

# ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ СЛОЖНОЭФИРНОЙ ГРУППЫ ЭКЗОЦИКЛА МЕТИЛФЕОФОРБИДА *a*

© 2019 г. Л. А. Тулаева<sup>a, \*</sup>, Н. В. Гилева<sup>a</sup>, Д. В. Белых<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Сыктывкарский государственный университет имени П. Сорокина,  
Октябрьский пр. 55, Сыктывкар, 167001 Россия  
\*e-mail: tulaeva65@mail.ru

<sup>b</sup> Институт химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения  
Российской академии наук», Сыктывкар, Россия

Поступило в Редакцию 14 февраля 2019 г.

После доработки 14 февраля 2019 г.

Принято к печати 22 февраля 2019 г.

Исследовано взаимодействие метилфеофорбида *a* с различными спиртами в толуоле в присутствии диметиламинопиридина в качестве основания. В указанных условиях протекает хемоселективная переэтерификация сложноэфирной группы экзоцикла без использования активирующего агента (*N*-метил-2-хлорпиридинийиодид) или катализатора (молекулярный иод).

**Ключевые слова:** переэтерификация, метилфеофорбид *a*, енолизация, экзоцикл, хлорофилл *a*

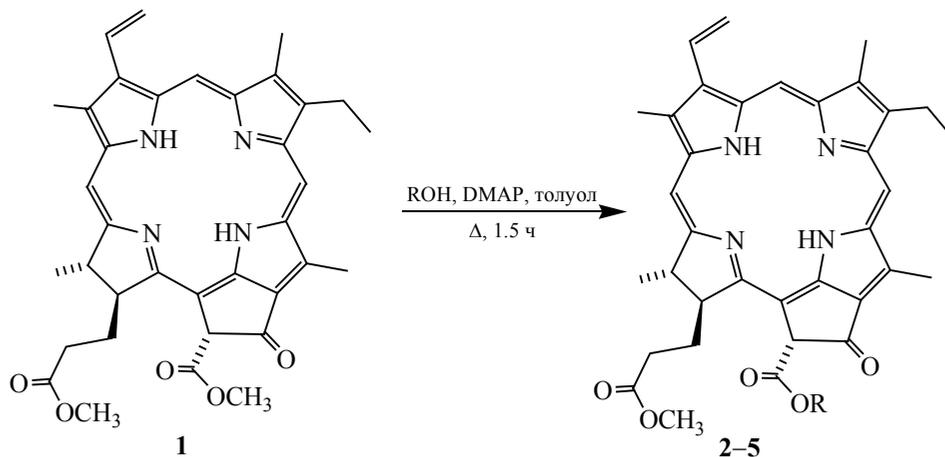
**DOI:** 10.1134/S0044460X19090075

Изучение химических свойств хлорофилла *a* и его производных, а так же разработка новых методов химической модификации этих соединений представляют интерес в связи с использованием хлоринов *a*-ряда в качестве исходных соединений в синтезе соединений, применяемых в различных областях медицины [1–4]. Метилфеофорбид *a* является одним из наиболее доступных и удобных производных хлорофилла *a*, используемых в синтезе макрогетероциклических соединений. Формирование сложноэфирной связи является одним из наиболее распространенных способов внедрения на периферию хлоринового макроцикла фрагментов заданного строения, поэтому широко используется при химической модификации хлоринов *a*-ряда, в том числе метилфеофорбида *a* [5].

Сложноэфирная группа экзоцикла метилфеофорбида *a* и его аналогов имеет ряд особенностей химического поведения, связанных с возможностью енолизации экзоцикла [5–11]. В частности, для синтеза 13(2)-эфиров метилфеофорбида *a* **1** с успехом используют реагент Мукаяма (*N*-метил-2-хлорпиридинийиодид, СМРІ) при кипячении с соответствующим спиртом в толуоле в присутствии диметиламинопиридина (DMAP) [12]. Несмотря

