

## Аминометилирование порфиринов никеля на основе производных метилфеофорбида *a*

Д. В. Белых,<sup>a@</sup> И. С. Худяева,<sup>a</sup> О. М. Старцева,<sup>a</sup> И. В. Груздев,<sup>b</sup> Ю. В. Романенко<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Россия

<sup>b</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Россия

<sup>c</sup>НИИ Макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

@E-mail: belykh-dv@chemi.komisc.ru, belykh-dv@mail.ru

С целью разработки новых методов химической модификации производных хлорофилла *a* для синтеза новых биологически активных соединений нами исследовано аминометилирование никелевых комплексов производных хлорофилла *a* при действии йодида диметилметиленаммония («реагента Эшенмосера») и бис(*N,N*-диметиламино)метана. Нами было показано, что при действии йодида диметилметиленаммония происходит моноаминометилирование винильной группы, а при действии бис(*N,N*-диметиламино)метана происходит внедрение двух диметиламинометильных заместителей в винильную группу. Попытка провести реакцию моноаминометилированных производных с бисамином не приводит к внедрению второй диметиламинометильной группы. Это позволяет предположить, что при действии бис(*N,N*-диметиламино)метана первая диметиламинометильная группа внедряется в положение 3(1). Помимо аминометилирования винильной группы возможна реакция по енолизирующемуся экзоциклу никелевых комплексов с образованием соответствующих 13(2)-диметиламинометильных производных.

**Ключевые слова:** Метилфеофорбид *a*, хлорин *e*<sub>6</sub>, порфириновы никеля, аминометилирование, бис(*N,N*-диметиламино)метан, йодид диметилметиленаммония («реагент Эшенмосера»).

## Aminomethylation of Nickel Porphyrinates Based on Methylpheophorbide *a* Derivatives

D. V. Belykh,<sup>a@</sup> I. S. Khudyaeva,<sup>a</sup> O. M. Startceva,<sup>a</sup> I. V. Gruzdev,<sup>b</sup> and Y. V. Romanenko<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Institute of Chemistry of Komi Scientific Centre of Ural Division of Russian Academy of Sciences, 167982 Syktyvkar, Russia

<sup>b</sup>Institute of Biology of Komi Scientific Centre of Ural Division of Russian Academy of Sciences, 167982 Syktyvkar, Russia

<sup>c</sup>Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: belykh-dv@chemi.komisc.ru, belykh-dv@mail.ru

In order to develop new methods of chlorophyll derivatives chemical modification for synthesis of new biologically active compounds we studied aminomethylation of nickel complexes of chlorophyll *a* derivatives by action of dimethylmethylenammonium iodide (“Eschenmoser’s reagent”), and bis(*N,N*-dimethylamino)methane. It has been shown that under the action of dimethylmethylenammonium iodide the insertion of one dimethylaminomethyl substituent into vinyl group occurs, and the action of bis(*N,N*-dimethylamino)methane leads to the introduction of two dimethylaminomethyl substituents into vinyl group. An attempt to carry out the reaction of monoaminomethylated derivatives with bis(*N,N*-dimethylamino)methane does not lead to the insertion of the second dimethylaminomethyl group. This suggests that the first dimethylaminomethyl group is introduced at position 3(1) under the action of bis(*N,N*-dimethylamino)methane. The reaction with exocycle to form the corresponding 13(2)-derivatives is possible in addition to vinyl group aminomethylation.

**Keywords:** Methylpheophorbide *a*, chlorin *e*<sub>6</sub>, nickel porphyrinates, aminomethylation, bis(*N,N*-dimethylamino)-methane, dimethylmethylenammonium iodide (“Eschenmoser’s reagent”).

## Введение

Изучение химических превращений и разработка методов химической модификации хлорофиллов и их производных представляет интерес в связи с применением природных хлорофинов в различных областях медицины.<sup>[1-4]</sup> Поскольку биологическая активность производных хлорофилла, вне зависимости от ее характера, во многом определяется природой периферических заместителей в макроцикле, химическая модификация хлорофинов *a* ряда и внедрение новых фармакофорных фрагментов представляет собой перспективный путь поиска новых биологически активных соединений и, поэтому, представляет большой интерес. В связи с этим в настоящее время интенсивно изучаются химические превращения этих соединений.<sup>[2]</sup> С точки зрения химической модификации периферических заместителей значительный интерес представляет реакция аминотетирования производных хлорофилла *a*.<sup>[5-9]</sup> Анализ полученного к настоящему времени экспериментального материала показывает, что на реакционную способность производных хлорофилла влияет не только строение периферических заместителей, но и наличие в координационном центре катиона металла, а также природа центрального атома в таких комплексах. В настоящей работе нами было изучено аминотетирование винильной группы никелевых комплексов производных хлорофилла *a* различными аминотетящими агентами.

## Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записывали в CDCl<sub>3</sub> на спектрометре «Bruker Avance III» (рабочая частота 300 МГц). ИК спектры были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige 21 в таблетках KBr. Масс-спектры были получены на масс-спектрометре DSQ фирмы Thermo (Direct Probe System), ионизация электронным ударом, энергия электронов 70 эВ. Электронные спектры были записаны на спектрометре UV-1700 (PharmaSpec) фирмы SHIMADZU с диапазоном длин волн 200–1100 нм. Съемку образцов проводили в кварцевых кюветках толщиной 10 мм. Образец сравнения – хлороформ. Контроль за ходом реакций осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol, элюент: CCl<sub>4</sub>–ацетон (1:4 по объему). Для колоночной хроматографии использовали силикагель производства Alfa Aesar 70/230μ. Метилфеофорбид *a*, метилпирофеофорбид *a* (**1**), 13(1)-*N*-метиламид 15(2), 17(3) диметилловый эфир хлорина *e*<sub>6</sub> (**3**) получали согласно<sup>[10]</sup>. 13(2)-Дибутиламид метилфеофорбида *a* (**2**) получали согласно<sup>[11]</sup>. Мезометилфеофорбид *a* получали согласно<sup>[12]</sup>.

