

А. А. Грибков, В. В. Боровков, Р. П. Евстигнеева, Е. Саката

**СИНТЕЗ ЖЕСТКОСВЯЗАННЫХ ТРИАДНЫХ МОЛЕКУЛ
НА ОСНОВЕ ОКТААЛКИЛПОРФИРИНА, СПОСОБНЫХ
К МНОГОСТУПЕНЧАТОМУ ПЕРЕНОСУ ЭЛЕКТРОНА**

Разработан и осуществлен синтез триадных модельных систем, содержащих октаалкилпорфирин, бензохинон и трихлорбензохинон, с градиентом окислительно-восстановительных потенциалов в молекуле. Хиноновые части зафиксированы по отношению к порфирину при помощи спиро[4,4]нонанового и метиленового спейсеров.

Известно, что высокоэффективное фотоиндуцируемое разделение зарядов на большие расстояния в фотосинтетическом реакционном центре достигается за счет многоступенчатого переноса электрона через целый ряд донорных и акцепторных фрагментов при наличии градиента редокс-потенциалов этих фрагментов [1]. Те же принципы используются в триадных и тетрадных фотосинтетических моделях, позволяя достичь долгоживущее состояние с разделенными зарядами с высоким квантовым выходом [1—5], т. е. использование многоступенчатого переноса электрона позволяет повысить эффективность и скорость переноса электрона в модельных соединениях. Впервые это было показано на примере триады, содержащей этиопорфирин II, бензохинон и трихлорбензохинон, ковалентно связанные между собой двумя полиметиленовыми цепочками [6, 7]. Однако наличие гибких полиметиленовых мостиков может приводить к конформациям, в которых прямой и обратный перенос электрона может происходить через пространство от порфирина на вторичный акцептор электрона.

Для более детального изучения процесса разделения зарядов мы оставили свой выбор на триадных молекулах Ia, б, в которых первичный акцептор зафиксирован по отношению к порфирину жестким спиро[4,4]нонановым спейсером, а вторичный акцептор — метиленовым мостиком, который обеспечивает практически неизменное удаление от других частей системы. Расстояние между центрами порфирина и первичного акцептора составляет 12,6 Å, а вторичный акцептор удален от порфирина на 16,6...17,4 Å, в то время как расстояние между центрами хинонов составляет 5,0 Å (расстояния определены при помощи программы «Chem 3D Plus 3,0»). Спиробиндановый спейсер успешно использовался в работах [8, 9], поэтому интересно было выяснить влияние вторичного акцептора на процессы переноса электрона при наличии идентичного спейсера. Трихлорбензохинон в качестве вторичного акцептора был необходим для обеспечения градиента окислительно-восстановительных потенциалов, чтобы обеспечить эффективный многоступенчатый перенос электрона в триадных системах Ia, б.

Для создания триадной молекулы Ia была выбрана катализируемая кислотой циклизация дигидробромида 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилабиладина-а,с (II) с ароматическим альдегидом III.

Для синтеза альдегида III вначале необходимо было синтезировать бромпроизводное VIII [10] исходя из *n*-толухинона (IV). Хлорирование исходного хинона IV в ледяной уксусной кислоте давало трихлорхинон V. Восстановление соединения V до гидрохинона VI и обработка диметилсульфатом приводили к соединению VII. Бромирование бромсукцинимидом позволило получить бромпроизводное VIII с количественным выходом.

Схема 1

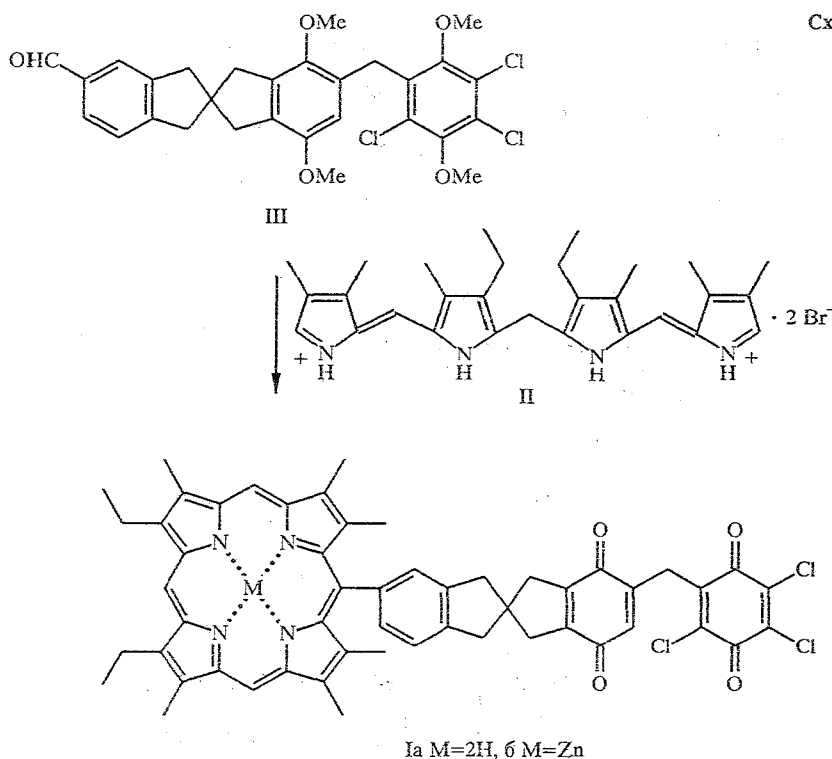
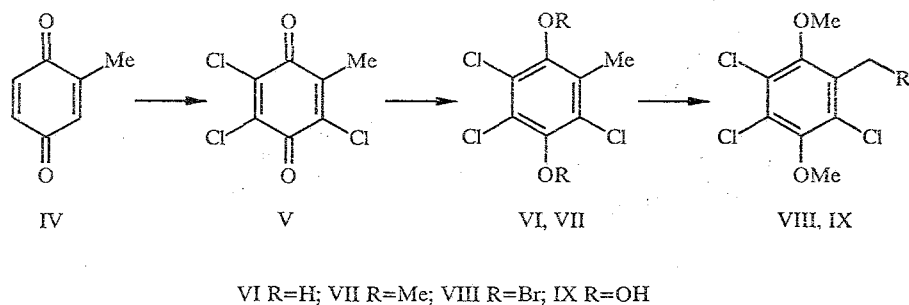


Схема 2



Далее, алкилирование по Фриделю—Крафтсу соединения X бромпроизводным VIII в присутствии кислоты Льюиса (AlCl_3) давало соединение XI. К сожалению, в процессе реакции происходило частичное удаление метильных защитных групп, что вызывало необходимость повторной обработки диметилсульфатом и приводило к некоторому снижению общего выхода.

