

Тетра(мезо-арил)порфирины на основе (+)- и (-)-энантиомеров 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида

Д. В. Белых,[@] Т. К. Рочева, Е. В. Буравлев, И. Ю. Чукичева, А. В. Кучин

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, 167982 Сыктывкар, Россия
@E-mail: belykh-dv@mail.ru, belykh@chemi.komisc.ru

Методом тетрапиррольной конденсации исходя из (+)- и (-)-энантиомеров 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида и пиррола синтезированы новые тетра(мезо-арил)порфирины с изоборнильными заместителями.

Ключевые слова: Тетрапиррольная конденсация, тетра(мезо-арил)порфирин, изоборнильные заместители, энантиомеры.

Tetra(meso-aryl)porphyrins Based on (+)- and (-)-Enantiomers of 4-Hydroxy-3,5-diisobornylbenzaldehyde

Dmitry V. Belykh,[@] Tatiana K. Rocheva, Evgeny V. Buravlev, Irina Yu. Chukicheva, and Alexander V. Kutchin

Institute of Chemistry, Komi Scientific Centre, Ural Division of Russian Academy of Sciences, 167982 Syktyvkar, Russia
@Corresponding author E-mail: belykh-dv@mail.ru, belykh@chemi.komisc.ru

The new tetra(meso-aryl)porphyrins with isobornyl substituents were synthesized by tetrapyrrolic condensation of (+)- and (-)-enantiomers of 4-hydroxy-3,5-diisobornylbenzaldehyde and pyrrole.

Keywords: Tetrapyrrolic condensation, tetra(meso-aryl)porphyrin, isobornyl substituents, enantiomers.

Актуальным направлением поиска новых антиоксидантов является создание гибридных молекул с фрагментами, несущими антиоксидантную активность различного типа. Перспективными с этой точки зрения являются порфирины с алкилфенольными единицами в макроцикле.^[1-5] Ранее мы сообщали о тетра(мезо-арил)порфирине с изоборнильными заместителями, который был получен по реакции тетрапиррольной конденсации из мезо-диастереомера 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида, при этом продукт реакции представлял собой смесь атропоизомеров за счет различной конфигурации изоборнильных фрагментов в молекуле исходного альдегида.^[6] Оценка антиоксидантной активности полученного порфирина методом циклической вольтамперометрии показывает, что он проявляет антиоксидантные свойства,^[7] поэтому синтез его аналогов представляет значительный интерес.

Стереохимически однозначный тетра(мезо-арил)-порфирин с изоборнильными заместителями может быть получен при использовании в качестве исходного соединения 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида с терпеновыми фрагментами, имеющими одинаковую конфигурацию хиральных центров, то есть на основе энантиомеров этого соединения. В настоящей работе продемонстрирован пример получения таких макрогетероциклов (Схема 1).

Энантиообогащенные альдегиды (-)-**1** (98.7% *ee*) и (+)-**1** (85% *ee*) получены нами ранее из рацемической смеси (±)-**1**.^[8] Тетрапиррольную конденсацию с участием альдегидов (-)- и (+)-**1** проводили по методике, аналогичной для синтеза тетра(мезо-арил)порфина[§] – в условиях большого разбавления при кипячении в пропионовой кислоте с последующим медленным окислением кислородом воздуха.^[6] Строение полученных порфиринов **2a** и **2b** под-