Мезофеофорбид *a* 13(2)-дибутиламид 17-метилловый эфир (**4**) получали аналогично **2**. Получили 147 мг (87 %) **4** из мезометилфеофорбида *a* (195 мг) и дибутиламина (1 мл) при кипячении в толуоле (10 мл). ЭСП (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ нм: 396.5, 496.5, 547.0, 595.0, 650.0. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.54 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.27 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.53 с (1H, H<sup>20</sup>), 6.67 с (1H, 13(2)-H), 4.45 к (1H, 18-H, *J* 7.3 Гц), 4.19 уш.д (1H, H<sup>17</sup>, *J* 8.4 Гц), 3.87 к (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.3 Гц), 3.74 к (2H, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.7 Гц), 3.76–3.71 и 3.63–3.53 оба м (2H, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.70 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.51 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.33 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.29 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.56–2.07 м (4H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 1.82 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, *J* 7.3 Гц), 1.78 т (3H, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 8.1 Гц), 1.74 т (3H, 7-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.7 Гц),

13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 2.71–2.56 м 1H, 1.56–1.17 м 6H, 0.98–0.93 м 1H, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.80–1.70 м 3H и 1.02 т (3H, *J* 7.0 Гц), 0.55 уш.с. (1H, I-NH), -1.57 уш.с. (1H, III-NH).

Мезохлорин *e*<sub>6</sub> 13(1)-*N*-метиламид-15(2), 17(3)-диметилловый эфир (**5**) получали аналогично **3**. Получили 29 мг (87 %) **5** действием 33 % водного метиламина (1 мл) на раствор мезометилфеофорбида *a* (32 мг) в ТГФ (4 мл). ЭСП (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ нм: 396.5, 496.5, 547.0, 595.0, 650.0. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.72 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.49 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.76 с (1H, H<sup>20</sup>), 6.37 уш.к (1H, 13-CONHCH<sub>3</sub>, *J* 4.4 Гц), 5.54 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>A</sub>, *J* 19.1 Гц), 5.27 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>B</sub>, *J* 19.1 Гц), 4.48 к (1H, H<sup>18</sup>, *J* 7.0 Гц), 4.37 уш.д (1H, H<sup>17</sup>, *J* 9.5 Гц), 3.93 к (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.7 Гц), 3.83 к (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 8.1 Гц), 3.85 с (3H, 15-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.65 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.58 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.41 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.37 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 3.29 д (3H, 13-CONHCH<sub>3</sub>, *J* 4.4 Гц), 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>: 2.64–2.48 м 1H, 2.29–2.06 м 2H, 1.90–1.83 м 1H; 1.83–1.70 м (9H, 18-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -1.60 уш.с. (1H, I-NH), -1.70 уш.с. (1H, III-NH).

Общая методика получения порфиринов никеля на основе производных хлорофилла *a*. В колбе растворили соответствующее производное (**1–4**) в 5–20 мл толуола, затем добавили 60–400 мг ацетата никеля и 0.1–0.3 мл ацетилацетона. Реакционную смесь кипятили в течение 5–15 минут. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil, CCl<sub>4</sub>:ацетон 4:1. Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле (элюент: CCl<sub>4</sub>–ацетон, 50:1–10:1), собирали фракцию, содержащую основной продукт реакции, упаривали.

*Ni*-Пирофеофорбид *a* метилловый эфир (**6**). 130 мг (60 %) **6** получено из 200 мг (0.364 ммоль) **1** в 15 мл толуола, 700 мг (3.96 ммоль) ацетата никеля и 0.1 мл ацетилацетона. ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 652 (100 %), 543 (7 %), 501 (5 %), 422 (98 %), 397 (98 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.30 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.08 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.20 с (1H, H<sup>20</sup>), 7.79 д.д [1H, 3-(CH=CH<sub>2</sub>), *J* 17.6 и 11.4 Гц], 6.06 д [1H, 3-(CH=CHH<sub>транс</sub>), *J* 18.7 Гц], 6.00 д (1H, 3-CH=CHH<sub>цис</sub>, *J* 11.5 Гц), 4.90 д (1H, H<sup>13(2)</sup><sub>A</sub>, *J* 19.8 Гц), 4.81 д (1H, H<sup>13(2)</sup><sub>B</sub>, *J* 19.8 Гц), 4.31 к (1H, H<sup>18</sup>, *J* 7.0 Гц), 4.02 уш. д.д (1H, H<sup>17</sup>, *J* 7.7 и 4.8 Гц), 3.64 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.60 к (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.0 Гц), 3.50 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.19 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.13 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.55–2.06 м (4H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 1.63 т (3H, 18-CH<sub>3</sub>, *J* 7.2 Гц), 1.57 д (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.0 Гц).

*Ni*-Феофорбид *a* 13(2)-дибутиламид 17-метилловый эфир (**7**). 35 мг (65 %) **7** получено из 50 мг (0.07 ммоль) **2** в 10 мл толуола, 500 мг (2.83 ммоль) ацетата никеля и 0.1 мл ацетилацетона. ИК (KBr) ν см<sup>-1</sup>: 2959, 2928, 2868 (ν C–H, алкильные CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 1738 (ν C=O(эфир)); 1695 (ν C=O(13(1)-кето)); 1650 («амид-I»), 1643 («chlorin band»). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 654 (100 %), 610 (22 %), 543 (10 %), 498 (8 %), 423 (94 %), 397 (93 %). МС (ЭУ) *m/z*: 762 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>43</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 760 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>43</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 607 (MH (<sup>60</sup>Ni)-CON(Bu)<sub>2</sub>), 605 (MH (<sup>58</sup>Ni)-CON(Bu)<sub>2</sub>), 520 (MH (<sup>60</sup>Ni)-CON(Bu)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 518 (MH (<sup>58</sup>Ni)-CON(Bu)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>1</sup>H (CHCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.33 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.10 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.22 с (1H, H<sup>20</sup>), 7.80 д.д (1H, 3-CH=CH<sub>2</sub>, *J* 18.2 и 11.4 Гц), 6.21 с (1H, 13(2)-H), 6.06 д (1H, 3-CH=CHH<sub>транс</sub>, *J* 18.2 Гц), 6.00 д (1H, 3-CH=CHH<sub>цис</sub>, *J* 11.5 Гц), 4.27 к (1H, 18-H, *J* 7.3 Гц), 3.97–3.89 м (1H, 17-H), 3.80–3.65 м (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.65–3.54 м (4H, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.50 с (3H, 17-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)), 3.49 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.19 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.14 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.46–2.06 м (4H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.94–1.74 м (4H) и 1.54–1.49 м (4H), 1.64 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.0 Гц), 1.60 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, *J* 7.2 Гц), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.04 т (3H, *J* 7.0 Гц) и 0.92 т (3H, *J* 6.6 Гц).

