

## Синтез и исследование диамидных производных хлорофилла *a* с ароматическим заместителем при амидном атоме азота

© Тулаева<sup>1+</sup> Людмила Анатольевна, Рябикова<sup>1</sup> Елена Анатольевна  
и Белых<sup>2\*</sup> Дмитрий Владимирович

<sup>1</sup> Кафедра химии. Институт естественных наук. Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина. ул. Петрозаводская, 120. г. Сыктывкар, 167000. Республика Коми. Россия. Тел.: (9087) 15-08-90. E-mail: [tulaeva65@mail.ru](mailto:tulaeva65@mail.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений. Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН. ул. Первомайская, 48. г. Сыктывкар, 167000. Республика Коми. Россия. Тел.: (9222) 71-21-38. E-mail: [belykh-dv@mail.ru](mailto:belykh-dv@mail.ru)

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** феофорбид *a*, экзоцикл феофорбида *a*, фениламид феофорбида *a*, пиреофорбид *a*, 13(2)-гидроксифеофорбид *a*, хлорангидрид, смешанный ангидрид, ди-*трет*-бутилпирокарбонат, анилин, 2-аминопиридин, 13,17-диамида.

### Аннотация

В настоящей работе с целью синтеза диамидных производных хлорофилла *a* с ароматическим заместителем при амидном атоме азота исследовано взаимодействие ряда форбиновых производных хлорофилла *a* (феофорбид *a*, пиреофорбид *a*, 13(2)-гидроксифеофорбид *a*) с ароматическими соединениями (анилин и 2-аминопиридин), имеющими электродефицитную амино-группу. Синтез амидов осуществляли путём активирования карбоксильных групп природных хлоринов с помощью тионилхлорида и ди-*трет*-бутилпирокарбоната (Woc<sub>2</sub>O). Установлено, что замена тионилхлорида на ди-*трет*-бутилпирокарбонат при активации карбоксильных групп исследованных форбиновых производных позволяет повысить выход целевых амидов в случаях феофорбида *a* и пиреофорбида *a* и получить амид 13(2)-гидроксифеофорбида, который не удаётся синтезировать при активировании тионилхлоридом. Кроме того, с целью синтеза хлоринов с двумя гидрокси-группами, было исследовано амидирование активированной карбоксильной группы феофорбида *a* с диэтаноломином. Амид, содержащий фрагмент диэтаноламина был получен только при активировании карбоксильной группы ди-*трет*-бутилпирокарбонатом, причем в реакцию со смешанным ангидридом вступает, вопреки ожиданиям, только одна из гидроксильных групп молекулы диэтаноламина. Для получения диамидных производных хлорофилла *a* с ароматическим заместителем при амидном атоме азота проводили раскрытие экзоцикла синтезированных фенил- и пиридил-амидов феофорбида *a* с образованием дополнительной амидной группы по положению 13 действием метиламина на соответствующие 17-моноамида. При этом установлено, что заместитель при атоме азота амидной группы в положении 17 исследованных соединений в ходе реакции не подвергается изменению. Методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H показано, что в хлороформном растворе агрегация 17-амидов форбиновых производных хлорофилла *a* происходит в значительно большей степени, чем в случае аналогичных эфиров и неароматических амидов, причем усиление агрегации может быть объяснено возможностью образования межмолекулярных водородных связей с участием амидной группы заместителя в положении 17.