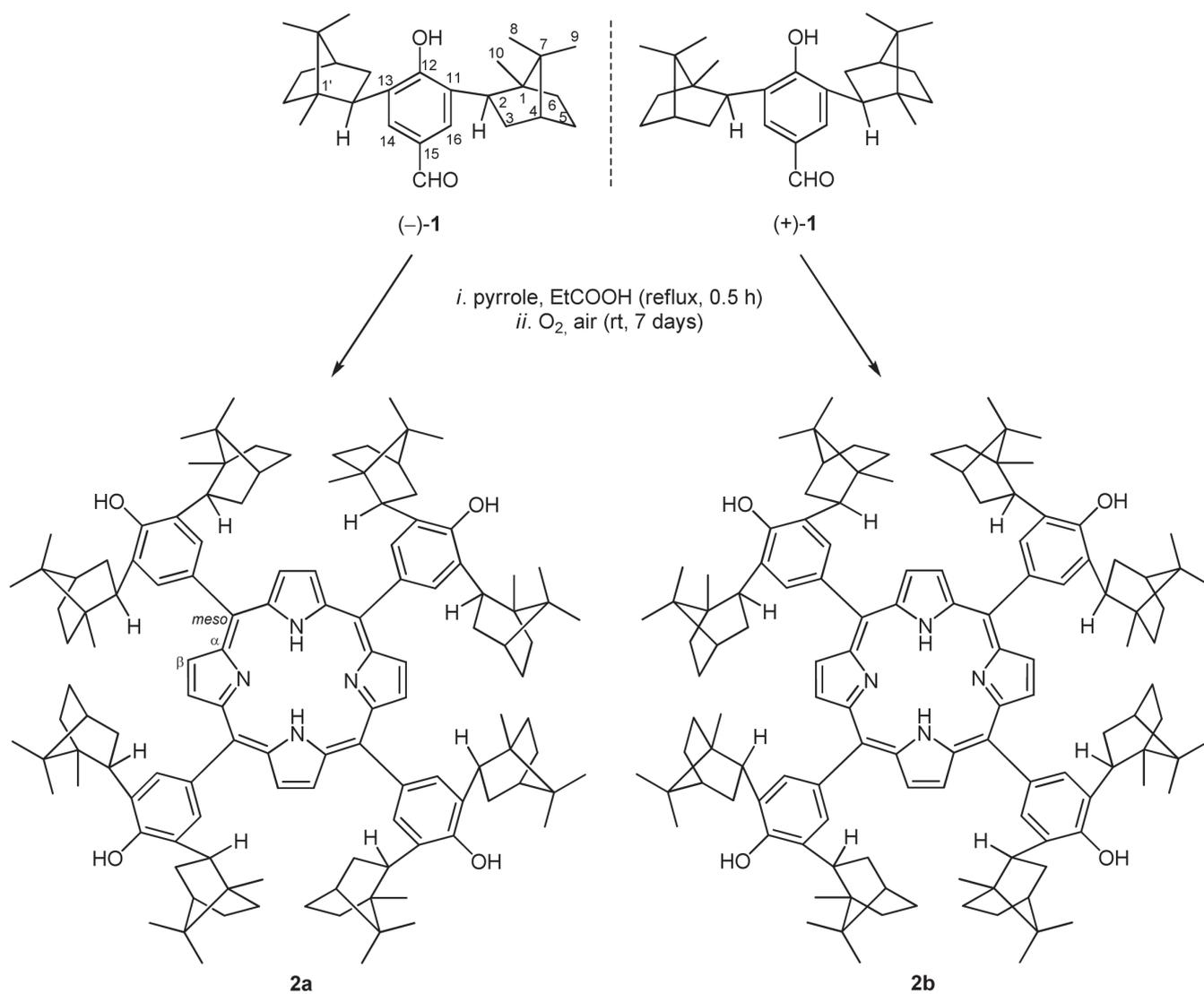


Схема 1.