на то, что этот активирующий агент обычно применяют для синтеза сложных эфиров из карбоновых кислот, взаимодействия СМРІ со сложными эфирами, судя по механизму активирующего действия [13], происходить не должно. Интересно также, что переэтерификация происходит хемоселективно. Авторы [12] не приводят никаких объяснений относительно возможного механизма переэтерификации. По всей видимости, в этом случае происходит гидролиз сложноэфирной группы экзоцикла метилфеофорбида *a* **1** следовыми количествами воды, содержащимися в растворителе, с последующей этерификацией образующейся карбоксильной группы при активации последней СМРІ. Реакция, описанная в работе [12], активно использовалась затем для конъюгации хлоринового макроцикла с различными молекулами [5, 14–20]. Переэтерификация сложноэфирной группы экзоцикла может быть проведена в присутствии иода [21, 22], который может катализировать реакции переэтерификации и этерификации в качестве слабой кислоты Льюиса [23]. Катализ иодом был использован для внедрения на периферию макроцикла карборанового фрагмента [21] и синтеза диалды со фталоцианином [22]. В обоих случаях пере-

Схема 1.



R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (2), CH<sub>2</sub>Ph (3), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (4), *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (5).

этерификация протекала хемоселективно по положению 13(2). Высокая реакционная способность сложноэфирной группы экзоцикла наблюдается не только в случае переэтерификации, но и при аналогичном по механизму амидировании сложноэфирной группы экзоцикла метилфеорбида **1** и его аналогов [8, 9, 11, 15, 24–26]. Хемоселективное образование 13(2)-амидов метилфеорбида **1** и его аналогов демонстрирует возможность реализации подобных реакций в отсутствие активирующих агентов, используя особенности экзоцикла этих соединений. Значительно большая реакционная способность сложноэфирной группы экзоцикла по сравнению со сложноэфирной группой заместителя в положении 17 в реакциях переэтерификации, амидирования и им подобных связана с возможностью енолизации экзоцикла, представляющего собой фрагмент метилового эфира циклической β-кетокислоты, и образования внутримолекулярной водородной связи между енольной гидроксильной и карбометоксильной группами, что способствует нуклеофильной атаке этой сложноэфирной группы за счет повышения положительного заряда на атакуемом карбонильном атоме углерода [8, 9, 11, 15, 24–26]. Для реализации реакции требуется, тем не менее, высокая температура (кипячение в толуоле) и присутствие основания для катализа енолизации. В случае амидирования сложноэфирной группы экзоцикла енолизацию катализирует используемый в реакции амин, а при проведении переэтерификации в качестве основания исполь-

зуют DMAP. Нами исследовано взаимодействие метилфеорбида **1** с различными спиртами в присутствии основания в качестве катализатора енолизации экзоцикла (схема 1).

Взаимодействие спиртов с метилфеорбидом **1** проводили при кипячении в толуоле в присутствии эквимольного количества DMAP. Для реакции использовали хорошо растворимые в толуоле спирты: пропанол, циклогексанол, бензиловый спирт и пентан-1,5-диол. Спирты использовали в 5-кратном мольном избытке. Показано, что переэтерификация в этих условиях происходит хемоселективно с участием сложноэфирной группы экзоцикла, как и в случае использования СМРІ в качестве активирующего агента [12] или катализа молекулярным иодом [21, 22]. Сложноэфирная группа заместителя в положении 17 переэтерификации не подвергается.

Строение соединений **2–5** доказано с привлечением электронной (UV-Vis) и ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Положение полос поглощения в ЭСП соединений **2–5** аналогично таковому в спектрах исходного метилфеорбида **1**, что свидетельствует о наличии форбинового хромофора. Наличие в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединений **2–5** синглета при 6.3 м. д., соответствующего протону в положении 13(2) экзоцикла, свидетельствует о том, что экзоцикл не подвергается окислительным превращениям или декарбоксилированию. В масс-спектрах соединений **2–5** наблюдаются

ся пики, значения  $m/z$  которых соответствуют протонированным молекулярным ионам и аддуктам с катионом натрия продуктов переэтерификации. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **2–5** сохраняется сигнал карбометоксильной группы заместителя в положении 17, а сигнал группы 13(2)- $\text{COOCH}_3$  отсутствует и вместо него в спектре проявляются сигналы протонов фрагментов соответствующего спирта. Таким образом, взаимодействие метилфеофорбида **1** с ранее не изученными в данной реакции спиртами приводит к продуктам, аналогичным описанным в литературе.

