



УДК 547.979.733.386:542.944.2

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ В РЯДУ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

© 2000 г. В. Д. Румянцева, Е. А. Аксенова, О. Н. Понаморева, А. Ф. Миронов[#]

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 117571, Москва, просп. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 28.01.2000 г. Принята к печати 22.02.2000 г.

Реакция основана на взаимодействии тионилхлорида с металлокомплексами порфиринов, содержащими переходные элементы (Pd, Ni, Cu). Она заключается во введении атомов хлора по незамещенным β - и мезо-положениям порфиринового макроцикла, а при более продолжительной или интенсивной обработке – также по боковым алкильным заместителям, главным образом, по метильным группам.

Ключевые слова: металлокомплексы порфиринов; переходные элементы; тионилхлорид; хлорирование.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы порфиринов с аминокислотами и пептидами находят широкое применение при моделировании природных процессов, протекающих с участием гемсодержащих белков [1], а также при создании лекарственных противораковых препаратов [2, 3]. Среди многочисленных металлокомплексов порфиринов особое место занимают платиновые и палладиевые производные, обладающие уникальными спектральными и фотофизическими свойствами [4, 5]. Они используются в качестве высокочувствительных люминесцентных меток в иммуноанализе, в разнообразных сенсорных и биосенсорных устройствах [6–10].

Ранее нами был осуществлен синтез подобных фосфоресцентных меток на основе палладиевых комплексов лизинсодержащих порфиринов [11]. При этом в ходе одной из альтернативных схем синтеза мы обратили внимание на то, что при обработке палладиевого комплекса дейтеропорфирина IX тионилхлоридом для последующей конденсации хлорангидрида с аминокислотой наряду с ожидаемой реакцией происходило хлорирование основного порфиринового макроцикла [12]. Подобные реакции в ряду порфиринов ранее не наблюдались. Учитывая то обстоятельство, что тионилхлорид широко используется в химии порфиринов для замещения гидроксильных групп в спиртах и карбоновых кислотах [13, 14], мы приняли более глубокое изучение открытой реакции [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

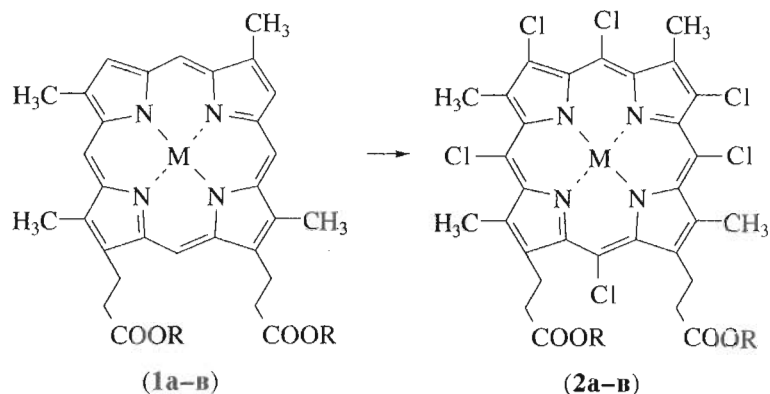
В качестве объектов исследования были выбраны палладиевые комплексы эфиров копропорфирина III (Pd-3), дейтеропорфирина IX (Pd-1), этиопорфирина II (Pd-5) и тетра-мезо-арилзамещенных порфиринов. Возможность протекания реакции хлорирования была также изучена на металлокомплексах порфиринов с другими переходными элементами.

Реакцию с Pd-комплексами порфиринов проводили при комнатной температуре (либо при кратковременном нагревании) в среде тионилхлорида, а при недостаточной растворимости вещества (тетра-мезо-арилпорфирины) – с добавлением хлороформа. О протекании реакции судили по изменению окраски раствора с красной, характерной для порфиринов, на зеленую. Так, при растворении Pd-комплекса тетраметилового эфира (ТМЭ) копропорфирина III (Pd-3) в SOCl_2 и выдерживании при 20°C в течение двух часов цвет реакционной смеси изменялся от оранжевой до зеленовато-коричневой. Раствор выливали в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, пропускали через слой оксида алюминия и перекристаллизовывали. Данные элементного анализа и масс-спектра указывали на то, что полученное вещество содержало 4 дополнительных атома хлора. Их положение однозначно доказано с помощью спектра $^1\text{H-NMR}$, согласно которому произошло замещение всех мезо-протонов и новый порфирин имел структуру (Pd-4a). В случае диметилового эфира (ДМЭ) дейтеропорфирина IX (Pd-16) наряду с мезо-протонами атомы хлора замещали также два свободных β -положения с образованием гексахлорпроизводного (Pd-26). Для последнего характерно еще более глубокое