Обработка соединения XI бромсукцинимидом приводила к соединению XII только с 24% выходом из-за образования моно- и трибромпроизводных вследствие нежелательного бромирования метиленового мостика. Затем проводили конденсацию дибромпроизводного XII с 6-броминданоном (XVI). Броминданон XVI получали из 4-бромбензилбромида XIII и малонового эфира с последующей циклизацией по Фриделю—Крафтсу соответствующего хлорангидрида кислоты XV в присутствии кислоты Льюиса [11].

Конденсация соединений XII и XVI в присутствии гидрида натрия давала спироциклический кетон XVII. Низкие выходы на последних стадиях, а также неудовлетворительные результаты удаления карбонильной группы в кетоне XVII заставили нас выбрать другой путь синтеза.

Синтез 3,4,6-трихлор-2,5-диметоксибензилового спирта (IX)

Реагент	Растворитель	Условия	Степень превращения, %	Выход, %
Na ₂ CO ₃	H ₂ O	100 °C/53 ч	10...20	75
KO ₂	ДМСО—ДМФА	0 °C/1 ч	80	55
AcOK/КОН	EtOH	78 °C/20 ч	100	54

удаления защитных групп, как в случае соединения XI, что позволило получить инданон XXI. Главное требование при проведении этой реакции состояло в необходимости поддержания определенного температурного режима (57...60 °C). При увеличении температуры вследствие экзотермичности реакции происходит крайне нежелательная полимеризация исходного вещества.

Попытки осуществить алкилирование по Фриделю—Крафтсу полученного инданона XXI бромпроизводным VIII оказались неудачными, поэтому из соединения VIII было получено гидроксипроизводное IX тремя различными способами (табл. 1). Несмотря на то, что выходы соединения IX при использовании Na₂CO₃ и пероксида калия [14] выше, чем при использовании системы AcOK—КОН [15], степень превращения была гораздо ниже, что не позволяло получить достаточные количества соединения IX за один цикл.

Замена брома на гидроксил приводила к появлению в спектре ПМР соединения IX сигнала протона гидроксильной группы в виде триплета с $J = 6,6$ Гц, изменению сигнала протонов метиленовой группы (дублет, $J = 6,6$ Гц) и сдвигу его в слабое поле на 0,18 м. д. (табл. 2).

Таблица 2

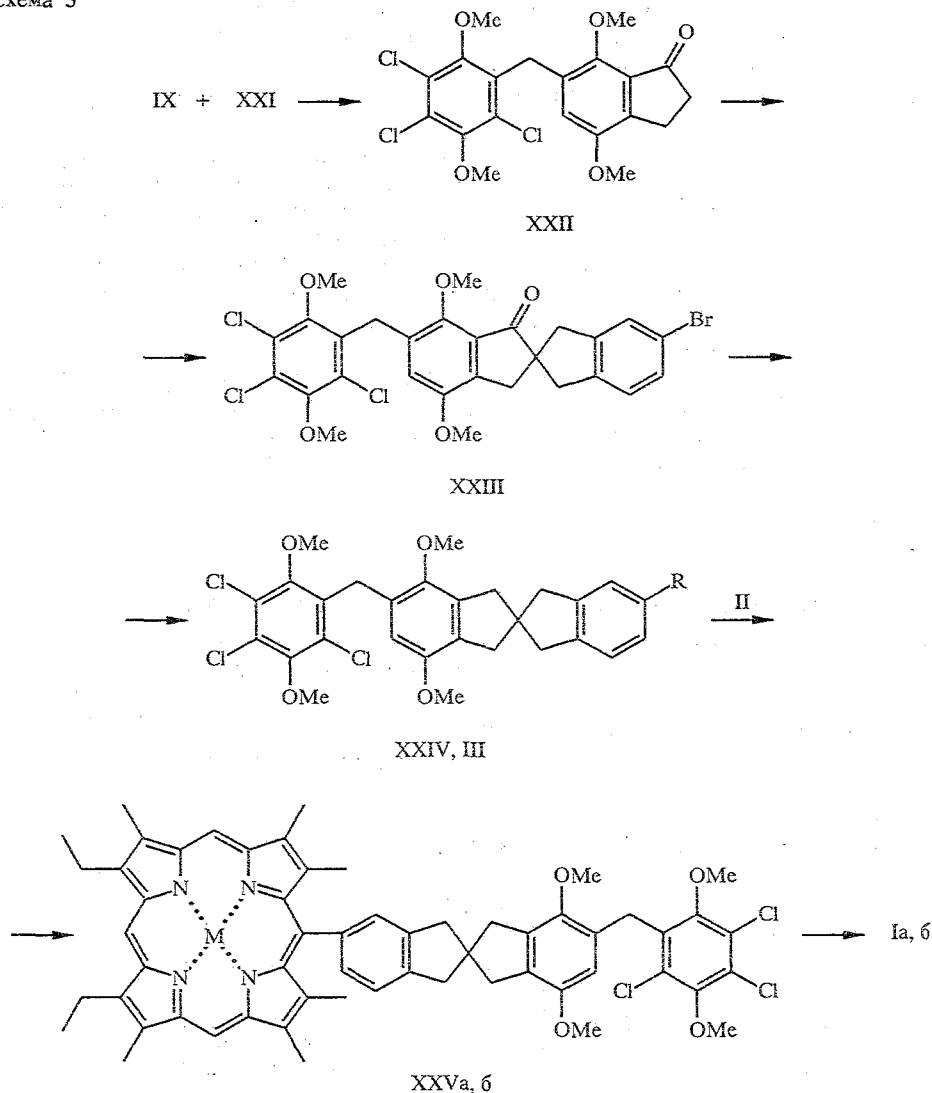
Параметры спектров ПМР соединений III, VIII, IX, XXI—XXIV