Высокая реакционная способность сложноэфирной группы экзоцикла объясняется возможностью енолизации последнего с образованием внутримолекулярной водородной связи с участием енольной гидроксильной и 13(2)-сложноэфирной групп аналогично ранее описанным случаям [8, 9, 11–22, 24–26]. Увеличение частичного положительного заряда на карбонильном атоме углерода сложноэфирной группы экзоцикла облегчает нуклеофильную атаку и, тем самым, повышает реакционную способность этой сложноэфирной группы. Как уже отмечалось выше, основание (DMAP) катализирует енолизацию экзоцикла и, тем самым, способствует переэтерификации сложноэфирной группы экзоцикла. Использование основания является необходимым условием переэтерификации, поскольку в его отсутствие реакция не идет. По всей видимости, в этом случае концентрация енола слишком мала для образования сколько-нибудь значительного количества продукта переэтерификации. Переэтерификация без использования активирующего агента протекает при относительно большом (5 раз) мольном избытке спиртов (выход  $\approx 40\text{--}50\%$ ), поэтому такой способ синтеза 13(2)-эфиров подходит только для тех спиртов, для которых возможно большой мольный избыток не создает трудностей при проведении реакции или выделении продуктов. В противном случае лучше использовать в качестве катализатора СМРІ.

Таким образом, изучено взаимодействие метилфеофорбида **a** с различными спиртами в присутствии DMAP в качестве основания в толуоле. Установлено, что в этих условиях образуются 13(2)-эфиры метилфеофорбида **a**. Переэтерификация сложноэфирной группы экзоцикла

протекает хемоселективно и может быть проведена без использования описанного в литературе активирующего агента (*N*-метил-2-хлорпиридиниййодид) или катализатора (молекулярный иод). Для успешного проведения реакции и получения приемлемых выходов продуктов переэтерификации обязательными условиями являются наличие основания, способствующего енолизации экзоцикла метилфеофорбида **a**, и значительный (5 раз) избыток спирта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе Bruker AMX-300 (300 МГц) с использованием сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя ( $\text{CDCl}_3$ ) в качестве стандарта. Масс-спектры (ESI) регистрировали на приборе Thermo Finnigan LCQ Fleet. Электронные спектры поглощения (ЭСР) записывали на спектрометре UV-1700 (PharmaSpec) SHIMADZU с диапазоном длин волн 200–1100 нм. Съёмку проводили в кварцевых кюветках толщиной 10 мм, образец сравнения – хлороформ.

**13(2)-Пропиловый эфир метилфеофорбида a (2).** К раствору 0.05 г (0.082 ммоль) метилфеофорбида **a** в 20 мл толуола добавляли 0.0112 г (0.082 ммоль) DMAP и 0.03 мл (0.41 ммоль) пропилового спирта. Смесь кипятили в течение 1.5 ч. За ходом реакции следили методом ТСХ (элюент –  $\text{CCl}_4$ -ацетон, 7:1). После окончания реакции смесь выливали в 50 мл хлороформа, промывали разбавленной соляной кислотой (1:9) для удаления непрореагировавшего диметиламинопиридина, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный продукт после упаривания хроматографировали на силикагеле (элюирование смесью  $\text{CCl}_4$ -ацетон в соотношении от 100:1 до 20:1). Выход 0.0214 г (41%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.52 с (1H,  $\text{H}^{10}$ ), 9.37 с (1H,  $\text{H}^5$ ), 8.60 с (1H,  $\text{H}^{20}$ ), 7.99 д. д (1H,  $\text{H}^{3(1)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 11.0, 18.0$  Гц), 6.30 д (1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{транс}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 18.0$  Гц), 6.19 д (1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{цис}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 11.0$  Гц), 6.29 с [1H,  $\text{H}^{13(2)}$ ], 4.23–4.57 м [4H,  $\text{H}^{18}, \text{H}^{17}$ ], 3.72 с [3H,  $\text{CH}_3^{12(1)}$ ], 3.60 с [3H,  $\text{CH}_3^{17(4)}$ ], 3.43 с [3H,  $\text{CH}_3^{2(1)}$ ], 3.22 с [3H,  $\text{CH}_3^{7(1)}$ ], 3.67 к [2H,  $\text{CH}_2^{8(2)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 10.0$  Гц], 2.17–2.76 м [4H,  $\text{CH}_2^{17(1)}, \text{CH}_2^{17(2)}$ ], 1.86 д [3H,  $\text{CH}_3^{18(1)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц], 1.71 т [3H,  $\text{CH}_3^{8(2)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц], 0.87 т [3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3^{13(4)}$ ,