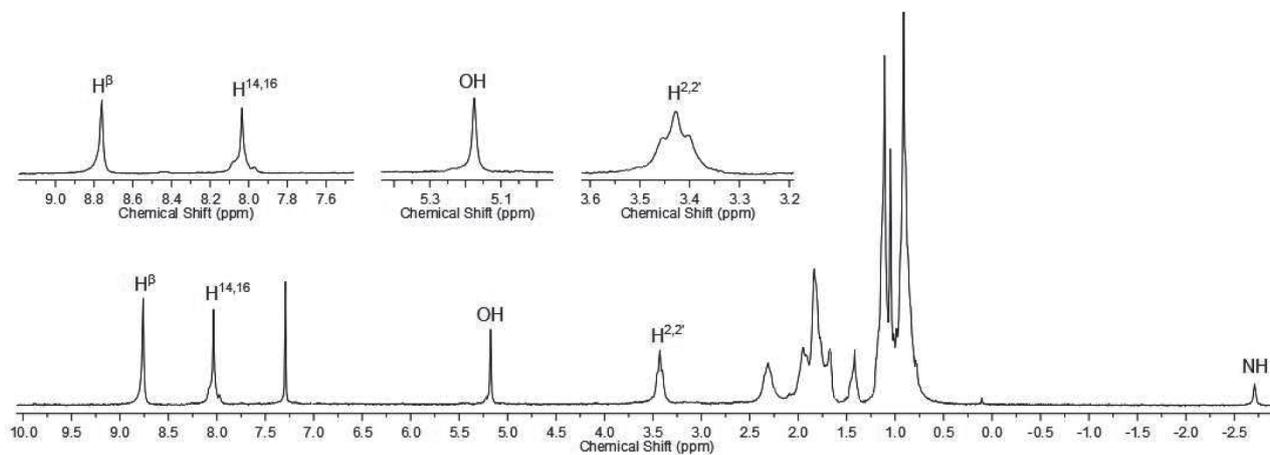


Рисунок 1. Спектр ¹H ЯМР соединения **2b** (CDCl₃, 300 МГц).

тверждено данными ЯМР и электронной спектроскопии, а также масс-спектрометрии MALDI. В масс-спектрах полученных соединений наблюдаются пики, соответствующие протонированным молекулярным ионам, имеющие одинаковые (в пределах ошибки) значения m/z . В спектрах ^1H ЯМР соединений **2a** и **2b** наблюдаются сигналы протонов порфиринового макроцикла (уширенный синглет, соответствующий протонам H^β пиррольных циклов при 8.77 м.д., уширенный синглет, соответствующий протонам внутрициклических групп NH при -2.70 м.д.) и сигналы протонов терпенофенольных заместителей: синглеты, соответствующие протонам $\text{H}^{14,16}$ (8.04 м.д.) и гидроксильных групп (5.18 м.д.), а также мультиплеты протонов терпеновых заместителей в области 3.4–0.8 м.д. (Рисунок 1). Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов порфиринового макроцикла и терпенофенольных заместителей в нем соответствует четырехкратному замещению в макроцикле. Спектры ^1H ЯМР соединений **2a** и **2b** неразличимы.

Образование порфиринового макроцикла было подтверждено также методом UV-VIS спектроскопии: в электронном спектре поглощения полученного соединения наблюдаются полоса Soret и полосы, характерные для тетра-мезо-замещенного порфиринового хромофора. Электронные спектры поглощения полученных порфиринов также идентичны.

Поскольку в отличие от порфирина, синтезированного нами ранее на основе мезо-диастереомера 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида,^[6] терпеновые заместители имеют одинаковую конфигурацию хиральных центров, то образование атропоизомеров для соединений **2a** и **2b** не происходит: в спектрах ^1H ЯМР обоих порфиринов, как и следовало ожидать, не наблюдается «расщеплений» сигналов протонов, обусловленных атропоизомерией (Рисунок 1).

Таким образом, в настоящей работе методом тетрапиррольной конденсации синтезированы новые тетра(мезо-арил)порфирины на основе (+)- и (–)-энантиомеров 4-гидрокси-3,5-диизоборнилбензальдегида.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения Российской академии наук (конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН, проект 13-3-НП-13).