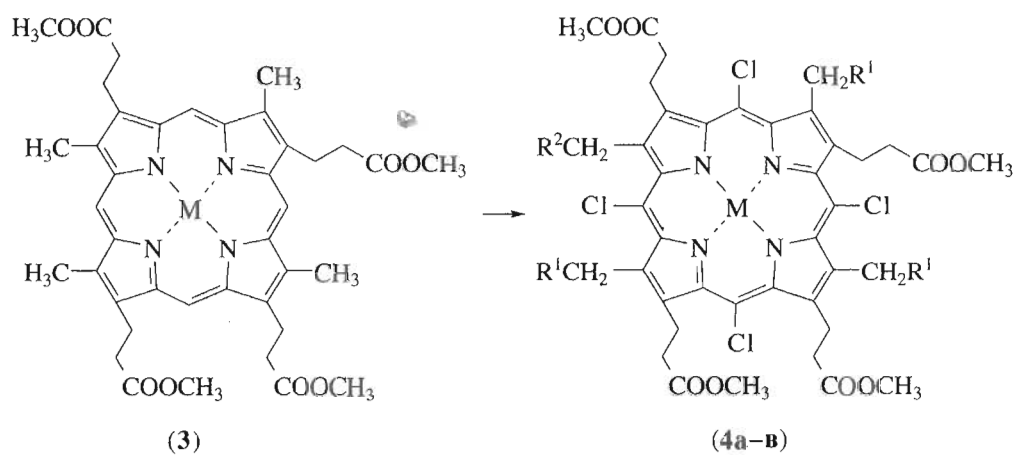
[#] Автор для переписки (тел.: (095) 434-86-78; факс: 434-87-11; e-mail: mironov@httos.mitht.msk.ru).

изменение окраски со значительным смещением полос поглощения электронного спектра в красную область. Следует отметить, что реакция легче протекала на диэтиловом эфире (ДЭЭ) (Pd-2в), что, очевидно, связано с его лучшей растворимо-

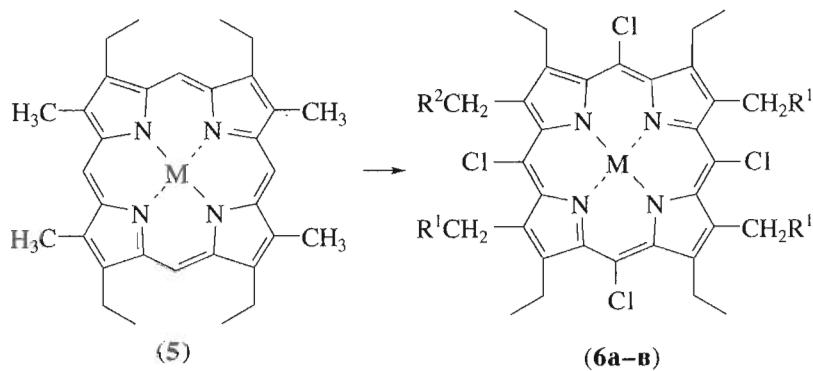
стью в тионилхлориде по сравнению с диметил-вым эфиром. В случае ДМЭ мы часто сталкивались с образованием продуктов, содержавших меньшее число атомов хлора и имевших, соответственно, более слабый батохромный сдвиг.