*Ni*-Хлорин *e*<sub>6</sub> 13(1)-*N*-метиламид-15(2), 17(3)-диметилловый эфир (**8**). 14.7 мг (45 %) **8** получено из 30 мг (0.047 ммоль) **3** в 10 мл толуола, 500 мг (2.83 ммоль) ацетата никеля и 0.1 мл ацетилацетона. Спектральные характеристики полу-

ченного комплекса совпадают с описанными в литературе.<sup>[10]</sup> ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 634 (49 %), 497 (6 %), 409 (100 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.13 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.07 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.07 с (1H, H<sup>20</sup>), 7.83 дд [1H, 3-(CH=CH<sub>2</sub>), J 17.6 и 11.4 Гц], 6.28 уш.к (1H, 13-CONHCH<sub>3</sub>, J 4.4 Гц), 6.05 д (1H, 3-CH=CHH<sub>транс</sub>, J 17.6 Гц), 5.96 д (1H, 3-CH=CHH<sub>цис</sub>, J 11.7 Гц), 4.94 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>A</sub>, J 19.1 Гц), 4.54 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>B</sub>, J 19.1 Гц), 4.15 к (1H, H<sup>18</sup>, J 7.0 Гц), 3.99 уш. дд (1H, H<sup>17</sup>, J 9.5 и 2.2 Гц), 3.86 с (3H, 15-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.67 с (1H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.65-3.55 м (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.24 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.22 д (3H, 13-CONHCH<sub>3</sub>, J 4.8 Гц), 3.16 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.15 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.56-2.25 м (2H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 1.88-1.70 м (2H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 1.60 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 8.1 Гц), 1.50 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, J 6.6 Гц).

*Ni-Мезофторобид а 13(2)-дибутиламид 17-метилового эфира (17)*. 65 мг (65 %) **17** получено из 90 мг (0.13 ммоль) **4** в 10 мл толуола, 500 мг (2.83 ммоль) ацетата никеля и 0.1 мл ацетилацетона. МС (ЭУ) *m/z*: 763 (M<sup>+</sup>) для C<sub>43</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 761 (M<sup>+</sup>) для C<sub>43</sub>H<sub>53</sub>N<sub>5</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 707 (MH<sup>+</sup> (60Ni)-Bu), 705 (MH<sup>+</sup> (58Ni)-Bu), 635 (M (60Ni)-NBu<sub>2</sub>), 633 (M (58Ni)-NBu<sub>2</sub>), 607 (M (60Ni)-CON(Bu)<sub>2</sub>), 606 (MH (60Ni)-H<sub>2</sub>-CON(Bu)<sub>2</sub>), 605 (M (58Ni)-CON(Bu)<sub>2</sub>), 604 (MH (58Ni)-H<sub>2</sub>-CON(Bu)<sub>2</sub>), 519 (MH (60Ni)-H<sub>2</sub>-CON(Bu)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 517 (MH (58Ni)-H<sub>2</sub>-CON(Bu)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК (KBr) ν см<sup>-1</sup>: 3063, 2961, 2930 (ν C-H, алкильные CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 1737 (ν C=O(эфир)), 1695 (ν C=O(13(1)-кетон)), 1656 (амид-I), 1639 ("chlorin band"). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 643 (100 %), 599 (19 %), 537 (8 %), 495 (6 %), 419 (94 %), 392 (86 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CHCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.31 с (1H, H<sup>10</sup>), 8.95 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.14 с (1H, H<sup>20</sup>), 6.20 с (1H, 13(2)-H), 4.24 к (1H, H<sup>18</sup>, J 7.0 Гц), 3.95-3.86 м (1H, H<sup>17</sup>), 3.74 к (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 3.51 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.49 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.17 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.06 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 3.72-3.53 м (6H), 1.95-1.72 м (3H) и 1.55-1.42 м (3H), 2.45-2.03 м (4H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 1.65 т (3H, J 7.3 Гц), 1.59 д (3H, J 7.0 Гц), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.04 т (3H, J 7.3 Гц) и 0.92 т (3H, J 7.3 Гц).

*Общая методика проведения взаимодействия порфиринов никеля на основе производных хлорофилла а с реагентом Эшенмозера*. В плоскодонную колбу поместили 15-40 мг (**6-8**), 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30-40 мг реагента Эшенмозера **15**. Оставляли на 18 часов, ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil, CHCl<sub>3</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH - 9:1. Реакционную смесь разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой, сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и полученный раствор упаривали досуха при пониженном давлении и температуре 30-40 °С. Остаток после упаривания хроматографировали на окиси алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (элюент - хлороформ).

*Ni-3(2)-(N,N-Диметиламинометил)пирофторобид а метиловый эфир (9)*. Из 40 мг (0.07 ммоль) **6** и 40 мг (0.21 ммоль) **15** получили 9 мг (20 %) **9**. МС (ЭУ) *m/z*: 665 (M+2H)<sup>+</sup> для C<sub>37</sub>H<sub>43</sub>N<sub>5</sub><sup>60</sup>NiO<sub>3</sub>, 664 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>N<sub>5</sub><sup>60</sup>NiO<sub>3</sub>, 663 (M+2H)<sup>+</sup> для C<sub>37</sub>H<sub>43</sub>N<sub>5</sub><sup>58</sup>NiO<sub>3</sub>, 662 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>N<sub>5</sub><sup>58</sup>NiO<sub>3</sub>, 621 (MH<sup>+</sup> (60Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 620 (MH<sup>+</sup> (58Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 619 (MH (60Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 617 (MH (58Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 533 (MH (60Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 530 (MH (58Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 518 (MH (60Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 516 (MH (58Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 504 (MH (60Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CO), 502 (MH (58Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CO). ИК (KBr) ν см<sup>-1</sup>: 2966, 2936, 2866 (ν C-H, алкильные CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 2812, 2766 (ν C-H, CH<sub>2</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1734 (ν C=O(эфир)), 1694 (ν C=O(13(1)-кетон)), 1605 ("chlorin band"). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 652 (100 %), 608 (22 %), 545 (10 %), 497 (8 %), 422 (94 %), 396 (95 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.33 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.07 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.19 с (1H, H<sup>20</sup>), 7.62 д [1H, 3-CH=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J 16.1 Гц], 6.58 дт [1H, 3-CH=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J 16.1 и 6.6 Гц], 4.90 д (1H, H<sup>13(2)</sup><sub>A</sub>, J 19.4 Гц), 4.81 д (1H, H<sup>13(2)</sup><sub>B</sub>, J 19.8 Гц), 4.31 уш.к (1H, H<sup>18</sup>, J 7.3 Гц), 4.02 уш.дд (1H, H<sup>17</sup>, J 7.3 и 4.4 Гц), 3.64 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.51 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.53 к (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

J 8.1 Гц), 3.18 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.16 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.56 с (6H, 3-CH=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.84-2.01 м (4H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 1.64 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 8.1 Гц), 1.57 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц).