Соединение	Химический сдвиг (CDCl ₃), δ. м. д. (КССВ, J. Гц)					
	СН аром. (1H)	СН ₂ алкил. (2H)	ОСН ₃ (3H, с)	СН ₂ спиро.	СН ₂ ОН (1H, т)	СНО (1H, с)
VIII	—	4,66 (с)	4,01, 3,90	—	—	—
IX	—	4,84 (д, $J = 6,6$)	3,92, 3,89	—	2,17 ($J = 6,6$)	—
XXI	7,0, 6,7 (д, $J = 6,6$)	—	3,90, 3,89	3,10...2,82, 2,74...2,55 (2H, м)	—	—
XXII	6,49 (с)	4,24 (с)	3,95, 3,89, 3,71, 3,68	2,96...2,64 (4H, м)	—	—
XXIII	7,33 (с), 7,27, 7,05 (д, $J = 7,92$), 6,52 (с)	4,25 (с)	3,98, 3,89, 3,74, 3,65	3,45, 3,39 (1H, д, $J = 15,5$), 2,99 (с, 2H), 2,80, 2,78 (1H, д, $J = 15,5$)	—	—
XXIV	7,31 (с), 7,27, 7,04 (д, $J = 7,92$), 6,10 (с)	4,20 (с)	3,89, 3,74, 3,68, 3,60	3,01, 2,96, 2,91, 2,88 (2H, с)	—	—
III	7,71 (с), 7,35, 7,18 (д, $J = 7,92$), 6,12 (с)	4,20 (с)	3,89, 3,76, 3,69, 3,60	3,04 (4H, с), 2,98, 2,90 (2H, с)	—	9,90

Следующим шагом в синтезе триады Ia была конденсация производных IX и XXI в ПФК с образованием соединения XXII. В спектре ПМР соединения XXII присутствовали сигналы соответствующих протонов, а сигнал протонов метиленового мостика сдвигался в сильное поле на 0,6 м. д. (табл. 2).

Спироцикл XXIII синтезировали конденсацией соединения XXII с 3,4-бис(бромметил)бромбензолом при кипячении в безводном ТГФ в присутствии гидрида натрия. В спектре ПМР полученного соединения сигналы протонов спироцикла разрешаются в виде дублетов с $J = 15,5$ Гц, за исключением сигнала протонов метиленовой группы инданового цикла, который проявляется в виде синглета.

Схема 5



XXIV R=Br; III R=CHO; XXVa M=2H, б M=Zn

Восстановительное удаление кетогруппы в кетоне XXIII триэтилсиланом в трифторуксусной кислоте в течение 23 ч приводит к соединению XXIV. В ИК спектре восстановленного соединения XXIV отсутствовала полоса поглощения при 1720 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбонильной группы.

Синтез 4,5-диэтил-1,2,3,6,7,8-гексаметилбиладиена-а,с

Соединение	Реагент	Растворитель	Условия	Выход, %	$T_{пл}$ ($T_{пл}$ [лит.]) °С
Бензилацетацетат*	Бензиловый спирт, этилацетацетат	—	160...170 °С/45 мин	83	142...144/11 мм рт. ст. (162...167/15 мм рт.ст, [16])
2-Бензилоксикарбонил-4-ацетил-3,5-диметилпиррол	1. NaNO ₂ 2. асас, Zn	АсОН (лед.)	1. 0 °С/3 ч, 20 °С 12 ч 2. Кипячение/3 ч	51	133...135 (135, [17])
2-Бензилоксикарбонил-4-этил-3,5-диметилпиррол	NaNH ₄ /Et ₂ O·BF ₃	ТГФ (безв.)	20 °С/3 ч	89	103...105 (104...105, [18])
2-Бензилоксикарбонил-3-метил-4-этил- 5-ацетоксиметилпиррол	Pb(OAc) ₄	АсОН (лед.)	20 °С/2,5 ч	85	122...124 (122, [20])
5,5'-Бис(бензилоксикарбонил-4,4'-диметил- 3,3'-диэтил-2,2'-дипирролилметан	—	АсОН (80%)	90 °С/1 ч	78	127...128 (126...127, [20])
5,5'-Дикарбокси-4,4'-диметил- 3,3'-диэтил-2,2'-дипирролилметан	H ₂ /10% Pd/C	ТГФ (безв.)	20 °С/24 ч	100	166 (170, [19])
5,5'-Диформил-4,4'-диметил-3,3'-диэтил- 2,2'-дипирролилметан	1. — 2. PhCOCl 3. Na ₂ CO ₃	1. ДМФА 2. ДМФА 3. EtOH/H ₂ O (1 : 1)	1. Кипячение/2 ч 2. 20 °С/1 ч 3. 70 °С/2 ч	62	203...204 219...222, [21])
Дигидробромид 8,12-диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаме- тилбиладиен-а,с	3,4-Диметилпиррол/ 47% HBr	MeOH	1. 80 °С/8 мин 2. 20 °С/2 ч	95	—

* В таблице приведена температура кипения при пониженном давлении.

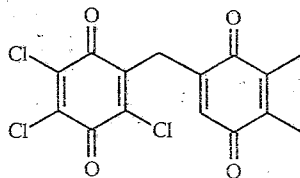
Замена брома на формил (получение альдегида III) достигалась обработкой XXIV *n*-бутиллитием и ДМФА в безводном ТГФ при -78°C . В спектре ПМР соединения III сигнал протона альдегида проявляется при 9,9 м. д. (табл. 2).