R = H (а), CH₃ (б), C₂H₅ (в)

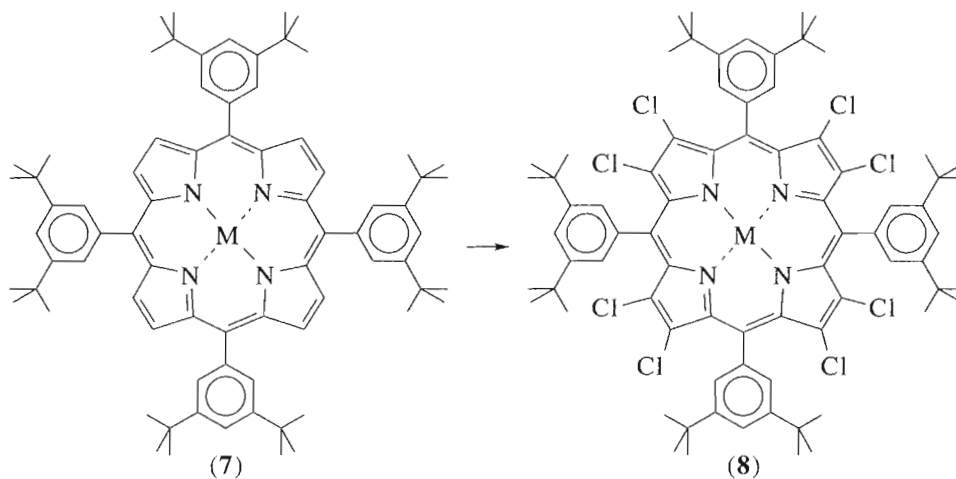


R¹ = R² = H (а), R¹ = R² = Cl (б),
R¹ = Cl, R² = H (в)



R¹ = R² = H (а), R¹ = R² = Cl (б),
R¹ = Cl, R² = H (в)

Схема.



M = Pd, Ni, Cu, 2H

Схема. Окончание.

Продолжительная обработка Pd-этиопорфирина II (**Pd-5**) тионилхлоридом в условиях, которые были использованы для копропорфирина III, приводили к более глубокому хлорированию, при котором затрагивались также алкильные заместители по периферии макроцикла. Был выделен продукт, содержащий по данным масс-спектра 7 дополнительных атомов хлора (**Pd-6в**). На основании данных ^1H -ЯМР сделан вывод, что замещение проходило по четырем *мезо*-положениям макроцикла и трем метильным группам. Четвертая метильная группа проявлялась в виде синглета с химическим сдвигом 3.3 м. д., а метиленовые протоны CH_2Cl – в виде синглета при 5.76 м. д. При повышении температуры происходило замещение всех четырех метильных групп с образованием октахлорзамещенного продукта (**Pd-6б**).

Хлорирование в ряду тетра-*мезо*-арилзамещенных порфиринов протекало несколько труднее. В случае Pd-комплекса тетрафенилпорфирина в зависимости от продолжительности проведения реакции и температуры образовывалась смесь хлорзамещенных порфиринов, содержащих, по данным масс-спектра, до 8 атомов хлора. Более однозначные результаты получены для Pd-комплекса тетра-*мезо*-(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирина (**Pd-7**), очевидно, в связи с его лучшей растворимостью. Нагревание в тионилхлориде позволило выделить октахлорзамещенный порфирин (**Pd-8**) с выходом 37%. Структура соединения доказана данными масс-спектра и спектра ^1H -ЯМР, в котором отсутствовали сигналы всех β -протонов.

Обнаруженная нами реакция хлорирования была также проверена на комплексах порфиринов с другими металлами, относящимися к *d*-элементам 4-го и 5-го периодов. Одними из наиболее удачных в этой группе оказались никелевые ком-

плексы. Этот металл достаточно легко вводится в порфирин, дает прочные производные и обладает диамагнитными свойствами, что позволяет использовать ^1H -ЯМР-спектроскопию для изучения продуктов хлорирования.