*Ni-3(1)-(N,N-Диметиламинометил)фторобид а 13(2)-(N,N-дибутил)амид 17 метиловый эфир (10)*. Из 40 мг (0.07 ммоль) **7** и 40 мг (0.21 ммоль) **15** получили 19 мг (40 %) **10**. МС (ЭУ) *m/z*: 819 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>46</sub>H<sub>59</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 817 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>46</sub>H<sub>59</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 774 (MH (60Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 772 (MH (58Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК (KBr) ν см<sup>-1</sup>: 2959, 2930, 2868 (ν C-H, алкильные CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 2816, 2770 (ν C-H, CH<sub>2</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1738 (ν C=O(эфир)), 1695 (ν C=O(13(1)-кетон)), 1655 ("амид-I"), 1641 ("chlorin band"). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 655 (82 %), 550 (11 %), 500 (10 %), 422 (100 %), 399 (94 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.36 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.01 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.22 с (1H, H<sup>20</sup>), 7.64 д (1H, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J 16.5 Гц), 6.59 дт (1H, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J 16.5 и 7.0 Гц), 6.22 с (1H, 13(2)-H), 4.27 к (1H, H<sup>18</sup>, J 7.3 Гц), 3.91 уш.д (1H, H<sup>17</sup>, J 8.0 Гц), 3.80-3.50 м (6H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 3.50 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.50 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.16 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 2.68 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.45-2.23 м (6H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.11 с (6H, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.89-1.72 м (4H, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.65 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 7.0 Гц), 1.60 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 1.55-1.40 м (4H, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.04 т (3H, J 7.0 Гц) и 0.92 т (3H, J 7.0 Гц).

*Ni-3(1)-(N,N-Диметиламинометил)-хлорин е<sub>6</sub> 13(1)-N-метиламид-15(2),17(3)-диметиловый эфир (11)*. Из 15 мг (0.03 ммоль) **8** и 30 мг (0.16 ммоль) **15** получили 11 мг (43 %) **11**. МС (ЭУ) *m/z*: 753 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>5</sub>, 751 (MH<sup>+</sup>) для C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>5</sub>, 722 (MH (60Ni)-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 720 (MH (58Ni)-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 710 (MH (60Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 708 (MH (58Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 678 (MH (60Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>NH), 676 (MH (58Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>NH), 652 (MH (60Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CONHCH<sub>3</sub>), 650 (MH (58Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CONHCH<sub>3</sub>). ИК (KBr) ν см<sup>-1</sup>: 3055, 2956, 2864 (ν C-H, алкильные CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 2816, 2770 (ν C-H, CH<sub>2</sub>(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1736 (ν C=O(эфир)), 1641 ("амид-I"), 1603 ("chlorin band"), 1530 ("амид-II"). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 639 (45 %), 500 (8 %), 408 (100 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ м.д.: 9.09 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.07 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.05 с (1H, H<sup>20</sup>), 7.62 д (1H, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J 16.1 Гц), 6.57 дт (1H, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J 16.1 и 6.6 Гц), 6.25 уш.к (1H, 13-CONHCH<sub>3</sub>, J 4.8 Гц), 4.94 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>A</sub>, J 18.7 Гц), 4.55 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>B</sub>, J 18.7 Гц), 4.14 уш.к (1H, H<sup>18</sup>, J 6.6 Гц), 3.99 уш.д (1H, H<sup>17</sup>, J 7.7 Гц), 3.85 с (3H, 15-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.67 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.64-3.56 м (4H, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.24 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.22 д (3H, 13-CONHCH<sub>3</sub>, J 4.8 Гц), 3.15 с (6H, 7-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>), 2.54 с (6H, 3-CH=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.44-2.07 м (4H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 1.60 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 7.7 Гц), 1.50 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, J 6.6 Гц).

*Общая методика проведения взаимодействия порфиринов никеля на основе производных хлорофилла а с бис(N,N-диметиламино)метаном*. В плоскодонную колбу поместили 90-125 мг (**6-8**), 20 мл ТГФ, 20 мл ледяной уксусной кислоты и 0.6-0.8 мл бис(N,N-диметиламино)метана **16**. Оставляли на сутки, ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil, CHCl<sub>3</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH - 9:1. Реакционную смесь разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой, сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и полученный раствор упаривали досуха при пониженном давлении и температуре 30-40 °С. Остаток после упаривания хроматографировали на силикагеле (элюент: CCl<sub>4</sub>-ацетон, 60:1-1:1, затем CHCl<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 30:1-1:1) собирали фракцию, содержащую основную продукт реакции.

*Ni-3(1),3(2)-Бис-(N,N-диметиламинометил) пирофторобид а метиловый эфир (12)*. Из 125 мг (0.21 ммоль) **6** и 0.8 мг (6.24 ммоль) **16** получили 113 мг (75 %) **12**. МС (ЭУ) *m/z*: 723 (MH + 2H)<sup>+</sup> для C<sub>40</sub>H<sub>51</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>3</sub>, 721 (MH + 2H)<sup>+</sup> для C<sub>40</sub>H<sub>51</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>3</sub>, 678 (MH(60Ni) + 2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 676 (MH(58Ni) + 2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup> и (MH(60Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 674