Для создания порфиринового макроцикла был синтезирован биладисен-*a,c* II, исходя из этилацетоацетата по ранее описанным методикам [16—23]; все условия реакции и характеристики пирролов сведены в табл. 3.

Конденсация альдегида III и биладисена-*a,c* II кипячением в метаноле в присутствии каталитических количеств HBr в течение 24 ч даст порфирин XXVa. Деметилирование порфирина XXVa трибромидом бора с последующим окислением диоксидом свинца приводит к триаде Ia. Цинк в порфириновое ядро вводили при обработке ацетатом цинка соединений XXVa, Ia в хлористом метиле с количественным выходом.

Электронные спектры производных порфиринов Ia,б, XXVa,б показали отсутствие взаимодействия между частями системы в основном состоянии [1—9].

Значения окислительно-восстановительных потенциалов триметилбензохинона, трихлортолухинона и дихинона XXVI, измеренные в виде полярографических потенциалов полуволн ($E_{1/2}$) в ацетонитриле и характеризующие электроакцепторную активность хинонов, показали, что в соединении XXVI отсутствуют взаимодействия между частями молекулы. Эти данные указывают также на то, что в триадах Ia,б существует градиент окислительно-восстановительных потенциалов, необходимый для многоступенчатого фотоиндуцируемого переноса электрона. Соответствующие значения $E_{1/2}$ составляют $-0,73$, $-0,13$ В для триметилбензохинона, трихлортолухинона и $-0,75$, $-0,20$ В для дихинона XXVI.



XXVI

При изучении спектров флуоресценции соединений Ia,б было обнаружено сильное тушение флуоресценции порфирина, связанное с фотоиндуцируемым внутримолекулярным переносом электрона от порфирина на хинон [1—9]. Относительный квантовый выход флуоресценции порфирина в Ia,б составил 12 и 0,8% соответственно.

Все эти данные позволяют сделать заключение о возможности существования фотоиндуцируемого многоступенчатого переноса электрона в синтезированных триадах Ia,б, и дальнейшего их исследования в качестве фотосинтетических модельных систем при помощи времяразрешенной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсации проводили в безводных растворителях. Очистку веществ проводили колоночной хроматографией на силикагеле Wakogel C-200 (100...200 меш), Kieselgel 60F (230...400 меш). Препаративную ТСХ проводили на стеклянных пластинках (20 × 20 см) с Kieselgel 60F (Merck, толщина слоя 2 мм и 0,2 мм) и Whatman (толщина слоя 1 мм). Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ в системах: Kieselgel 60F (Merck), хлороформ—метанол, 20 : 1 (1), хлороформ—метанол, 40 : 1 (2), хлороформ—метанол, 100 : 1 (3), хлороформ (4), хлороформ—гексан, 2 : 1 (5), хлороформ—гексан, 1 : 2 (6).

Электронные спектры и спектры флуоресценции порфирин-хиноновых соединений измеряли на спектрофотометре Hitachi-150 и спектрофлуориметре Hitachi-850 соответственно. ИК спектры полученных соединений измеряли на Shimadzu IR-435. Спектры ПМР регистрировали в CDCl₃ на приборе JEOL JNM EX-270, ПМР спектры порфиринов — на Bruker AM-360 с TMS в качестве внутреннего стандарта.

Масс-спектры соединений получали на масс-спектрометре ESCO EMD-59 с ионизацией электронным ударом, масс-спектры порфиринов — на масс-спектрометре JEOL DX-300 бомбардировкой ускоренными атомами (атомы Ag как первичный источник ионов с энергией 6 эВ, ускоряющее напряжение 10 кВ, матрица — 3-нитробензиловый спирт). Редокс-потенциалы хинонов измеряли в ацетонитриле относительно хлорсеребряного электрода, с Bu_4NClO_4 в качестве вспомогательного электролита.

2,4,5-Трихлор-3,6-толухинон (V). Раствор 25 г *n*-толухинона (0,2 моль) и 10,3 г I_2 (0,08 моль) в 260 мл ледяной уксусной кислоты греют при 100 °С и барботировании сухим Cl_2 в течение 5 ч. После охлаждения реакционной массы до 20 °С добавляют 300 мл насыщенного водного раствора KBrO_3 при интенсивном перемешивании и полученную смесь отфильтровывают. Фильтрат экстрагируют хлороформом (4 × 700 мл), хлороформный экстракт промывают насыщенными водными растворами NaHCO_3 (3 × 1,5 л), NaCl (1 × 2 л), водой (2 × 1 л) и сушат над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовывают из хлороформа. Выход 39,4 г (86%). R_f 0,6 (5). $T_{\text{пл}}$ 233...236 °С. По данным работы [10], $T_{\text{пл}}$ 234...235 °С. Масс-спектр, m/z : 224 (M^+).

2,4,5-Трихлор-3,6-дигидрокситолуол (VI). К раствору 35 г (0,2 моль) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в 300 мл смеси хлороформ—вода, 1 : 1, при перемешивании добавляют по каплям раствор 10 г (45 ммоль) соединения V в 200 мл хлороформа при 20 °С и оставляют (перемешивая) на ночь. Реакционную массу разбавляют 1 л воды и экстрагируют хлороформом (5 × 400 мл), промывают водой (2 × 1,5 л), насыщенным водным раствором NaCl (2 л), сушат над безводным Na_2SO_4 и растворитель удаляют в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 8,9 г (88%). R_f 0,46 (4). $T_{\text{пл}}$ 198...200 °С. По данным работы [10], $T_{\text{пл}}$ 198 °С. Масс-спектр, m/z : 226 (M^+).

2,4,5-Трихлор-3,6-диметокситолуол (VII). К раствору 8,9 г (39 ммоль) соединения VI в 140 мл ТГФ при перемешивании медленно добавляют 50 мл водного раствора 17,4 г КОН, через 5 мин — 13,3 мл Me_2SO_4 (0,14 моль). Реакционную массу кипятят с обратным холодильником в течение 12 ч. После охлаждения отфильтровывают от неорганических примесей и выливают в 200 мл воды, экстрагируют хлороформом (3 × 200 мл), промывают водой (500 мл), насыщенным водным раствором NaCl (500 мл) и сушат над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовывают из смеси бензол—гексан. Выход 9,1 г (92%). R_f 0,74 (5). $T_{\text{пл}}$ 136...138 °С. По данным работы [10], $T_{\text{пл}}$ 134...135 °С. Масс-спектр, m/z : 254 (M^+).