В ходе исследований, выполненных с копропорфирином III и тетра-*мезо*-арилзамещенными порфиринами, было найдено, что никелевые комплексы обладают более высокой активностью по сравнению с палладиевыми производными (см. таблицу). Так, Ni-комплекс копропорфирина III, ТМЭ (**Ni-3**) при 0°C за 15 мин с высоким выходом превращался в тетрахлорпроизводное (**Ni-4а**). При нагревании вслед за *мезо*-замещением происходит хлорирование метильных групп. Нам удалось выделить и охарактеризовать три- и тетрахлорметильные производные (**Ni-4в**) и (**Ni-4б**). Дейтеропорфирин IX, ДМЭ (**Ni-16**) при кратком нагревании удалось превратить в гексахлорпроизводное (**Ni-2б**) без замещения по метильным группам. Как отмечалось выше, Pd-комплекс этиопорфирина II при длительной обработке тионилхлоридом (7 ч) при комнатной температуре хлорировался по *мезо*-положениям и трем метильным группам. Никелевый комплекс (**Ni-5**) уже через 2 ч превращался в тетрахлорметильное производное (**Ni-6б**). Аналогичная картина наблюдалась для никелевого комплекса тетра-(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирина (**Ni-7**): при нагревании в тионилхлориде в течение 2 ч все β -протоны замещались на хлор с образованием октахлорпроизводного (**Ni-8**). Масс- и ^1H -ЯМР-спектры подтвердили строение выделенного вещества. Однако при перекристаллизации происходило частичное отщепление хлора, поскольку данные элементного анализа показали меньшее содержание хлора, порядка 7.5 атомов на одну молекулу.

Влияние центрального атома металла на характер хлорирования порфиринов

Соединение	Исходное соединение	Условия хлорирования		Количество атомов хлора на молекулу
		температура, °С	время, мин	
Pd-комплексы:				
(4а)	Копропорфирин III, ТМЭ	20	120	4
(2в)	Дейтеропорфирин IX, ДЭЭ	кип.*	7	6
(6в)	Этиопорфирин II	20	720	7
(6б)	Этиопорфирин II	кип.	20	8
(8)	5,10,15,20-Тетра(3,5-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)порфирин	кип.	240	8
Ni-комплексы				
(4а)	Копропорфирин III, ТМЭ	0	15	4
(4в)	Копропорфирин III, ТМЭ	кип.	20	7
(4б)	Копропорфирин III, ТМЭ	кип.	60	8
(2б)	Дейтеропорфирин IX, ДМЭ	0	5	6
(6б)	Этиопорфирин II	20	120	8
(8)	5,10,15,20-Тетра(3,5-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)порфирин	кип.	120	8

* кип. – кипение.

Для медных комплексов порфиринов характерно еще более легкое хлорирование. Нами был получен октахлорзамещенный медный комплекс порфирина (Cu-8). Последующее удаление меди из этого комплекса достигалось обработкой смесью серной и трифторуксусной кислот. Учитывая трудность деме­таллирования Pd- и Ni-комплексов порфиринов, мы полагаем, что последний подход открывает возможность получения как свободных оснований октахлорзамещенных тетраарилпорфиринов, так и их разнообразных комплексов с другими металлами, что представляет значительный интерес при создании различных катализаторов на основе пергалогенированных тетраарилпорфиринов [16–19].

Как уже отмечалось выше, введение четырех и более атомов хлора по периферии макроцикла приводит к значительному батохромному смещению основных полос поглощения в электронном спектре. Это свидетельствует об искажении плоскости порфиринового макроцикла и значительном нарушении общего кольцевого тока. Для копро-, дейтеро- и этиопорфирина также характерно перераспределение интенсивностей α - и β -полос поглощения, а именно с 2.6–3.3 до 0.6–0.9. У октахлорпроизводных тетраарилпорфиринов появляется Q-полоса в области 640–660 нм.

Что касается возможного механизма хлорирования, то, по-видимому, тионилхлорид первоначально координируется с центральным атомом *d*-металла, который катализирует цепь окислительно-восстановительных реакций, приводящих к высокорекреационноспособным частицам хлора (возможно, радикалам). Последние и взаимодей-

ствуют с металлопорфирином. В пользу протекания подобных превращений свидетельствует наличие кристаллов серы, хорошо заметных под микроскопом в продуктах реакции после выливания реакционной массы в холодную воду. Элементный анализ неочищенного порфирина также подтверждает наличие серы. В тех же случаях, когда тионилхлорид не может подойти к центральному атому, как это имеет место при обработке Sn⁴⁺(2Cl⁻)-этиопорфирина II, где оба аксиальных положения заняты, хлорирования не наблюдается. Комплексы двухвалентной платины в этих условиях также не хлорируются, что, очевидно, связано с окислением до Pt⁴⁺ с наличием аксиальных лигандов [20].