(MH(<sup>58</sup>Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 663 (MH(<sup>60</sup>Ni) + 2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 661 (MH(<sup>58</sup>Ni) + 2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 607 (MH(<sup>60</sup>Ni)-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, 605 (MH(<sup>58</sup>Ni) -HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>, 606 (MH(<sup>60</sup>Ni) -HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-H)<sup>+</sup>, 604 (MH(<sup>58</sup>Ni) -HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-H)<sup>+</sup>, 579 (MH(<sup>60</sup>Ni)-C(CH<sub>2</sub>HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 577 (MH(<sup>58</sup>Ni)-C(CH<sub>2</sub>HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 535 (MH(<sup>60</sup>Ni) + 2H-C(CH<sub>2</sub>HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 533 (MH(<sup>58</sup>Ni) + 2H-C(CH<sub>2</sub>HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 491 (MH(<sup>60</sup>Ni)-C(CH<sub>2</sub>HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-H)<sup>+</sup>, 489 (MH(<sup>60</sup>Ni)-C(CH<sub>2</sub>HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CHCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-H)<sup>+</sup>. ИК (KBr) ν см<sup>-1</sup>: 2956, 2929, 2866 (ν C-H, алкильные CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 2816, 2766 (ν C-H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1737 (ν C=O(эфир)); 1693 (ν C=O(экзоцикл)); 1658 ("chlorin band"). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 645 (100 %), 600 (17 %), 548 (6 %), 501 (5 %), 417 (94 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, \*сигналы *cis*- и *trans*-изомеров, отличающиеся химическими сдвигами, 300 МГц) δ м.д.: 9.36 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.33 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.21 с (1H, H<sup>20</sup>), 7.07/7.00\* т [1H, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J 6.2/7.0 Гц], 4.90 д (1H, H<sup>13(2)</sup><sub>A</sub>, J 19.8 Гц), 4.81 д (1H, H<sup>13(2)</sup><sub>B</sub>, J 19.8 Гц), 4.32 к (1H, H<sup>18</sup>, J 7.0 Гц), 4.07-3.98 м (1H, H<sup>17</sup>), 3.68 к (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 3.65 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.50 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.23 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 3.21/3.20\* с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и 17-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>): 2.88-2.69 м (1H), 2.67-2.39 м (5H) и 2.23-2.07 м (2H); 2.32 с (6H, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.26/2.20 с (6H, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.65 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 7.3 Гц), 1.58/1.56 д (3H, J 7.0 Гц).

*Ni-3(1),3(2)-Бис-(N,N-диметиламинометил)метилфеофорбид а 13(2)-дибутиламид (13)*. Из 125 мг (0.16 ммоль) **7** и 0.8 мл (6.24 ммоль) **16** получили 56.1 мг (40 %) **13**. МС (ЭУ) *m/z*: 876 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>49</sub>H<sub>66</sub>N<sub>7</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 874 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>49</sub>H<sub>66</sub>N<sub>7</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 833 (MH(<sup>60</sup>Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 831 (MH(<sup>58</sup>Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>. ИК (KBr) ν см<sup>-1</sup>: 2958, 2929, 2870 (ν C-H, алкильные CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 2764 (ν C-H, CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1736 (ν C=O(эфир)); 1697 (ν C=O(экзоцикл)). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 652 (84 %), 606 (18 %), 547 (9 %), 498 (8 %), 420 (100 %), 399 (78 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, \*сигналы *cis*- и *trans*-изомеров, отличающиеся химическими сдвигами, 300 МГц) δ м.д.: 9.39 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.30/9.28\* с (1H, H<sup>5</sup>), 8.26/8.24\* с (1H, H<sup>20</sup>), 7.14-7.00 м (1H, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.38/6.21\* с (1H, 13(2)-H), 4.38-4.22 м (2H, 18-H, 17-H), 4.02-3.82 м (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.73-3.56 м (4H, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.51/3.50\* с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.27/3.25\* с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.23/3.22\* с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.76/2.73\* с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 2.64-2.20 м (8H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.76 и 2.74 оба с (6H, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74-1.49 м (8H, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.65 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 7.7 Гц), 1.58 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, J 6.2 Гц), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.03 т (3H, J 7.3 Гц), 0.91 т (3H, J 7.3 Гц).

*Ni-13(2)-N-Диметиламинометил-феофорбид а 13(2)-дибутиламид 17-метилвый эфир (18)*. Побочный продукт при получении **13**. Из реакционной смеси выделено 19.7 мг **18**. МС (ЭУ) *m/z*: 821 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>61</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 819 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>61</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 819 (MH)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>61</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 817 (MH)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>61</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 818 (M)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 816 (M)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 746 (MH(<sup>60</sup>Ni)-CO-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 744 (MH(<sup>58</sup>Ni)-CO-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 659 (MH(<sup>60</sup>Ni)-CO-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 657 (MH(<sup>58</sup>Ni)-CO-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 501 (MH(<sup>58</sup>Ni)-CO-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, \*сигналы диастереомеров, отличающиеся химическими сдвигами, 300 МГц, соотношение 2:3) δ м.д.: 9.36/9.28\* с (1H, H<sup>10</sup>), 9.13/9.06\* с (1H, H<sup>5</sup>), 8.23/8.09\* с (1H, H<sup>20</sup>), 3-CH=CH<sub>2</sub>: 7.81 дд (1H, J 18.0 и 10.3 Гц)/7.77 дд (1H, J 18.0 и 11.0 Гц)\*, 6.05 д (1H, 3-CH=CH<sub>2</sub><sup>транс</sup>, J 18.0), 6.00 д (1H, 3-CH=CH<sub>2</sub><sup>цис</sup>, J 11.0), 4.26 к (1H, 18-H, J 7.0 Гц), 17-H: 3.80 уш.д (1H, J 9.5 Гц) / 4.26 уш.д (1H, J 10.0 Гц)\*, 4.05-3.86 м (2H,

8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 3.72-3.31 м (6H) 2.98-1.96 м (8H) и 1.53-1.39 м (2H); 3.58/3.66 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.54/3.50 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.19/3.14 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 3.16 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 2.18-1.95 м (2H, 13(2)-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.64 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J 7.3), 1.60 д (3H, 18-CH<sub>3</sub>, J 7.0), 13(2)-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.36/1.34 с (3H) и 1.29 с (3H), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.04 т (3H, J 7.0) и 0.94 т (3H, J 7.0).

