 1.5 : 1 – 1 : 1. Продукт собирают в виде оранжевого масла. Выход: 0.313 г (62.6%). R_f 0.41 (Г). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3422 (NH), 1545.5 ($-\text{NO}_2$), 1430 ($-\text{CH}_2-$), 1381 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.17 (1H, ушир. с, NH), 6.72 (1H, м), 6.15 (1H, м), 6.02 (1H, м) (CH пиррола), 4.61 (2H, т, $J = 6.6$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$), 3.33 (2H, т, $J = 6.6$ Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$).

1-(2-Пирролил)-2-нитро-3,3-диметил-5-гексанон (VI). К раствору 2-(2-нитро-этил)пиррола V (0.939 г, 6.7 ммоль) в 44 мл абсолютного бензонитрила прибавляют окись мезитила (3.83 мл, 33.5 ммоль) и фторид цезия (5.80 г, 38.2 ммоль, 5.7 экв), предварительно прокаленный в вакууме в течение 1 ч при 100 °С. Реакционную смесь перемешивают в течение 16 ч при 70 °С (ход реакции контролируют ТСХ), после чего растворитель удаляют в вакууме, остаток пропускают через слой (25×35 мм) окиси алюминия II степени активности, элюируя CH_2Cl_2 . После удаления в вакууме растворителя, остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (20×150 мм) с окисью алюминия II степени активности, элюируя системой гексан – CH_2Cl_2 с увеличением полярности от 4 : 1 до 2 : 1. Собирают фракцию с R_f 0.38 (Г), 0.4 (Д) и перекристаллизовывают из смеси гексан – CH_2Cl_2 . Выход: 0.878 г (55%). Т. пл. 54–56 °С (54–55 °С [10]). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3397 (NH), 1712 (CO), 1547 ($-\text{NO}_2$), 1368 ($-\text{NO}_2$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.12 (1H, ушир. с, NH),

6.66 (1H, м), 6.10 (1H, м), 5.99 (1H, м) (CH пиррола), 5.13 (1H, дд, $J = 11.8$ Гц, $J = 2.5$ Гц, CHNO_2), 3.35 (1H, дд, $J = 15.6$ Гц, $J = 11.8$ Гц), 3.04 (1H, дд, $J = 15.6$ Гц, $J = 2.5$ Гц) (CH_2CHNO_2), 2.61 (1H, д, $J = 17.4$ Гц), 2.42 (1H, д, $J = 17.4$ Гц) (CH_2COCH_3), 2.15 (3H, с, COCH_3), 1.26 (3H, с), 1.13 (3H, с) ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