$J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц], 0.96–0.82 м [2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3^{13(4)}$ ], 0.4 с ( $\text{NH}^{\text{I}}$ ), –1.83 ( $\text{NH}^{\text{III}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 635 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 657 [ $M + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>. ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{отн}}$ , %): 668 (43), 612 (8), 540 (7), 508 (10), 415 (100). Найдено, %: С 71.83; Н 6.80; N 8.88; O 12.57.  $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 71.81; Н 6.77; N 8.82; O 12.60.

**13(2)-Бензиловый эфир метилфеофорбида а (3)** получали аналогично из 0.05 г (0.082 ммоль) метилфеофорбида а и 0.04 мл (0.41 ммоль) бензилового спирта. Выход 0.0239 г (43%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.59 с (1H,  $\text{H}^{10}$ ), 9.38 с (1H,  $\text{H}^5$ ), 8.58 с (1H,  $\text{H}^{20}$ ), 8.03 д. д [1H,  $\text{H}^{3(1)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 11.0$ , 18.0 Гц], 7.39 м [5H,  $\text{C}_6\text{H}_5^{13(4)}$ ], 6.27 д [1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{транс}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 18.0$  Гц], 6.22 д [1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{цис}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 11.0$  Гц], 6.34 с [1H,  $\text{H}^{13(2)}$ ], 5.45 д [1H,  $\text{CH}_2^{13(3)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 12.0$  Гц], 5.37 д [1H,  $\text{CH}_2^{13(3)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 13.0$  Гц], 4.16–4.56 м (2H,  $\text{H}^{18}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 3.74 с [3H,  $\text{CH}_3^{12(1)}$ ], 3.55 с [3H,  $\text{CH}_3^{17(4)}$ ], 3.41 с [3H,  $\text{CH}_3^{2(1)}$ ], 3.27 с [3H,  $\text{CH}_3^{7(1)}$ ], 3.68 к [2H,  $\text{CH}_2^{8(2)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц], 2.11–2.71 м [4H,  $\text{CH}_2^{17(1)}$ ,  $\text{CH}_2^{17(2)}$ ], 1.81 д [3H,  $\text{CH}_3^{18(1)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц], 1.76 т [3H,  $\text{CH}_3^{8(2)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц], 0.54 с ( $\text{NH}^{\text{I}}$ ), –1.68 с ( $\text{NH}^{\text{III}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 683 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 705 [ $M + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>. ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{отн}}$ , %): 668 (41), 612 (8), 540 (8), 508 (11), 415 (100). Найдено, %: С 73.88; Н 6.20; N 8.20; O 11.72.  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 73.90; Н 6.16; N 8.21; O 11.73.