*Ni-3(1),3(2)-Бис-(N,N-диметиламинометил)-хлорин e<sub>6</sub> 13(1)-N-метиламид-15(2),17(3)-диметиловый эфир (14)*. Из 90 мг (0.12 ммоль) **8** и 0.6 мл (4.68 ммоль) **16** получили **14** с выходом 65 %. МС (ЭУ) *m/z*: 812 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>N<sub>7</sub><sup>60</sup>NiO<sub>5</sub>, 810 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>N<sub>7</sub><sup>58</sup>NiO<sub>5</sub>, 767 (MH(<sup>60</sup>Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 765 (MH(<sup>58</sup>Ni)+2H-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, \*сигналы *cis*- и *trans*-изомеров, отличающиеся химическими сдвигами, 400 МГц) δ м.д.: 9.31 с (1H, H<sup>10</sup>), 9.08 с (1H, H<sup>5</sup>), 8.06/8.05\* с (1H, H<sup>20</sup>), 7.05/6.99\* т [1H, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J 7.0 Гц], 6.29 уш.к (1H, 13'-CONHCH<sub>3</sub>, J 4.4 Гц), 4.95 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>A</sub>, J 19.1 Гц), 4.55 д (1H, H<sup>15(1)</sup><sub>B</sub>, J 19.1 Гц), 4.14 к (1H, H<sup>18</sup>, J 7.0 Гц), 3.99 дд (1H, H<sup>17</sup>, J 11.0 и 2.2 Гц), 3.86 с (3H, 15-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.70/3.69 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.67-3.52 м (2H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.24/3.23 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 3.21/3.19 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.18/3.17 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 3.20 м (3H, 13'-CONHCH<sub>3</sub>), 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>): 2.93-1.88 м (8H), 3-C(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)=CH(CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>): 2.35 с (6H), 2.26/2.17\* с (6H); 1.61 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 7.3 Гц); 1.51/1.49\* д [3H, 18-CH<sub>3</sub>, 6.6 Гц].

*мезо-Ni-13(2)-N,N-Диметиламинометил-феофорбид а 13(2)-дибутиламид 17-метилвый эфир (19)*. В плоскодонную колбу поместили 25 мг (0.03 ммоль) **17**, 5 мл ТГФ, 5 мл ледяной уксусной кислоты и 0.1 мл (0.78 ммоль) **16**. Оставляли на сутки, ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Sorbfil, CHCl<sub>3</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 9:1. Реакционную смесь разбавляли хлороформом, промывали водой, сушили безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и полученный раствор упаривали досуха при пониженном давлении и температуре 30-40 °С. Остаток после упаривания хроматографировали на силикагеле (элюент: CCl<sub>4</sub>-ацетон 60:1-1:1, затем CHCl<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 30:1-1:1) собирали фракцию, содержащую основной продукт реакции, упаривали. Выход **19** составил 50 % от теоретически возможного. МС (ЭУ) *m/z*: 823 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>63</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 821 (MH+2H)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>63</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 821 (MH)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>63</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 819 (MH)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>63</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 820 (M)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub><sup>60</sup>NiO<sub>4</sub>, 818 (M)<sup>+</sup> для C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub><sup>58</sup>NiO<sub>4</sub>, 748 (MH(<sup>60</sup>Ni)-CO-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 746 (MH(<sup>58</sup>Ni)-CO-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 647 (MH(<sup>60</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 645 (MH(<sup>58</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 646 (M(<sup>60</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 644 (M(<sup>58</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 593 (M + 2H(<sup>60</sup>Ni)-NH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 591 (M + 2H(<sup>58</sup>Ni)-NH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 589 (MH(<sup>60</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 588 (MH(<sup>58</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 588 (M(<sup>60</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 586 (M(<sup>58</sup>Ni)-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 503 (MH(<sup>60</sup>Ni)-N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 501 (MH(<sup>58</sup>Ni)-N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 491 (MH(<sup>60</sup>Ni)-CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 489 (MH(<sup>58</sup>Ni)-CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 490 (M(<sup>60</sup>Ni)-CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 488 (M(<sup>58</sup>Ni)-CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 475 (M(<sup>60</sup>Ni)-CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 473 (M(<sup>58</sup>Ni)-CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-2CH<sub>3</sub>-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ нм: 644 (100 %), 600 (20 %), 542 (9 %), 497 (7 %), 421 (91 %), 393 (94 %). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, \*сигналы диастереомеров, отличающиеся химическими сдвигами, 300 МГц, соотношение 2:3) δ м.д.: 9.34/9.25\* с (1H, H<sup>10</sup>), 8.96/8.88\* с (1H, H<sup>5</sup>), 8.15/8.01\* с (1H, H<sup>20</sup>), 4.31-4.14 м (1H, 18-H), 3.94/3.89 уш.д (1H, J 9.9/8.8\* Гц), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: 3.82-3.35 м (10H), 3.58/3.66 с (3H, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>),

3.53/3.48 с (3H, 12-CH<sub>3</sub>), 3.18/3.15 с (3H, 7-CH<sub>3</sub>), 3.06–3.03 с (3H, 2-CH<sub>3</sub>), 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 17-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> и 13(2)-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 2.96–1.92 м (10H), 1.65 т (3H, 8-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *J* 7.3 Гц), 1.62–1.57 м (3H, 18-CH<sub>3</sub>), 13(2)-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.36–1.34 с (3H) и 1.29 с (3H); 13(2)-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1.03 т (3H, *J* 7.3 Гц) и 0.94 т (3H, *J* 7.0 Гц).

## Результаты и их обсуждение

Как было отмечено ранее, природа центрального атома металла в порфиринах на основе производных хлорофилла *a* оказывает влияние на реакционную способность таких комплексов в реакциях электрофильного замещения, в том числе в различных вариантах аминотетирования действием реагента Эшенмозера<sup>[5]</sup> и бис(*N,N*-диметиламино)метана.<sup>[6-9]</sup> В качестве субстратов для этих реакций использовались порфирины цинка.<sup>[5,8]</sup> Йодид диметилметиленаммония («реагент Эшенмозера») ранее применялся в качестве аминотетировающего агента винильной группы диметилового эфира гемина и производных хлорофилла *a*. Наилучшими субстратами для аминотетирования в этом случае являются цинковые комплексы соответствующих порфиринов.<sup>[5]</sup> В результате реакции образуются моноаминотетированные производные с трансoidalным взаимным расположением порфиринового фрагмента и диметиламинотетильной группы. Ранее нами было показано, что при взаимодействии производных хлорофилла *a* с бис(*N,N*-диметиламино)метаном происходит образование продуктов двукратного аминотетирования винильной группы в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 1:1.<sup>[6-9]</sup> Вопрос о возможности аминотетирования порфиринов других металлов остается открытым. В связи с этим в настоящей работе было изучено взаимодействие никелевых комплексов производных хлорофилла *a* с йодидом диметилметиленаммония и бис(*N,N*-диметиламино)метаном.