2,4,5-Трихлор-3,6-диметоксibenзилбромид (VIII). В реакционную колбу помещают 9 г (35 ммоль) соединения VII, 6,3 г (35 ммоль) *N*-бромсукцинимид, 150 мл сухого CCl_4 и каталитические количества перекиси бензоила. Реакционную массу кипятят с обратным холодильником при облучении вольфрамовой лампой в течение 1 ч. После охлаждения выливают в 300 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 150 мл), промывают 10% водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (300 мл), насыщенным водным раствором NaCl (300 мл) и сушат над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме получают соединение IV как бесцветное масло. Выход 11,7 г (количественный). R_f 0,52 (6). Масс-спектр, m/z : 333 (M^+).

2,4,5-Трихлор-3,6-диметоксibenзиловый спирт (IX). А) К 11,9 г (35 ммоль) соединения VIII добавляют 50 г Na_2CO_3 , 180 мл воды и кипятят с обратным холодильником в течение 53 ч. Реакционную смесь разбавляют водой и экстрагируют хлороформом (3 × 200 мл), промывают 600 мл 2% HCl , насыщенным водным раствором NaCl (600 мл) и сушат над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме остаток очищают с помощью колоночной хроматографии (хлороформ—гексан, 1 : 1). Выход 1,1 г (75%, считая на прореагировавшее соединение VIII).

Б) Раствор 11 г (33 ммоль) соединения VIII в 100 мл смеси ДМФА—ДМСО, 1 : 1, добавляют по каплям к раствору 9,4 г (132 ммоль) KO_2 и 17,4 г (66 ммоль) 18-краун-6 в 200 мл смеси ДМФА—ДМСО, 1 : 1, при 0 °С при перемешивании. После перемешивания в течение 1 ч при 0 °С к реакционной массе добавляют ледяную воду и отфильтровывают. Фильтрат экстрагируют хлороформом (3 × 250 мл), промывают насыщенным водным раствором NaCl (300 мл), водой (6 × 300 мл) и сушат над безводным Na_2SO_4 . После удаления растворителя в вакууме остаток и отфильтрованный осадок очищают с помощью колоночной хроматографии (хлороформ). Выход 4,9 г (55%, считая на прореагировавшее соединение VIII).

В) Раствор 5,66 г (17 ммоль) соединения VIII и 1,96 г (20 ммоль) ацетата калия в 100 мл 95% этанола кипятят с обратным холодильником в течение 15 ч. После охлаждения реакционную массу отфильтровывают от соли, к фильтрату добавляют 5,5 г КОН и раствор кипятят с обратным холодильником в течение 8 ч. Затем реакционную массу нейтрализуют 600 мл 5% HCl и отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают водой и перекристаллизовывают из хлороформа—гексана. Выход 2,45 г (54%). R_f 0,53 (1). $T_{\text{пл}}$ 130...132 °С. Масс-спектр, m/z : 270 (M^+).

1-(2,4,5-Трихлор-3,6-диметоксibenзил)-2,5-диметокси-3,4-диметилбензол (XI). К раствору 3 г (9 ммоль) соединения VIII и 2,24 г (13,5 ммоль) X в 40 мл CS_2 добавляют 1,8 г (13,5 ммоль)

AlCl₃ и кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч. После удаления растворителя в вакууме остаток растворяют в 200 мл хлороформа, промывают водой (2 × 200 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. Растворитель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 100 мл 95% EtOH и добавляют 10 мл 3 н. раствора NaOH. После охлаждения до 20 °С добавляют 2,8 мл (11,8 ммоль) Me₂SO₄ и кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч. Затем добавляют 10 мл 3 н. раствора NaOH и перемешивают при 20 °С в течение 12 ч. Реакционную массу выливают в 200 мл воды и отфильтровывают. Фильтрат экстрагируют эфиром (2 × 200 мл) и промывают водой (2 × 300 мл). После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,78 г (47%). *R_f* 0,58 (4). Масс-спектр, *m/z*: 418 (M⁺). ¹H-ЯМР спектр (CDCl₃, δ, м. д.): 6,06 (1H, с, СН_{аром}); 4,23 (2H, с, СН₂); 3,89, 3,76, 3,65, 3,58 (3H, все с, ОСН₃); 2,23, 2,10 (3H, все с, СН₃).

1-(2,4,5-Трихлор-3,6-диметоксибензил)-3,4-бис(бромметил)-2,5-диметоксибензол (XII). Смесь 1 г (2,4 ммоль) соединения XI, 0,85 г (4,8 ммоль) N-бромсукцинимид, 25 мл сухого CCl₄ и каталитические количества перекиси бензоила кипятят с обратным холодильником при облучении вольфрамовой лампой в течение 20 мин. После охлаждения выливают в 100 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл), промывают 10% водным раствором Na₂S₂O₃ (100 мл), насыщенным водным раствором NaCl (100 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают при помощи колоночной хроматографии (хлороформ—гексан). Выход 0,31 г (24%). *R_f* 0,75 (4). Масс-спектр, *m/z*: 576 (M⁺). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м. д.): 6,26 (1H, с, СН_{аром}); 4,77, 4,73 (2H, все с, СН₂—Br); 4,23 (2H, с, СН₂); 3,96, 3,89 (3H, все с, ОСН₃); 3,66 (6H, с, ОСН₃).

1-Бром-4-(2,2'-диэтоксикарбонил)этилбензол (XIV). Был получен по методике [11] из 25 г (0,1 моль) 4-бромбензилбромида XIII и 51,2 г (0,32 моль) диэтилового эфира малоновой кислоты. Выход 20 г (61%). *T_{кип}* 188 °С/11 мм рт. ст. По данным работы [11], *T_{кип}* 176 °С/4 мм рт. ст.

