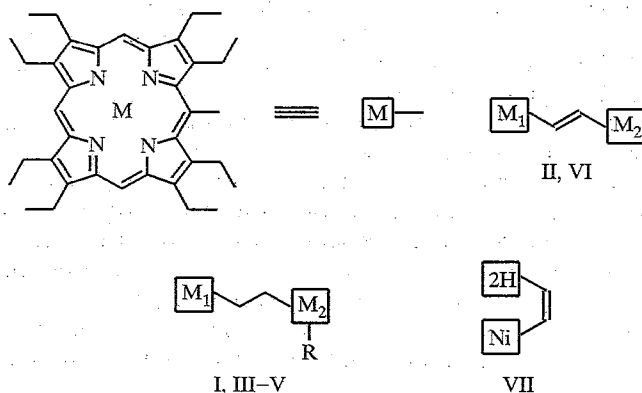


НОВЫЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНБИСПОРФИРИНОВ.

СИНТЕЗ МОНОНИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

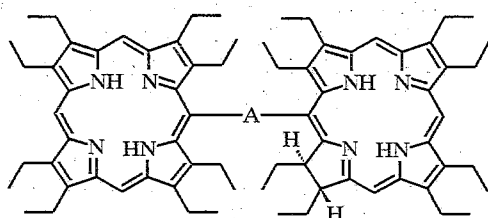
цис- И *транс*-ЭТИЛЕНБИСОКТАЭТИЛПОРФИРИНА

Обнаруженное ранее [1] необычное превращение этанбиспорфиринов типа I в *транс*-этиленбиспорфирины типа II под действием жирных кислот, по имеющимся к тому времени данным, предполагало в качестве первичного интермедиата продукт монопротонирования обоих порфириновых ядер. Такое предположение подтверждалось невозможностью превращения в искомые этилены в среде сильных кислот (дипротонирование по обоим порфириновым ядрам), а также инертностью бисникелевого комплекса типа III в условиях реакции окисления (уксусная кислота, 80 °C). Позднее было показано, что введение *мезо*-заместителя (в положения 5 или 10) в одно из порфириновых колец дает возможность проводить реакцию окисления для производных типа IV [2]. При этом предполагалось, что монопротонированию подвержены как свободнопорфириновая часть, так и часть, являющаяся замещенным никелевым комплексом, причем положительный заряд в данном случае локализован на функциональной группе заместителя.



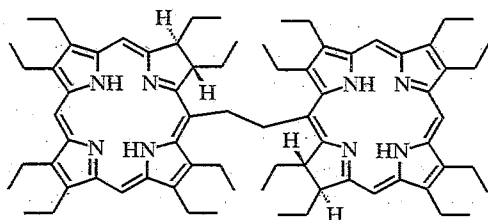
I $M_1 = M_2 = 2H$, $R = H$; II $M_1 = M_2 = 2H$; III $M_1 = M_2 = Ni$, $R = H$; IV $M_1 = 2H$, $M_2 = Ni$, $R = CH_2NMe_2$;
V $M_1 = 2H$, $M_2 = Ni$, $R = H$; VI $M_1 = 2H$, $M_2 = Ni$

В настоящей работе мы сообщаем о новой реакции окисления 1-(*мезо*-октаэтилпорфиринил)-2-(*мезо*-октаэтилпорфиринатоникель)этана (V) [3] в этиленовые производные VI и VII, что позволяет предположить необходимость монопротонирования лишь одного ядра в молекуле биспорфирина как первоначальной стадии окисления в этиленбиспорфирины. Указанное выше превращение димера V происходит при нагревании в уксусной кислоте при 100 °C в течение 6 ч. При этом после хроматографического разделения реакционной смеси на силикагеле было выделено 42% непрореагировавшего этана V, 45% *транс*-этилена VI [4] и 5% *цис*-этилена VII. Образование последнего происходит за счет термической изомеризации *транс*-изомера VI в условиях проведения реакции окисления, что было подтверждено независимо при нагревании чистого *транс*-изомера VI в уксусной кислоте при 100 °C в течение 6 ч. Полученное при этом соотношение *транс*- и *цис*-изомеров VI и VII (5 : 2, определено по данным спектра ПМР реакционной смеси) заметно отличается от полученного (9 : 1) при хроматографическом разделении продуктов окисления этана V и связано с хроматографической неустойчивостью *цис*-изомера VII, превращение которого на силикагеле в более устойчивый *транс*-изомер VI было отмечено ранее [4].



VIII, IX

VIII A = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; IX A = *транс*- $\text{CH}=\text{CH}-$



X

VII — спектр ПМР (CDCl_3 , 300 МГц): 9,67; 9,00; 8,50(2) и 7,77(2) (6H, с, мезо-Н); 9,50 и 9,33 (2H, д, $J = 11$ Гц, $\text{CH}=\text{CH}$); 4,33...2,65 (32H, все к, CH_2CH_3); 2,00...0,65 (48H, все т, CH_2CH_3); -2,10 м. д. (2H, уш. с, NH-порфирина); УФ-спектр см. [4].

Предположение о необходимости монопротонирования (по ближайшему к мезозаместителю атому азота) лишь одного ядра в молекуле биспорфирина как первоначальной стадии окисления в этиленбиспорфирины косвенно подтверждается легким превращением этандимера VIII (получен в качестве побочного продукта при деметаллировании известного медного комплекса димера X [5]) в *транс*-этилендимер IX, где, по-видимому, происходит монопротонирование (указанного выше типа) лишь порфиринового ядра, так как в аналогичных условиях этанбисхлорин X не дает в качестве продукта окисления этиленовое производное, а претерпевает лишь деградацию.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансирование исследований в области химии порфиринов (код проекта N 96-03-32102a/110), а также Centre for Instrumental and Developmental Chemistry Q. U. T. (Australia) за возможность проведения ряда химических исследований в области химии димерных порфиринов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 278.
2. Yashinsky D. V., Ponomarev G. V., Arnold D. P. // Tetrah. Lett. — 1995. — Vol. 36. — P. 8485.
3. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.
4. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1339.
5. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1694.

Д. В. Яшунский, Г. В. Пономарев, Д. П. Арнольд

Институт биологической и медицинской химии РАМН, Москва 119832

Поступило в редакцию 03.10.96