Исходные лиганды (1–5) (Схема 1) для синтеза порфиринов никеля получены по описанным в литературе методикам. Порфирины никеля на основе производных хлорофилла *a* были синтезированы при кипячении исходных лигандов (1–5) с ацетатом никеля в толуоле при добавлении небольшого количества ацетилацетона для образования *in situ* ацетилацетоната никеля.

Оказалось, что аминотетирование никелевых комплексов при действии йодида диметилметиленаммония 15 протекает аналогично описанному в литературе<sup>[5]</sup>

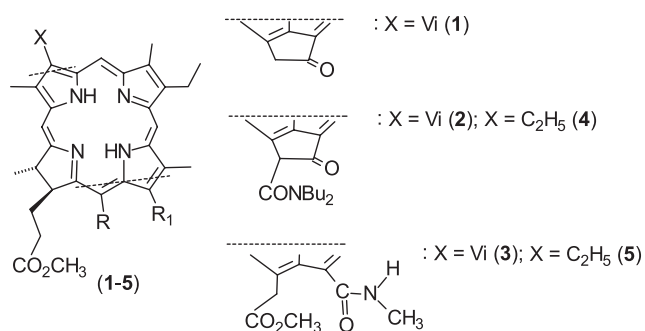
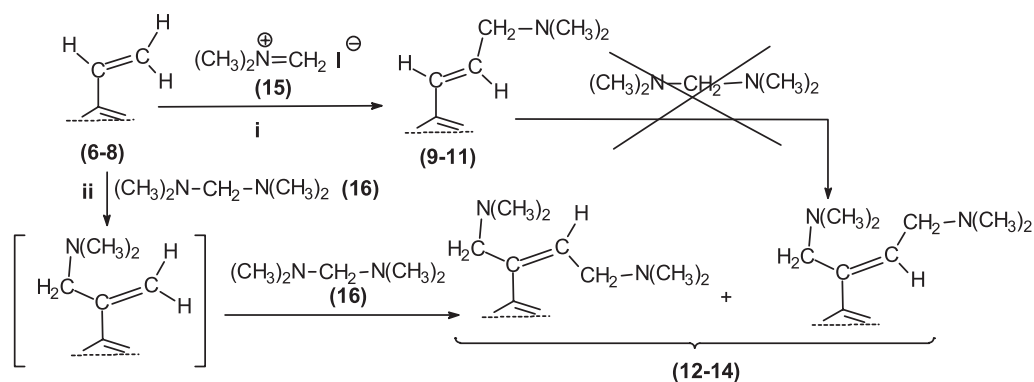
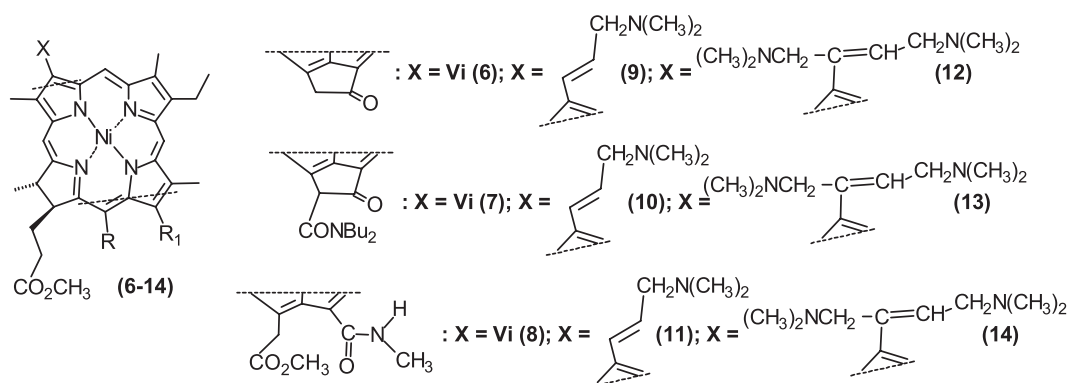


Схема 1.

аминотетированию цинковых комплексов: в результате реакции образуются моноаминотетированные по винильной группе производными с трансoidalным взаимным расположением хлороинового макроцикла и диметиламинотетильной группы (9–11). Стереохимия замещенной винильной группы производных (9–11) следует из константы спин-спиновой взаимодействия оставшихся протонов винильной группы, которая составляет около 16 Гц и соответствует *транс*-расположению этих протонов в винильной группе. Аминотетирование никелевых комплексов (6–8) действием бис(*N,N*-диметиламино)метана 16 аналогично описанным нами ранее реакциям<sup>[6-8]</sup> приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров. Исходя из сопоставления продуктов аминотетирования при действии 15 и 16 и допущения, что при действии обоих аминотетировающих агентов образуется один и тот же электрофил (диметиламинотетильный катион), можно предположить, что при реакции с бис(*N,N*-диметиламино)метаном первоначально аминотетирование происходит по положению 3(2), а затем – по положению 3(1). В случае, если это предположение верно, продукты моноаминотетирования, которые образуются при действии «реагента Эшенмозера», могут быть исходными соединениями для синтеза одного из возможных изомеров. Для этого на них необходимо подействовать бис(*N,N*-диметиламино)метаном (Схема 2). Однако, моноаминотетированные производные (9–11) в реакцию с бис(*N,N*-диметиламино)метаном не вступали и, поэтому направленный синтез одного из двух дважды аминотетированных изомеров выполнить не удалось. Для прямого сопоставления реакционной способности неаминотетированных и моноаминотетированных производных с бис(*N,N*-диметиламино)метаном было исследовано взаимодействие с этим бисамином смесей соединения 6 с соединением 9 и соединения 8 с соединением 11 с тем, чтобы обе пары сопоставляемых субстратов находились в одинаковых условиях. Оказалось, что неаминотетированные производные 6 и 9 через сутки проведения реакции полностью прореагировали, в то время как соответствующие моноаминотетированные производные 9 и 11 в реакцию не вступили.