3-(4-бромфенил)пропионовая кислота (XV). Гидролиз и декарбоксилирование соединения XIV проводили по методике [11] исходя из 20 г (60 ммоль). Выход 11,1 г (81%). *T_{пл}* 133...136 °С. По данным работы [11], *T_{пл}* 132...135 °С.

6-Броминданон (XVI). Циклизацию по Фриделю—Крафтсу осуществляли по методике [11] из 4 г (17 ммоль) соединения XV. Выход 2,9 г (81%). *T_{пл}* 108...110 °С. По данным работы [11], *T_{пл}* 109...110 °С. Масс-спектр, *m/z*: 211 (M⁺).

6'-Бром-4,7-диметокси-6-(2,4,5-трихлор-3,6-диметоксибензил)-2,2'-спиробиндан-1'-он (XVII). К раствору 0,28 г (0,5 ммоль) соединения XII и 0,1 г (0,5 ммоль) XVI в 25 мл безводного ТГФ добавляют 0,03 г (0,75 ммоль) 60% NaH и кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч, затем добавляют еще раз 0,03 г NaH и продолжают кипячение в течение 4 ч. После охлаждения к реакционной массе добавляют ледяную воду (50 мл) и экстрагируют хлороформом (2 × 75 мл), промывают насыщенным водным раствором NaCl (100 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают препаративной ТСХ (хлороформ—гексан). Выход 0,05 г (16%). *R_f* 0,50 (4). Масс-спектр, *m/z*: 625 (M⁺). ИК спектр (вазелиновое масло, KBr), ν , см⁻¹: 1710 (C=O), 1600, 1496 (C=C аром). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м. д.): 7,58...7,30 (2H, м, СН_{аром}); 7,20 (1H, м, СН_{аром}); 6,24 (1H, с, СН_{аром}); 4,24 (2H, с, СН₂); 3,92 (3H, с, ОСН₃); 3,89 (6H, с, ОСН₃); 3,87 (3H, с, ОСН₃); 3,70...3,45 (6H, с, спиро-СН₂).

2,5-Диметоксиричная кислота (XIX). Раствор 25 г (0,15 моль) 2,5-диметоксибензальдегида, 21 г (0,2 моль) малоновой кислоты и 3 мл пилеридина в 60 мл пиридина нагревают при 110 °С в течение 4 ч. После охлаждения реакционную массу выливают в смесь 250 мл концентрированной соляной кислоты и 250 г льда. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 29,8 г (79,5%). *R_f* 0,76 (1). *T_{пл}* 151...152 °С. По данным работы [12], *T_{пл}* 153...154 °С.

3-(2,5-Диметоксифенил)пропионовая кислота (XX). К раствору 8,4 г (42 ммоль) соединения XIX в 200 мл безводного ТГФ добавляют 1,3 г 5% Pd/C и перемешивают в течение 24 ч в атмосфере водорода. Суспензию фильтруют через Hyflo Super Gel и растворитель удаляют в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из бензола—гексана. Выход 8,5 г (100%). *R_f* 0,3 (1). *T_{пл}* 63...63,5 °С. По данным работы [12], *T_{пл}* 65...66 °С.

4,7-Диметоксинданон (XXI). Смесь 8 г (38 ммоль) соединения XX и 80 г полифосфорной кислоты перемешивают при 57...60 °С в течение 30 мин. После охлаждения добавляют по каплям 100 мл воды, поддерживая температуру реакционной массы не более 60 °С. После этого реакционную массу выливают в 300 мл воды и экстрагируют хлороформом (3 × 150 мл), промывают насыщенным водным раствором NaHCO₃ (300 мл), NaCl (300 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают колоночной хроматографией (хлороформ). Выход 4,6 г (63%). *R_f* 0,51 (1). *T_{пл}* 125...126 °С. По данным работы [12], *T_{пл}* 124,5...125 °С.

4,7-Диметокси-6-(2,4,5-трихлор-3,6-диметоксибензил)инданон (XXII). Смесь соединений IX 0,05 г (0,18 ммоль), XXI 0,07 г (0,37 ммоль) и 10 г ПФК перемешивают при 60 °С в течение

45 мин. После охлаждения добавляют по каплям 30 мл воды, поддерживая температуру реакционной массы не более 60 °С. Реакционную массу разбавляют водой и экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл), промывают насыщенным водным раствором NaHCO₃ (200 мл), NaCl (200 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают препаративной ТСХ (хлороформ). Выход 0,07 г (85%). R_f 0,4 (3). Масс-спектр, m/z: 444 (M⁺). ИК спектр (в в. м., KBr), ν, см⁻¹: 1718 (C=O), 1598, 1502 (C=C_{аром}).

6'-Бром-4,7-диметокси-6-(2,4,5-трихлор-3,6-диметоксибензил)-2,2'-спиробиндан-1-он (XXIII). К раствору 0,75 г (1,7 ммоль) соединения XXII и 0,58 г (1,7 ммоль) 3,4-бис(бромметил)бромбензола в 70 мл безводного ТГФ добавляют 0,1 г (2,5 ммоль) 60% NaI и кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч, затем добавляют еще раз 0,1 г NaI и продолжают кипячение в течение 12 ч. После охлаждения к реакционной массе добавляют ледяную воду (100 мл) и экстрагируют хлороформом (3 × 50 мл), промывают насыщенным водным раствором NaCl (200 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают препаративной ТСХ (хлороформ—гексан). Выход 0,54 г (72%). R_f 0,42 (4). Масс-спектр, m/z: 625 (M⁺). ИК спектр (в в. м., KBr), ν, см⁻¹: 1720 (C=O), 1596, 1494 (C=C_{аром}).