**13(2)-(5'-Гидроксипентиловый) эфир метилфеофорбида а (4)** получали аналогично из 0.056 г (0.092 ммоль) метилфеофорбида а и 0.05 мл (0.46 ммоль) 1,5-пентандиола. Выход 0.030 г (48%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.54 с (1H,  $\text{H}^{10}$ ), 9.40 с (1H,  $\text{H}^5$ ), 8.60 с (1H,  $\text{H}^{20}$ ), 8.01 д. д [1H,  $\text{H}^{3(1)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 17.0$ , 11.0 Гц], 6.31 д [1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{транс}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 16.0$  Гц], 6.21 д [1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{цис}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 11.0$  Гц], 6.28 с [1H,  $\text{H}^{13(2)}$ ], 4.37 т [2H,  $\text{OCH}_2^{13(4)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц], 4.14–4.57 м (2H,  $\text{H}^{18}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 3.50 т [2H,  $\text{CH}_2\text{OH}^{13(8)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 6.0$  Гц], 3.72 с (3H,  $\text{CH}_3^{12(1)}$ ), 3.61 с [3H,  $\text{CH}_3^{17(4)}$ ], 3.43 с [3H,  $\text{CH}_3^{2(1)}$ ], 3.25 с [3H,  $\text{CH}_3^{7(1)}$ ], 2.17–2.76 м [4H,  $\text{CH}_2^{17(1)}$ ,  $\text{CH}_2^{17(2)}$ ], 1.85 д [3H,  $\text{CH}_3^{18(1)}$ ], 1.72 т [3H,  $\text{CH}_3^{8(2)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц], 1.69–1.58 м (2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13(5,6,7)}$ ) 1.57–1.37 м (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13(5,6,7)}$ ), 0.56 с ( $\text{NH}^{\text{I}}$ ), –1.42 с ( $\text{NH}^{\text{III}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 679 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 701 [ $M + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>. ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{отн}}$ , %): 669 (41), 612 (9), 540 (8), 508 (11), 415 (100). Найдено, %: С 70.78; Н

6.83; N 8.25; O 14.14.  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 70.80; Н 6.78; N 8.26; O 14.16.

**13(2)-Циклогексильный эфир метилфеофорбида а (5)** получали аналогично из 0.056 г (0.092 ммоль) метилфеофорбида а и 0.05 мл (0.46 ммоль) циклогексанола. Выход 0.0263 г (42%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 9.57 с (1H,  $\text{H}^{10}$ ), 9.32 с (1H,  $\text{H}^5$ ), 8.61 с (1H,  $\text{H}^{20}$ ), 8.05 д. д [1H,  $\text{H}^{3(1)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 24.0$ , 12.0 Гц], 6.32 д [1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{транс}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 19.0$  Гц], 6.21 д [1H,  $\text{H}^{3(2)-\text{цис}}$ ,  $J_{\text{HH}} = 14.0$  Гц], 6.24 с [1H,  $\text{H}^{13(2)}$ ], 5.08 м [1H,  $\text{OCH}^{13(4)}$ ], 4.30–4.51 м (2H,  $\text{H}^{18}$ ,  $\text{H}^{17}$ ), 3.73 с [3H,  $\text{CH}_3^{12(1)}$ ], 3.58 с [3H,  $\text{CH}_3^{17(4)}$ ], 3.44 с [3H,  $\text{CH}_3^{2(1)}$ ], 3.27 с [3H,  $\text{CH}_3^{7(1)}$ ], 3.69 к [2H,  $\text{CH}_2^{8(2)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 11.0$  Гц], 2.17–2.74 м [4H,  $\text{CH}_2^{17(1)}$ ,  $\text{CH}_2^{17(2)}$ ], 1.84 д [3H,  $\text{CH}_3^{18(1)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 7.0$  Гц], 1.73 т [3H,  $\text{CH}_3^{8(2)}$ ,  $J_{\text{HH}} = 8.0$  Гц], 1.27 с и 0.94 м (10H,  $\text{cyclo-C}_5\text{H}_{10}^{13(5,6,7,8,9)}$ ), 0.50 с ( $\text{NH}^{\text{I}}$ ), –1.39 с ( $\text{NH}^{\text{III}}$ ). Масс-спектр,  $m/z$ : 675 [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>, 697 [ $M + \text{Na}$ ]<sup>+</sup>. ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{отн}}$ , %): 668 (40), 611 (8), 539 (8), 509 (12), 415 (100). Найдено, %: С 72.98; Н 6.87; N 8.30; O 11.85.  $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 73.00; Н 6.82; N 8.31; O 11.87.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feofanov A., Sharonov G., Grichine A., Refregier M., Maurizot J.-C., Vigny P., Karmakova T., Pljutinskaya A., Yakubovskaya R., Lebedeva V., Ruziyev R., Mironov A. // Photochem. Photobiol. 2004. Vol. 79. P. 172. doi 10.1562/0031-8655(2004)079
2. Nyman E.S., Hynninen P.H.J. // Photochem. Photobiol. (B). 2004. Vol. 73. P. 1. doi 10.1016/j.jphotobiol.2003.10.002
3. Рубин А.Б. Нанобиотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 384 с.
4. Ляпина Е.А., Ларкина Е.А., Ткачевская Е.П., Мионов А.Ф., Мачнева Т.В., Осипов А.Н. // Биофизика. 2010. Т. 55. № 2. С. 350; Lyapina E.A., Larkina E.A., Tkachevskaya E.P., Mironov A.F., Machneva T.V., Osipov A.N. // Biophysics. 2010. Vol. 55. P. 296. doi 10.1134/S0006350910020223
5. Белых Д.В. // Рос. хим. ж. 2017. Т. 61. № 3. С. 69.
6. Белых Д.В., Тарабукина И.С., Груздев И.В., Кучин А.В. // ЖОРХ. 2009. Т. 45. № 3. С. 461; Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kuchin A.V. // Russ. J. Org. Chem. 2009. Vol. 45. N 3. P. 452. doi 10.1134/S1070428009030191