Обнаруженная нами реакция, по-видимому, может найти широкое применение для приготовления катализаторов окислительно-восстановительных превращений, требующих повышенной стабильности металлокомплексов порфиринов в достаточно агрессивных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ¹H-ЯМР получены на спектрометре Bruker MSL 200 (200 МГц) в дейтерохлороформе, в качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан. Электронные спектры записаны на спектрометре Jasco 7800 (Япония). Масс-спектры измерены на приборе МСБХ (НПО "Электрон", Украина), использующем метод плазменно-десорбционной масс-спектрометрии, основанной на бомбардировке образца осколками деления ²⁵²Cf в сочетании с времяпролетным

анализатором. Температуры плавления определяли на приборе Koffler Bohetius (Германия). Хроматографию проводили на силикагеле L 5/40 и Al_2O_3 I степени активности (Chemapol, Чехия).

Общая методика хлорирования металлопорфиринов. Метод А. Металлокомплекс порфирина растворяли в избытке тионилхлорида, по окончании реакции смесь выливали в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Продукт очищали хроматографически или перекристаллизацией.

Метод Б. Металлокомплекс порфирина растворяли в избытке тионилхлорида, по окончании реакции тионилхлорид отгоняли в вакууме, остаток растирали с пентаном. Если необходимо, очищали перекристаллизацией либо хроматографически.

Палладиевый комплекс ДЭЭ 3,5,8,10,15,20-гексахлордейтеропорфирина IX (Pd-2в) получали по методу Б из 65 мг (0.097 ммоль) (Pd-1в) и 14 мл тионилхлорида при кипячении в течение 7 мин. Выход 75 мг (88%); т. пл. $>300^\circ C$; электронный спектр (хлороформ) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм): 451.7, 560.8, 618.0 (1 : 0.07 : 0.05); масс-спектр, m/z : 878 $[M]^+$; 1H -ЯМР (δ , м. д.): 4.22 (8H, м, CH_2CH_2CO + CH_2CH_3), 3.30 (12H, с, CH_3), 3.00 (4H, м, CH_2CH_2CO), 1.30 (6H, т, CH_2CH_3).

Палладиевый комплекс ТМЭ 5,10,15,20-тетрахлоркопропорфирина III (Pd-4а) получали по методу А из 73 мг (0.09 ммоль) (Pd-3) и 20 мл тионилхлорида при комнатной температуре в течение 2 ч. Отфильтрованный осадок растворяли в хлороформе и пропускали через слой оксида алюминия. Продукт перекристаллизовывали из смеси хлороформа и метанола. Выход 79 мг (92%); т. пл. $199-202^\circ C$; электронный спектр (хлороформ) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 440 (146), 561 (9.6), 606 (6.4); масс-спектр, m/z : 952 $[M]^+$; 1H -ЯМР (δ , м. д.): 4.08 (8H, т, CH_2CH_2CO), 3.91, 3.78 (каждый 6H, с, $COOCH_3$), 3.26, 3.24 (каждый 6H, с, CH_3), 2.95 (8H, т, CH_2CH_2CO). Найдено, %: C 50.23, H 4.18, N 5.81, Cl 15.41. $C_{40}H_{40}N_4Cl_4O_8Pd$. Вычислено, %: C 50.41, H 4.23, N 5.88, Cl 14.88.

Палладиевый комплекс 5,10,15,20-тетрахлор-2-метил-8,12,18-трихлорметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфирина (Pd-6б) получали по методу Б из 50 мг (0.086 ммоль) (Pd-5) и 10 мл тионилхлорида в течение 12 ч при комнатной температуре. Продукт хроматографировали на окиси алюминия в хлороформе и перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен-пентан. Выход 48 мг (68%). Электронный спектр (хлороформ) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм): 450, 574, 620 (1 : 0.07 : 0.06); масс-спектр, m/z : 823 $[M]^+$; 1H -ЯМР (δ , м. д.): 5.76 (6H, с, CH_2Cl), 3.82

(8H, м, CH_2CH_3), 3.30 (3H, с, CH_3), 1.60 (12H, м, CH_2CH_3).