6'-Бром-4,7-диметокси-6-(2,4,5-трихлор-3,6-диметоксибензил)-2,2'-спиробиндан (XXIV). К раствору 0,67 г (1,07 ммоль) соединения XXIII в 30 мл трифторуксусной кислоты добавляют 0,31 г (2,7 ммоль) триэтилсилана и перемешивают при комнатной температуре в течение 23 ч. После удаления трифторуксусной кислоты при пониженном давлении остаток растворяют в 100 мл хлороформа и промывают насыщенным водным раствором NaHCO₃ (2 × 100 мл), NaCl (200 мл), сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают препаративной ТСХ (хлороформ—гексан). Выход 0,61 г (94%). R_f 0,53 (5). Масс-спектр, m/z: 611 (M⁺). ИК спектр (в в. м., KBr), ν, см⁻¹: 1598, 1502 (C=C_{аром}).

6'-Формил-4,7-диметокси-6-(2,4,5-трихлор-3,6-диметоксибензил)-2,2'-спиробиндан (II). Раствор 1,15 г (1,9 ммоль) соединения XXIV в 70 мл безводного ТГФ охлаждают до -78 °С и добавляют 2,4 мл (3,8 ммоль) *n*-бутиллития при перемешивании в атмосфере азота. Спустя 5 мин добавляют 1,6 мл (21 ммоль) свежеперегнанного ДМФА и перемешивают при -78 °С в течение 1 ч. После того как температура реакционной массы достигла 20 °С, добавляют 50 мл насыщенного водного раствора NH₄Cl, экстрагируют хлороформом (3 × 100 мл), промывают насыщенным водным раствором NaCl (2 × 200 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле (хлороформ—гексан). Выход 0,6 г (65%). R_f 0,31 (4). Масс-спектр, m/z: 560 (M⁺).

5-[4,7-диметокси-6-(2,4,5-трихлор-3,6-диметоксибензил)-2,2'-спиробиндан-6'-ил]-13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-гексаметилпорфирин (XXVa). К раствору 48 мг (0,09 ммоль) соединения III и 58 мг (0,1 ммоль) биладина-*a*, с II в 40 мл сухого метанола добавляют 2 капли 30% HBr в AcOH и кипятят с обратным холодильником в течение 24 ч. После охлаждения реакционную массу выливают в 200 мл воды, экстрагируют хлористым метиленом (3 × 100 мл), промывают насыщенным водным раствором NaHCO₃ (2 × 200 мл), водой (4 × 200 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают препаративной ТСХ (CH₂Cl₂). Выход 7 мг (8%). R_f 0,64 (2). Масс-спектр, m/z: 983 [M+3H]⁺. Электронный спектр (ацетон), λ_{max}, нм (lg ε): 623,0 (3,66), 570 (3,90), 530 (3,92), 498,9 (4,23), 398 (5,23). Спектр ПМР (CDCl₃, δ, м. д.): 10,15, 10,14, 9,93 (1H, все с, мезо-H); 7,85...7,81 (2H, м, CH_{аром}); 7,53 (1H, д, J = 7,3 Гц, CH_{аром}); 6,18 (1H, с, CH_{аром}); 4,26 (2H, с, CH₂); 4,07 (4H, кв, J = 7,63 Гц, CH₂CH₃); 3,91, 3,87, 3,72, 3,69 (3H, все с, OCH₃); 3,64 (6H, с, CH₃ порф); 3,54, 3,53 (3H, все с, CH₃ порф); 3,34 (2H, с, спиро-CH₂); 3,28, 3,27 (1H, с, спиро-CH₂); 3,23 (2H, с, спиро-CH₂); 3,13, 3,11 (1H, с, спиро-CH₂); 2,52 (6H, с, 3-, 7-CH₃ порф); 1,83 (6H, т, J = 7,63 Гц, CH₂CH₃); -3,19 (2H, ушир. с, NH порф).

5-[6-(2,4,5-трихлор-1,4-циклогексадиен-3,6-дион-1-ил)метил-2,2'-спиробиндан-4,7-дион-6'-ил]-13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-гексаметилпорфирин (Ia). К раствору 34 мг (0,04 ммоль) порфирина XXV в 20 мл сухого CH₂Cl₂ добавляют раствор 0,7 мл (7,5 ммоль) ВВг в 5 мл сухого CH₂Cl₂ при 0 °С и перемешивают в течение 21 ч при 20 °С. Реакционную массу выливают в 100 мл воды и экстрагируют хлористым метиленом (3 × 50 мл), промывают насыщенным водным раствором NaHCO₃ (2 × 200 мл), NaCl (200 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме, остаток растворяют в 20 мл CH₂Cl₂ и добавляют 0,45 г (1,9 ммоль) диоксида свинца при перемешивании. После удаления растворителя в течение 19 ч при 20 °С реакционную массу отфильтровывают. После удаления растворителя остаток очищают препаративной ТСХ (CH₂Cl₂). Выход 7 мг г (22%). R_f 0,41 (2). Масс-спектр, m/z: 921 [M+H]⁺. Электронный спектр (ацетон), λ_{max}: 623,0, 570,1, 531, 499, 397,6 нм. Спектр ПМР (CDCl₃): 10,12 (2H, с, мезо-H); 9,91 (1H, с, мезо-H); 7,78 (1H, д, J = 7,3 Гц, CH_{аром}); 7,67 (1H, с, CH_{аром}); 7,43 (1H, д, J = 7,3 Гц, CH_{аром}); 6,13 (1H, с, CH_{аром}); 4,05 (2H, с, CH₂); 4,04 (4H, кв, J = 7,63 Гц, CH₂CH₃); 3,61 (6H, с, CH₃ порф);

3,51, 3,50 (3H, все с, CH₃ порф); 3,21...2,86 (8H, м, *спиро*-CH₂); 2,41 (6H, с, 3-, 7-CH₃ порф); 1,86 м. д. (6H, т, $J = 7,63$ Гц, CH₂CH₃).

Общая методика получения цинковых комплексов (Iб, XXVб). К раствору 5,1 ммоль порфирина в 20 мл CH₂Cl₂ добавляют 2 мл насыщенного раствора ацетата цинка в метаноле, и реакционную массу перемешивают при 30 °С в течение 1 ч, промывают водой (3 × 30 мл) и сушат над безводным Na₂SO₄. После удаления растворителя в вакууме остаток очищают колоночной хроматографией на силикагеле, элюируя CH₂Cl₂, получают цинковый комплекс с количественным выходом.