1,3,3-Триметил-2,3-дигидродипирролил-метен (VII). К раствору соединения VI (0.1 г, 0.42 ммоль) в 4 мл абсолютного ТГФ прибавляют раствор метилата натрия (0.11 г, 2.1 ммоль) в метаноле и перемешивают при комнатной температуре в атмосфере аргона 1 ч до образования нитронат-аниона. К раствору хлорида титана (>10 вес.% TiCl_3 в 20–30 вес.% HCl , 3.16 мл, 2.1 ммоль, 5 мол. экв.) прибавляют 17 мл воды, ацетат аммония до pH 6 и 1 мл ТГФ. Затем раствор нитронат-аниона в ТГФ добавляют к буферному раствору TiCl_3 и перемешивают при комнатной температуре 3 ч. Реакционную смесь выливают в 15 мл CH_2Cl_2 , промывают раствором гидрокарбоната натрия, потом водой. Органическую фазу отделяют, сушат Na_2SO_4 , растворитель удаляют в вакууме. Остаток подвергают хроматографической очистке на колонке (15×150 мм) с нейтральной окисью алюминия, элюируя системой растворителей CH_2Cl_2 –MeOH, 60 : 1. Продукт собирают в виде коричневого масла. Выход: 29.7 мг (37.5%). R_f 0.36 (В). ИК-спектр (KBr, ν , см^{-1}): 3385 (NH), 2947 (CH), 1690 ($\text{C}=\text{N}$), 1567, 1379 ($\text{C}=\text{C}$). ^1H -ЯМР-спектр (δ , м.д.): 8.83 (1H, ушир. с, NH), 6.67 (1H, м), 6.10 (1H, м), 5.97 (1H, м) (CH пиррола), 5.72 (1H, с, мезо-Н), 1.90 (1H, д, $J = 14$ Гц), 1.76 (1H, д, $J = 14$ Гц) ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (3H, с, CH_3), 1.23 (3H, с), 1.17 (3H, с) ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коновалова, Н. В. Синтетические молекулярные системы на основе порфиринов как модели для изучения переноса энергии при фотосинтезе / Н. В. Коновалова, Р. П. Евстигнеева, В. Н. Лузгина // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 11. – С. 1059–1093.
2. D'Souza, F. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems of fullerenes functionalized with ligands capable of binding zinc porphyrins and zinc phthalocyanines / F. D'Souza, O. Ito // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Vol. 249. – P. 1410–1422.
3. Burrell, A. K. Porphyrin-based nanostructures: routes to molecular electronics / A. K. Burrell, M. R. Wasielewski // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2000. – Vol. 4, № 4. – P. 401–406.
4. Gust, D. Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer / D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore // Acc. Chem. Res. – 1993. – Vol. 26. – P. 198–205.
5. Osuka, A. A chemical approach towards the photosynthetic reaction center / A. Osuka, N. Mataga, T. Okada // Pure Appl. Chem. – 1997. – Vol. 69, № 4. – P. 797–802.
6. Fukuzumi, S. Bioinspired electron-transfer systems and applications / S. Fukuzumi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2006. – Vol. 79, № 2. – P. 177–195.

7. Imahori, H. Porphyrin–fullerene linked systems as artificial photosynthetic mimics / H. Imahori // *Org. Biomol. Chem.* – 2004. – Vol. 2. – P. 1425–1433.
8. Schuster, D. I. Porphyrin–fullerene photosynthetic model systems with rotaxane and catenane architectures / D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi // *C. R. Chimie.* – 2006. – Vol. 9. – P. 892–908.
9. Jiang, L. The progress on design and synthesis of photoactive porphyrin-based dyads, triad and polymers / L. Jiang, Y. Li // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2007. – Vol. 11, № 5-6. – P. 299–312.
10. Rational synthesis of *meso*-substituted chlorin building blocks / J.-P. Strachan, D. F. O'Shea, T. Balasubramanian, J. S. Lindsey // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65, № 10. – P. 3160–3172.
11. Battersby, A. R. Synthetic studies relevant to biosynthetic research on vitamin B₁₂. Part 7. Synthesis of (±)-Bonellin dimethyl ester / A. R. Battersby, C. J. Dutton, C. J. R. Fookes // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1988. – P. 1569–1576.
12. Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes / B. J. Littler [et al.] // *J. Org. Chem.* – 1999. – Vol. 64. – P. 1391–1396.
13. Efficient synthesis of monoacyl dipyrromethanes and their use in the preparation of sterically unhindered *trans*-porphyrins / P. D. Rao [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2000. – Vol. 65. – P. 1084–1092.
14. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. – 444 с.
15. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 165 с.
16. Synthetic approaches to regioisomerically pure porphyrins bearing four different *meso*-substituents / C.-H. Lee [et al.] // *Tetrahedron.* – 1995. – Vol. 51, № 43. – P. 11645–11672.
17. Общая органическая химия. Т. 6. / Ред. Н. К. Кочетков, Ю. Н. Бубнов. – М.: Химия, 1984. – 329 с.
18. Shechter, H. Nitroalkane from conjugated nitroalkenes by reduction with complex hydrides / H. Shechter, D. E. Ley, E. B. Roberson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol. 78. – P. 4984–4989.
19. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
20. Synthesis of *meso*-substituted chlorines via tetrahydrobilene-*a* intermediates / M. Taniguchi [et al.] // *J. Org. Chem.* – 2001. – Vol. 66. – P. 7342–7354.