7. *Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kodess M.I., Kutchin A.V.* // J. Porph. Phthalocyan. 2009. Vol. 13. N 8–9. P. 949. doi 10.1142/S1088424609001133
8. *Белых Д.В., Копылов Е.А., Груздев И.В., Кучин А.В.* // ЖОрХ. 2010. Т. 46. № 4. С. 584; *Belykh D.V., Kopylov E.A., Gruzdev I.V., Kuchin A.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2010. Vol. 46. N 4. P. 577. doi 10.1134/S1070428010040238
9. *Белых Д.В., Пушкарева Е.И.* // ЖОХ. 2011. Т. 81. № 6. С.1023; *Belykh D.V., Pushkareva E.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2011. Vol. 81. N 6. P. 1216. doi 10.1134/S1070363211060259
10. *Белых Д.В., Буравлев Е.В., Мальшакова М.В., Паршуклова Н.Н., Копылов Е.А., Груздев И.В., Кучин А.В.* // ХПС. 2011. № 1. С. 77; *Belykh D.V., Buravlev E.V., Malshakova M.V., Parshukova N.N., Kopylov E.A., Gruzdev I.V., Kuchin A.V.* // Russ. J.Chem. Nat. Compd. 2011. Vol. 47. N 1. P. 85. doi 10.1007/s10600-011-9836-1
11. *Пушкарева Е. И., Белых Д. В.* // Бутлеровск. сообщ. 2016. Т. 48. № 12. С. 38.
12. *Shinoda S., Osuka A.* // Tetrahedron Lett. 1996. Vol. 37. N 28. P. 4945. doi 10.1016/0040-4039(96)01075-1
13. *Ли Дж.Дж.* Именные реакции. Механизмы органических реакций. М.: БИНОМ, 2009. 456 с.
14. *Мальшакова М.В., Белых Д.В., Алексеева И.Н., Витязева О.В., Кучин А.В.* // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 1. С. 62. doi 10.6060/mhc130219b
15. *Белых Д.В., Мальшакова М.В., Юдина Ю.А., Завадская К.А., Худяев В.М., Кучин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 4. С. 705; *Belykh D.V., Mal'shakova M.V., Yudina Yu.A., Zavadskaya K.A., Khudyaev V.M., Kuchin A.V.* // Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60. N 4. P. 719. doi 10.1007/s11172-011-0112-0
16. *Старцева О.М., Белых Д.В., Шегера В.М., Тулаева Л.А.* // Бутлеровск. сообщ. 2014. Т. 38. № 6. С. 43.
17. *Худяева И.С., Белых Д.В., Шевченко О.Г., Максимова М.А., Зайнуллина Л.Ф., Вахитова Ю.В., Щукина О.В., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 11. С. 2157; *Khudyaeva I.S., Belykh D.V., Shevchenko O.G., Maximova M.A., Zainullina L.F., Vakhitova Y.V., Shchukina O.V., Buravlev E.V., Chukicheva I.Y., Kutchin A.V.* // Russ. Chem. Bull. 2017. Vol. 66. N 11. P. 2157. doi 10.1007/s11172-017-1997-z
18. *Tarabukina (Khudyaeva) I.S., Startseva O.M., Patov S.A., Belykh D.V.* // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 2. P. 168. doi 10.6060/mhc150456b
19. *Belykh D.V., Startseva O.M., Patov S.A.* // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7. N 4. P. 401. doi 10.6060/mhc140500b
20. *Мальшакова М.В., Фролова Л.Л., Алексеев И.Н., Кучин А.В., Патов С.А., Белых Д.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1467; *Mal'shakova M.V., Frolova L.L., Alekseev I.N., Kutchin A.V., Patov V.S.A., Belykh D.V.* // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. N 8. P. 1467. doi 10.1007/s11172-018-2241-1