Палладиевый комплекс 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирина (Pd-8) получали по методу А из 100 мг (0.09 ммоль) (Pd-7) и 2 мл тионилхлорида при кипячении в течение 4 ч. Очистку проводили на силикагеле в петролейном эфире, затем перекристаллизовывали из смеси хлороформ-метанол. Выход 42 мг (37%); т. пл. $>300^\circ C$; электронный спектр (гексан) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм): 436, 567, 642 (1 : 0.11 : 0.1); масс-спектр, m/z : 1440 $[M]^+$; 1H -ЯМР (δ , м. д.): 7.66-7.82 (12H, м, Ph, *о*- и *п*-H), 1.52 (72H, с, $(CH_3)_3$).

Никелевый комплекс ДМЭ 3,5,8,10,15,20-гексахлордейтеропорфирина IX (Ni-2б) получали по методу А из 50 мг (0.084 ммоль) (Ni-1б) и 18 мл тионилхлорида в течение 5 мин при $0^\circ C$. Продукт пропускали через слой оксида алюминия в хлороформе. Выход 51 мг (76%); т. пл. $164-166^\circ C$ (из смеси хлороформ-метанол); электронный спектр (хлороформ) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 442 (156), 585 (7.0), 632 (4.9); масс-спектр, m/z : 802 $[M]^+$; 1H -ЯМР (δ , м. д.): 4.14 (1H, м, CH_2CH_2CO), 3.77 (6H, с, $COOCH_3$), 3.23, 3.18, 3.14, 3.12 (каждый 3H, с, CH_3), 2.83 (4H, м, CH_2CH_2CO). Найдено, %: C 47.53, H 3.75, N 6.63. $C_{32}H_{26}N_4Cl_6Ni$. Вычислено, %: C 47.92, H 3.27, N 6.99.

Никелевый комплекс ТМЭ 5,10,15,20-тетрахлоркопропорфирина III (Ni-4а) получали по методу А из 90 мг (0.117 ммоль) (Ni-3) и 20 мл тионилхлорида при $0^\circ C$ в течение 15 мин. Раствор в хлороформе пропускали через небольшой слой оксида алюминия и упаривали. Выход 86 мг (81%). Перекристаллизовывали из смеси хлороформ-метанол; зеленовато-красные кристаллы; т. пл. $111-113^\circ C$; электронный спектр (хлороформ) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 422 (121), 577 (9.7), 621 (5.0); масс-спектр, m/z : 905 $[M]^+$; 1H -ЯМР (δ , м. д.): 4.41 (8H, м, CH_2CH_2CO), 3.78 (12H, с, $COOCH_3$), 3.24 (12H, с, CH_3), 2.92 (8H, м, CH_2CH_2CO). Найдено, %: C 53.44, H 4.24, N 5.81, Cl 15.01. $C_{40}H_{40}N_4Cl_4O_8Ni$. Вычислено, %: C 53.07, H 4.45, N 6.19, Cl 15.67.

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетрахлор-2-метил-7,12,18-трихлорметил-3,8,13,17-тетра(β-карбометоксиэтил) порфирина (Ni-4в) получали по методу Б из 80 мг (0.1 ммоль) (Ni-3) и 12 мл тионилхлорида при кипячении в течение 20 мин. Выход 95 мг (90%); т. пл. $190-192^\circ C$; электронный спектр (хлороформ) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 447 (157), 581 (13.1), 627 (8.5); масс-спектр, m/z : 1007 $[M]^+$; 1H -ЯМР (δ , м. д.): 5.76 (6H, с, CH_2Cl), 4.18 (8H, т, CH_2CH_2CO), 3.77 (12H, с, $COOCH_3$), 3.25 (3H, с,

CH₃), 3.00 (8H, т, CH₂CH₂CO). Найдено, %: С 47.31, Н 3.93, N 5.93, Cl 24.31. C₄₀H₃₇N₄Cl₇O₈Ni. Вычислено, %: С 47.63, Н 3.70, N 5.56, Cl 24.60.