XXVб. R_f 0,59 (4). Масс-спектр, m/z : 1044 [M+H]⁺. Электронный спектр (ацетон), λ_{max} (Jg e): 573, 536,9, 407,8 нм. Спектр ПМР (CDCl₃): 10,17, 10,16, 10,07 (1H, все с, *мезо*-H), 7,88...7,82 (1H, м, CH_{аром}); 7,83 (1H, с, CH_{аром}); 7,53 (1H, д, $J = 7,83$ Гц, CH_{аром}); 6,18 (1H, с, CH_{аром}); 4,27 (2H, с, CH₂); 4,11 (4H, кв, $J = 7,56$ Гц, CH₂CH₃); 3,91, 3,88, 3,72, 3,70 (3H, все с, ОСН₃); 3,65 (6H, с, CH₃ порф); 3,56, 3,55 (3H, все с, CH₃ порф); 3,35 (2H, с, *спиро*-CH₂); 3,29, 3,28 (1H, с, *спиро*-CH₂); 3,23 (2H, с, *спиро*-CH₂); 3,15, 3,13 (1H, с, *спиро*-CH₂); 2,53 (6H, с, 3-, 7-CH₃ порф); 1,90 м. д. (6H, т, $J = 7,63$ Гц, CH₂CH₃).

Iб. R_f 0,25 (4). Масс-спектр, m/z : 983 (M⁺). Электронный спектр (ацетон), λ_{max} : 573,0, 537,2, 407,4 нм. Спектр ПМР (CDCl₃): 10,17 (2H, с, *мезо*-H); 10,07 (1H, с, *мезо*-H); 7,87 (1H, д, $J = 7,3$ Гц, CH_{аром}); 7,85 (1H, с, CH_{аром}); 7,58...7,50 (1H, м, CH_{аром}); 6,10 (1H, с, CH_{аром} хинона); 4,20 (2H, с, CH₂); 4,11 (4H, кв, $J = 7,56$ Гц, CH₂CH₃); 3,65 (6H, с, CH₃ порф); 3,55 (6H, с, CH₃ порф); 3,36 (2H, с, *спиро*-CH₂); 3,24 (2H, с, *спиро*-CH₂); 3,12 (2H, с, *спиро*-CH₂); 3,11 (2H, с, *спиро*-CH₂); 2,50 (6H, с, 3-, 7-CH₃ порф); 1,90 м. д. (6H, т, $J = 7,56$ Гц, CH₂CH₃).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wasielewski M. R // Chem. Rev. — 1992. — Vol. 92. — P. 435.
2. Gust D., Moore T. A. // Top. Curr. Chem. — 1991. — Vol. 159. — P. 103.
3. Gust D., Moore T. A., Moore A. L., Barrett D., Harding L. O., Makings L. R., Liddell P. A., De Schryver F. C., Van der Huweraer, Bensasson R. V., Rougee M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — Vol. 110. — P. 321.
4. Osuka A., Zhang R.-P., Maruyama K., Ohno T., Nazaki K. // Chem. Lett. — 1993. — N 10. — P. 1727.
5. Ohkohci M., Takahashi A., Mataga N., Okada T., Osuka A., Yamada H., Maruyama K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 12137.
6. Nishitani S., Kurata N., Sakata Y., Misumi S., Karen A., Okada T., Mataga N. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 7771.
7. Sakata Y., Tatemitsu H., Bienvenue E., Seta P. // Chem. Lett. — 1988. — N 9. — P. 1625.
8. Sakata Y., Nakashima S., Goto Y., Tatemitsu H., Misumi S., Asahi T., Hagihara M., Nishikawa M., Okada T., Mataga N. // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 8979.
9. Sakata Y., Tsue H., Goto Y., Misumi S., Asahi T., Nishikawa S., Okada T., Mataga N. // Chem. Lett. — 1991. — N 7. — P. 1307.
10. Wallenfels K., Hofmann D., Kern R. // Tetrahedron. — 1965. — Vol. 21. — P. 2231.
11. Adamczyk M., Watt D. S., Netzel D. A. // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 4226.
12. Arnold R. T., Zaugg H. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1941. — Vol. 63. — P. 1317.
13. Friedel—Crafts and related reactions. / Ed. Olah G. — N. Y.; Interscience. — 1964. — Vol. II. — Part 1. — P. 486.
14. Corey E. J., Nicolaou K. C., Shibasaki M., Machida Y., Shiner C. S. // Tetrah. Lett. — 1975. — N 37. — P. 3183.
15. Organic syntheses / Ed. Johnson G. D. — N. Y.; Interscience. — 1963. — Col. Vol. III. — P. 652.
16. Baker B. R., Schaub R. E., Querry M. V., Williams J. H. // J. Org. Chem. — 1952. — Vol. 17. — P. 77.
17. Johnson A. W., Markham E., Price E., Shaw K. B. // J. Chem. Soc. — 1958. — N 12. — P. 4254.
18. Hayes A., Kenner G. W., Williams N. R. // J. Chem. Soc. — 1958. — N 11. — P. 3779.
19. Abraham R. J., Jackson A. H., Kenner G. W., Warburton D. // J. Chem. Soc. — 1963. — N 2. — P. 853.
20. Johnson A. W., Kay I. T., Markham E., Price E., Shaw K. B. // J. Chem. Soc. — 1959. — N 11. — P. 3416.
21. Jackson A. H., Kenner G. W., Warburton D. // J. Chem. Soc. — 1965. — N 2. — P. 1328.
22. Johnson A. W., Kay I. T. // J. Chem. Soc. — 1965. — N 3. — P. 1620.
23. Helms A., Heiler D., McLendon G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — Vol. 114. — P. 6227.

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 117571

Поступило в редакцию 23.09.94

Институт научных и индустриальных
исследований, Осака 567, Япония