21. *Ольшевская В.А., Зайцев А.В., Савченко А.Н., Кононова Е.Г., Петровский П.В., Калинин В.Н.* // Докл. АН. 2008. Т. 423. № 3. С. 345; *Ol'shevskaya V.A., Zaitsev A.V., Savchenko A.N., Kononova E.G., Petrovskii P.V., Kalinin V.N.* // Doklady Chemistry. 2008. Vol. 423. N 1. P. 294. doi 10.1134/S0012500808110086
22. *Balashova I.O., Pushkarev V.E., Shestov V.I., Tomilova L.G., Koifman O.I., Ponomarev G.V.* // Macroheterocycles. 2015. Vol. 8. N 3. P. 233. doi 10.6060/mhc150767p
23. *Ramalinga K., Vijayalakshmi P., Kaimal T.N.B.* // Tetrahedron Lett. 2002. Vol. 43. P. 879. doi 10.1016/S0040-4039(01)02235-3
24. *Белых Д.В., Худяева И.С., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Шевченко О.Г., Кучин А.В.* // ЖОрХ. 2017. Т. 53. Вып. 4. С. 603; *Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Buravlev E.V., Chukicheva I.Y., Shevchenko O.G., Kuchin A.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2017. Vol. 53. N 4. P. 610. doi 10.1134/S1070428017040182
25. *Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В., Белых Д.В., Худяева И.С., Федорова И.В., Шевченко О.Г., Максимова М.А., Зайнуллина Л.Ф., Вахитова Ю.В., Кучин А.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 3. С. 548; *Chukicheva I.Y., Buravlev E.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Fedorova I.V., Shevchenko O.G., Maximova M.A., Zainullina L.F., Vakhitova Y.V., Kutchin A.V.* // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. N 3. P. 548. doi 10.1007/s11172-018-2109-4
26. *Белых Д.В., Мальшакова М.В., Худяев В.М., Кучин А.В.* // Докл. АН. 2011. Т. 436. № 4. С. 483; *Mal'shakova M.V., Belykh D.V., Hudyaev V.M., Kuchin A.V.* // Doklady Chem. 2011. Vol. 436. Pt 2. P. 19. doi 10.1134/S0012500811020017

# Transesterification of Ester Group of Methyl Pheophorbide *a* Exocyclic Ring

L. A. Tulaeva<sup>a, \*</sup>, N. V. Gileva<sup>a</sup>, and D.V. Belykh<sup>b</sup>

<sup>a</sup> P. Sorokin Syktyvkar State University, Oktyabrskii pr. 55, Syktyvkar, 167001 Russia  
e-mail: tulaeva65@mail.ru

<sup>b</sup> Institute of Chemistry, Federal Research Center "Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences", Syktyvkar, Russia

Received February 14, 2019; revised February 14, 2019; accepted February 22, 2019

The reaction of methyl pheophorbide *a* with various alcohols in toluene in the presence of dimethylaminopyridine as a base was investigated. Under these conditions, a chemoselective transesterification of the exocyclic ring proceeds without the use of an activating agent (*N*-methyl-2-chloropyridinium iodide) or a catalyst (molecular iodine).

**Keywords:** transesterification, methyl pheophorbide *a*, enolization, exocyclic ring, chlorophyll *a*