Notes and References

Сноски и список литературы

[§] Тетраakis{3,5-ди(1S,2R,4R)-1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-4-гидроксифенил}порфирин (**2a**) и тетраakis{3,5-ди(1R,2S,4S)-1,7,7-триметил-

бицикло[2.2.1]гепт-2-ил}-4-гидроксифенил}порфирин (**2b**). Альдегид (–)-**1** или (+)-**1** (0.2 г, 0.51 ммоль) растворяли при небольшом нагревании в 8 мл пропионовой кислоты, приливали 0.034 мл (0.51 ммоль) пиррола и полученную смесь прикапывали к 6 мл кипящей пропионовой кислоты. Раствор кипятили с обратным холодильником в течение 0.5 ч и охлаждали. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на воздухе на 7 дней, после чего разбавляли хлороформом (~20 мл). Пропионовую кислоту и другие водорастворимые примеси отмывали водой до нейтральной реакции промывных вод, полученный раствор сушили над безводным Na_2SO_4 , растворитель удаляли при пониженном давлении. Продукт реакции выделяли методом колоночной хроматографии последовательно на Al_2O_3 и SiO_2 (элюент – хлороформ). Получали 0.015 г (6 %) порфирина **2a** или 0.013 г (5 %) порфирина **2b** в виде фиолетовых мелкокристаллических порошков. ЭСП (CH_2Cl_2) λ нм: 652.0, 595.0, 559.0, 521.0, 462.0, 427.0. m/z MALDI: вычислено для $[\text{Mn}]^+$ ($\text{C}_{124}\text{H}_{158}\text{N}_4\text{O}_4$): 1768.236, найдено: 1768.242 (для **2a**), 1768.248 (для **2b**). ^1H ЯМР δ_{H} м.д.: -2.70 (2H, уш с, NH), 0.92 (24H, уш с, $\text{C}^{10,10}\text{H}_2$), 1.06 (24H, с, $\text{C}^{9,9}\text{H}_2$), 1.12 (24H, уш с, $\text{C}^{8,8}\text{H}_2$), 1.40–2.06 (48H, м, $\text{H}^{3,3,4,4}$, $\text{C}^{5,5}\text{H}_2$, $\text{C}^{6,6}\text{H}_2$), 2.24–2.40 (8H, м, $\text{H}^{3,3}$), 3.43 (8H, уш т, $\text{H}^{2,2}$, J = 8.1 Гц), 5.18 (4H, с, OH), 8.04 (8H, с, $\text{H}^{14,16}$), 8.77 (8H, с, H^β).

Электронные спектры записывали на спектрометре Shimadzu UV-1700 в кварцевых кюветках толщиной 10 мм (образец сравнения дихлорметан). ^1H ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance II (рабочая частота 300 МГц) для растворов веществ в CDCl_3 . Масс-спектры MALDI записывали на приборе Bruker Ultraflex TOF/TOF (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Sorbfil. Для колоночной хроматографии использовали окись алюминия 40/200 мкм марки «ч» и силикагель 60/200 мкм (AlfaAesar).

1. Milaeva E.R. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, 50, 573-586.
2. Gerasimova O.G., Shpakovskii D.B., Milaeva E.R., Louloudi M., Hadjiliadis N. *Moscow Univ. Chem. Bull.* **2007**, 62, 264-268.
3. Gerasimova O.G., Milaeva E.R., Shpakovskii D.B., Semeikin A.S., Syrбу S.A. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2007**, 56, 831-834.
4. Milaeva E.R., Gerasimova O.A., Zhang Jingwei, Shpakovsky D.B., Syrбу S.A., Semeykin A.S., Koifman O.I., Kireeva E.G., Shevtsova E.F., Bachurin S.O., Zefirov N.S. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 1348-1358.
5. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenov Yu.T. *Macroheterocycles* **2010**, 3, 140-144.
6. Belykh D.V., Rocheva T.K., Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Kutchin A.V. *Macroheterocycles* **2012**, 5, 121-124.
7. Zhang Jingwei, Tyurin V.Yu., Milaeva E.R. In: *Book of abstracts of the International Youth Scientific School "Chemistry of Porphyrins and Related Compounds"*, Ivanovo, **2012**, 137-138. (in Russ.).
8. Buravlev E.V., Chukicheva I.Yu., Suponitskii K.Yu., Kutchin A.V. *Russ J. Org. Chem.* **2013**, 49, 60-66.

Received 04.04.2013

Accepted 16.05.2013