Взаимодействие комплекса 7 с бис(*N,N*-диметиламино)метаном 16, помимо продукта реакции по винильной группе 13, приводит к образованию производного 18, аминотетированного по экзоциклу (Схема 3). При удалении винильной группы (соединение 17) реакция идет исключительно с участием экзоцикла (продукт 19). Реакция в обоих случаях происходит нестереоселективно, образуется смесь диастереомеров по положению 13(2). Безметалльные дибутиламиды 7 и 17 в реакцию не вступают, что позволяет предположить повышение реакционной способности периферических заместителей (в том числе и экзоцикла) в реакциях с электрофилами при внедрении в координационную сферу хлорина катиона никеля. Аналогичная реакция была описана нами ранее на примере метилфеорбида *a*,<sup>[6,7]</sup> однако в этом случае реакция происходит стереоселективно с образованием 13(2)R-диастереомера. Это также может быть связано с электронодонорным действием никеля, приводящим одновременно с повышением реакционной способности к снижению стереоселективности.



i:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+=\text{CH}_2\text{I}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; ii:  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , THF, AcOH

Схема 2.

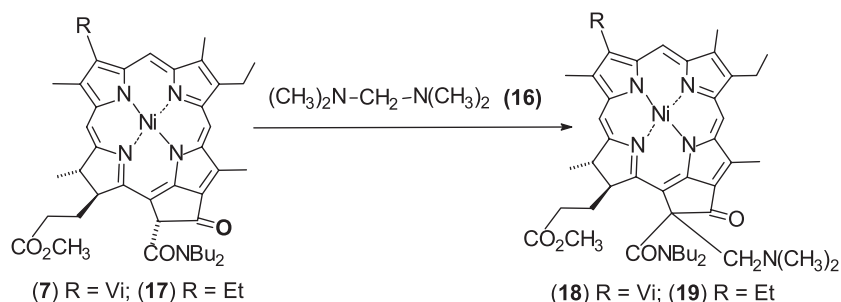


Схема 3.

Реагент Эшенмозера в эту реакцию не вступает, что, в совокупности с результатами по аминметилрованию винильной группы, позволяет предположить различия в механизме аминметилирования. При исследовании полученных 13(2)-аминметилированных производных **18** и **19** методом масс-спектрометрии нами было показано, что в камере масс-спектрометра происходит изомеризация этих соединений, аналогичная изомеризации 13(2)-диметиламинометильного производного метилфенфорфида *a*<sup>[6,7]</sup> (Схема 4). В масс-спектрах этих производных наблюдаются пики, соответствующие элиминированию диметиламидной группы, которая формируется в результате изомеризации. Осуществить препаративное получение производных **20** и **21** аналогично изомеризации 13(2)-диметиламинометильного производного<sup>[6,7]</sup> не удалось.

### Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что бис(*N,N*-диметиламино)метан и «реагент Эшенмозера» являются удобными реагентами для аминметилирования никелевых комплексов производных хлорофилла *a*, и предложены эффективные методы синтеза производных с одним (в случае «реагента Эшенмозера») и двумя (в случае бисамина) *N,N*-диметиламинометильными заместителями в винильной группе. Попытка провести реакцию моноаминметилированных производных с бисамином не приводит к внедрению второй диметиламинометильной группы. Это позволяет предположить, что при действии бис(*N,N*-диметиламино)метана первая диметиламинометильная группа внедряется в положение 3(1). Помимо аминметилирования винильной группы

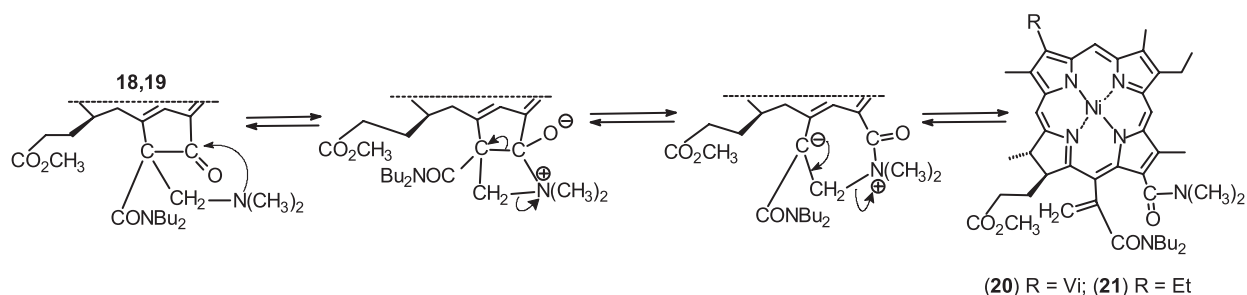


Схема 4.

возможна реакция по енолизирующемуся экзоциклу никелевых комплексов с образованием соответствующих 13(2)-диметиламинотильных производных.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение 14-23-00204.

## References

### Список литературы

1. Feofanov A., Sharonov G., Grichine A., Refregier M., Maurizot J.-C., Vigny P., Karmakova T., Pljutinskaya A., Yakubovskaya R., Lebedeva V., Ruziyev R., Mironov A. *Photochem. Photobiol.* **2004**, *79*, 172–188.
2. Nyman E.S., Hynninen P.H. *J. Photochem. Photobiol., B: Biol.* **2004**, *73*, 1–28.
3. *Nanobiothechnologies: Practicum* (Rubin A.B., Ed.), Moscow: Binom, **2011**. 384 p. (in Russ.) [*Нанобиотехнологии: практикум* (Рубин А.Б., ред.), М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, **2011**. 384 с.]
4. Lyapina E.A., Larkina E.A., Tkachevskaya E.P., Mironov A.F., Machneva T.V., Osipov A.N. *Biophysica* **2010**, *55*, 296–300.
5. Pandey R.K., Shiau F.U., Smith N.N., Dougherty D.J., Smith K.M. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7591–7600.
6. Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kodess M.I., Kutchin A.V. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, *13*, 949–956.
7. Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kuchin A.V. *Zh. Org. Khim.* **2009**, *45*(3), 461–496 (in Russ.).
8. Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kuchin A.V. *Macroheterocycles* **2010**, *3*, 145–149.
9. Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kutchin A.V. *Mendeleev Commun.* **2007**, *17*, 340–342.
10. Belykh D.V., Tarabukina I.S., Matveev Yu.S., Kuchin A.V. *Zh. Obshch. Khim.* **2007**, *77*, 1218–1225 (in Russ.).
11. Belykh D.V., Kopylov E.A., Gruzdev I.V., Kuchin A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 577–585.
12. Kenner G.V., McCombie S.W., Smith K.M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2517–2523.

Received 26.05.2016

Accepted 20.10.2016