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетрахлор-2,7,12,18-тетрахлорметил-3,8,13,17-тетра(β-карбоксоэтил)порфирина (Ni-46) получали по методу А из 60 мг (0.078 ммоль) (Ni-3) и 15 мл тионилхлорида при кипячении в течение 1 ч. Хроматографировали на Al₂O₃ в хлороформе. Выход 62 мг (76%); темно-синие кристаллы; т. пл. 120–122°C (из смеси хлороформ–метанол); электронный спектр (хлороформ) [$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 459 (130), 593 (10.4), 641 (6.6); масс-спектр, m/z : 1043 [M]⁺; ¹H-ЯМР (δ , м. д.): 5.75 (4H, с, CH₂Cl), 5.71 (4H, с, CH₂Cl), 4.12 (8H, м, CH₂CH₂CO), 3.76 (12H, с, COOCH₃), 3.05 (8H, м, CH₂CH₂CO). Найдено, %: С 45.64, Н 3.39, N 5.12, Cl 26.91. C₄₀H₃₆N₄Cl₈O₈Ni. Вычислено, %: С 46.06, Н 3.48, N 5.37, Cl 27.19.

Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетрахлор-2,8,12,18-тетрахлорметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфирина (Ni-66) получали по методу А из 100 мг (0.187 ммоль) (Ni-5) и 15 мл тионилхлорида в течение 2 ч при комнатной температуре. Выход 143 мг (95%); зеленые пластинки; т. пл. >300°C; электронный спектр (хлороформ) [$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 445 (152), 587.5 (12.9), 632 (7.95); масс-спектр, m/z : 813 [M]⁺; ¹H-ЯМР (δ , м. д.): 5.72 (4H, с, CH₂Cl), 5.68 (4H, с, CH₂Cl), 3.85 (8H, кв, CH₂CH₃). Найдено, %: С 47.27, Н 3.44, N 6.90, Cl 35.12. C₃₂H₂₈N₄Cl₈Ni. Вычислено, %: С 47.39, Н 3.48, N 6.91, Cl 34.98.

Никелевый комплекс 2,3,7,8,12,13,17,18-октачлор-5,10,15,20-тетраакис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина (Ni-8) получали по методу А из 100 мг (0.09 ммоль) (Ni-7) и 2 мл тионилхлорида при кипячении в течение 2 ч. Очистку проводили хроматографией на силикагеле при элюции петролейным эфиром, затем перекристаллизовывали из смеси хлороформ–метанол. Выход 44 мг (35%); т. пл. > 300°C; электронный спектр (гексан) [$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \times 10^{-3}$): 456 (148), 584 (9.8), 652 (17.3); масс-спектр, m/z : 1392 [M]⁺; ¹H-ЯМР (δ , м. д.): 7.70–7.85 (12H, м, Ph, *o*- и *n*-H), 1.52 (72H, с, (CH₃)₃). Найдено, %: С 65.50, Н 6.45, N 4.56. C₇₆H₈₄N₄Cl₈Ni. Вычислено, %: С 65.42, Н 6.03, N 4.01.

Медный комплекс 2,3,7,8,12,13,17,18-октачлор-5,10,15,20-тетраакис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина (Cu-8) получали из 100 мг (0.09) (Cu-7) и 2 мл тионилхлорида при кипячении в течение 1 ч. Очищали аналогично (Ni-8). Выход 47 мг (36%); т. пл. >300°C; электронный спектр (гексан)

