

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ КОМИ НАУЧНОГО ЦЕНТРА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН**

Д.В.Белых

**СИНТЕЗ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ХЛОРИНОВ НА ОСНОВЕ
МЕТИЛФЕОФОРБИДА А
И ЕГО АНАЛОГОВ**

Сыктывкар 2012

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК
Институт химии Коми научного центра
Уральского отделения РАН

Д.В. БЕЛЫХ

**СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХЛОРИНОВ
НА ОСНОВЕ МЕТИЛФЕОФОРБИДА А И ЕГО АНАЛОГОВ**

Ответственный редактор чл.-корр. РАН А.В. Кучин

Сыктывкар 2012

Белых Д.В. СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХЛОРИНОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛ-ФЕОФОРБИДА А И ЕГО АНАЛОГОВ. Сыктывкар, 2012. 164 с. (Коми НЦ УрО РАН).

В работе проанализированы литературные данные по химическим свойствам фито-хлоринов, а также представлены результаты исследований по выявлению новых возможностей использования реакционных центров молекул производных хлорофиллов в препаративной химии и разработке эффективных методов химической модификации периферических заместителей природных хлоринов, выполненных в Институте химии Коми НЦ УрО РАН и на кафедре органической химии Сыктывкарского государственного университета с 1995 по 2011 г.

Книга предназначена для студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области химии природных соединений.

Рецензенты

д.х.н. Л.С. Кочева, к.х.н. О.А. Залевская

ISBN 978-5-89606-460-2

© Д.В. Белых, 2012

© Коми научный центр УрО РАН, 2012

Оглавление

Условные обозначения, сокращения и тривиальные названия производных хлорофиллов.....	3
Введение.....	6
Глава 1. Химические превращения экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов	7
1.1. Енолизация экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов. Реакции, связанные с енолизацией.....	8
1.1.1. Енолизация экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов.....	8
1.1.2. Декарбоксилирование экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов	10
1.1.3. Получение форбиновых производных, меченых по экзоциклу дейтерием	11
1.1.4. Енолизация «пиро-производных»: условия и применение в препаративной химии	15
1.2. Конденсации с участием экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов	17
1.3. Реакции кето-группы экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов	25
1.3.1. Восстановление кето-группы экзоцикла природных форбинов	25
1.3.2. Взаимодействие кето-группы экзоцикла природных форбинов с нуклеофильными реагентами.....	27
1.4. Реакции сложноэфирной группы экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов.....	34
1.5. Окислительные превращения экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов	40
1.6. Препаративное получение хлоринов без экзоцикла на основе метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов	49
Глава 2. Реакции макроцикла и периферических заместителей природных хлоринов	51
2.1. Реакции винильной группы метилфеофорбида <i>a</i> , его аналогов и производных	51
2.1.1. Восстановление винильной группы	51
2.1.2. Реакции окисления винильной группы.....	51
2.1.3. Реакции присоединения с участием винильной группы	54
2.1.4. Реакции электрофильного замещения с участием винильной группы природных хлоринов	56
2.1.5. Реакция Хека с участием винильной группы производных хлорофилла <i>a</i>	64
2.1.6. Кросс-метатезис с участием винильной группы производных хлорофилла <i>a</i>	65
2.2. Реакции макроцикла хлорофиллов и их производных.....	67
2.2.1. Комплексообразование	67
2.2.2. Окислительные превращения хлоринового макроцикла.....	71
2.2.3. Восстановительные превращения хлоринового макроцикла.....	77
2.2.4. Электрофильное замещение с участием макроцикла	78
2.2.5. Получение бактерио- и изобактериохлоринов в реакции Дильса-Альдера и при циклизации с участием 20-формилвинильного фрагмента.....	87
2.3. Реакции карбонильных групп хлорофиллов и их производных	87
2.3.1. Восстановление и окисление формильных групп хлорофиллов и их производных.....	88
2.3.2. Взаимодействие карбонильных групп фитохлоринов с нуклеофилами	89
2.3.3. Конденсации с участием карбонильных групп природных хлоринов	92
2.3.4. Реакция Мак-Мурри с участием формилхлоринов.....	94
2.3.5. Синтез и реакции производного метилпирофеофорбида <i>a</i> с алкильным заместителем в положении 3.....	96
2.4. Реакции сложноэфирных и карбоксильных групп хлорофиллов и их производных	97
2.4.1. Восстановление сложноэфирных групп	98
2.4.2. Формирование и гидролиз сложноэфирных связей.....	98
2.4.3. Формирование амидных связей.....	101
2.4.4. Солеобразование с участием карбоксильных групп природных хлоринов.....	107
Глава 3. Реакции метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов с аминами как основа методов синтеза полифункциональных хлоринов	109
3.1. Размыкание экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов в синтезе полифункциональных хлоринов	110
3.1.1. Размыкание экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов при действии аминов как одностадийный метод внедрения дополнительных фрагментов на периферию хлоринового макроцикла	111
3.1.2. Использование реакции размыкания экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> под действием аминов для синтеза 13-амидов хлорина <i>e</i> ₆ с активными группами и модификация полученных производных с использованием реакций внедренных групп.....	116
3.1.3. Комбинирование размыкания экзоцикла с реакциями других реакционных центров	119
3.2. Амидирование сложноэфирной группы экзоцикла метилфеофорбида <i>a</i> и его аналогов первичными и вторичными аминами: применение в синтезе полифункциональных хлоринов	121
Глава 4. Природные источники хлоринов и их исследование, препаративное получение производных хлорофилла	127
Заключение.....	139
Литература	141