($\lambda_{\text{макс}}$, нм): 463, 588, 660 (1 : 0.03 : 0.01); масс-спектр, m/z : 1396 [M]⁺.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октачлор-5,10,15,20-тетраакис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирин (2H-8). Растворяли 100 мг (0.09 ммоль) (Cu-7) в 2 мл тионилхлорида и кипятили в течение 1 ч, выливали в ледяную воду, осадок отфильтровывали, сушили и обрабатывали смесью серной и трифторуксусной кислот (1 : 1) в течение 30 мин. Реакционную смесь выливали в ледяную воду, нейтрализовали концентрированным аммиаком, экстрагировали хлороформом, сушили безводным сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле в системе четыреххлористый углерод–петролейный эфир (3 : 1), далее перекристаллизовывали из хлороформа–метанола. Выход 51 мг (45%); т. пл. >300°C; электронный спектр (гексан) ($\lambda_{\text{макс}}$, нм): 469, 627, 733 (1 : 0.13 : 0.11); масс-спектр, m/z : 1336 [M]⁺; ¹H-ЯМР (δ , м. д.): 7.74 (8H, м, Ph, *o*-H), 7.82 (4H, м, Ph, *n*-H), 1.52 (72H, с, (CH₃)₃).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nistri F., Lombardi A., D'Andrea L.D., D'Agostino B., Falciani M., Rossi F., Pavone V., Filipelli A. // Biopolymers. Peptide Science. 1998. V. 47. P. 5–22.
2. Roberts W.G., Smith K.M. // Photochem. Photobiol. 1989. V. 49. P. 431–438.
3. Akhlylina T.V., Jans D.A., Rosenkranz A.A., Statyuk N.V., Balashova I.Y., Pavo I., Rubin A.B., Sobolev A.S. // J. Biol. Chem. 1997. V. 272. P. 20328–20331.
4. Eastwood D., Gouterman M. // J. Molekul. Spektroskop. 1970. V. 35. P. 359–375.
5. Кравицкий Б.М., Болотик Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984.
6. Прошина Е.Ю., Осин Н.С., Румянцева В.Д., Миронов А.Ф. Маркер для люминесцентного иммуноанализа. Патент РФ. 1993. № 1707539.
7. Papkovsky D.B. // Sensors and Actuators B. 1993. V. 11. P. 293–300.
8. Papkovsky D.B., Desyaterik J.V., Ponomarev G.V., Kurochkin I.N., Korpela T. // Analyt. Chim. Akta. 1995. V. 310. P. 233–239.
9. Vanderkooi J., Maniara G., Green T.J., Wilson D.F. // J. Biol. Chem. 1987. V. 262. P. 5476–5482.
10. Khalil G.E., Gouterman M.P., Green E. // US Patent № 4, 810.655, 1989.
11. Понаморева О.Н., Румянцева В.Д., Миронов А.Ф., Чудинов А.В. // Биоорганическая химия. 1995. Т. 21. С. 296–300.
12. Понаморева О.Н. Синтез фосфоресцентных маркеров на основе металлокомплексов порфиринов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1995. С. 44.
13. Robic N., Bied-Charreton C., Perree-Fauvet M., Verchere-Beaur C., Salmon L., Gaudemer A. // Tetrahedron Lett. 1990. V. 31. P. 4739–4742.

14. *Ивасита Ю.* Японская заявка № 53-112900, кл. 16 Е64 (С07Д487/22). РЖХИМ. 1980. Т. 3. 30247П.
15. *Mironov A.F., Rumyantseva V.D., Ponamoreva O.N.* // *Mendeleev Communications*. 1998. № 5. P. 187–188.
16. *Meunier B.* // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 1411.
17. *Perie K., Barbe J.-V., Cocolios P., Guillard R.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1996. V. 133. P. 697.
18. *Bhirappa P., Krishnan V.* // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 239.
19. *Bartoli J., Brigaud O., Battioni P., Monsuy D.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991. № 2. P. 440.
20. *Buchler J.W., Lay K.-L., Stoppa H.* // *Z. Naturforschung Anorg. Chem. Org. Chem.* 1980. V. 35B. P. 435–438.

Halogenation of Metalloporphyrins

V. D. Rumyantseva, E. A. Aksenova, O. N. Ponamoreva, and A. F. Mironov[#]

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

We found that thionyl chloride can chlorinate porphyrin complexes with transient metals (Pd, Ni, or Cu) at the free β - and *meso*-positions of the porphyrin macrocycle. A more prolonged or rigorous treatment also causes the chlorination of side alkyl substituents, mainly, methyl groups.

Key words: chlorination, metalloporphyrins, thionyl chloride, transient metals

[#] *To whom correspondence should be addressed; phone: +7 (095) 434-8678; fax: +7 (095) 434-8711; e-mail: mironov@httos.mitht.msk.ru.*

For the full text of English translation of this article, see *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 6. It is also available (free) in PDF format through the Web Site <http://www.maik.rssi.ru/>.