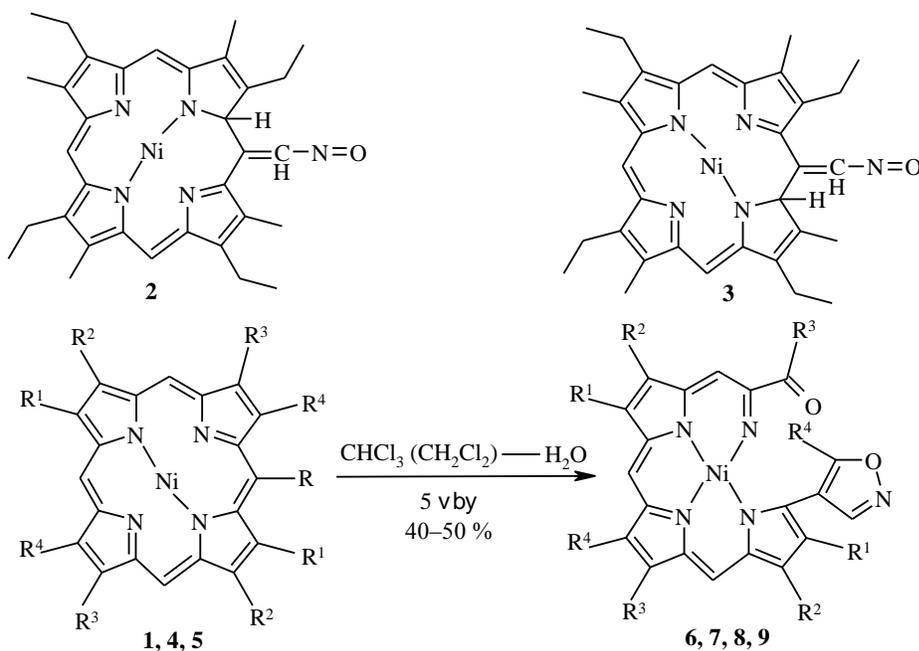


**ХИМИЯ ОКСИМОВ *мезо*-ФОРМИЛПОРФИРИНОВ.
РАСКРЫТИЕ ПОРФИРИНОВОГО МАКРОЦИКЛА
В ТРИПИРРОЛИЛИЗОКСАЗОЛЫ.
ИСПРАВЛЕННАЯ СТРУКТУРА "ИЗОФЛОРИНОВ"**

Ключевые слова: линейные пирролы, металлокомплексы, оксимы *мезо*-формилпорфиринов.

В предыдущем сообщении мы описали превращение никелевого комплекса оксима *мезо*-формилэтиопорфирина-I (**1**) в условиях межфазного гидролиза (хлористый метилен – вода, несколько минут при комнатной температуре) в два основных буро-желтых соединения, которым на основании электронных (отсутствие полосы Soret в области 400 нм и широкая полоса при 700–800 нм) и спектров ЯМР ^1H (сохранение общего количества протонов как в области *мезо*-протонов, так и в области периферических β – β' -пиррольных заместителей аналогично исходному оксиму **1**) были приписаны структуры изомерных "изофлоринов" (**2**) и (**3**) [1].



1 R = H; **4, 5** R = CH=NOH; **1, 8** R¹ = R³ = Me; R² = R⁴ = Et; **4, 6** R¹ = R⁴ = Et; R² = R³ = Me;

5, 7 R¹ = R⁴ = Me; R² = R³ = Et; **9** R¹ = R³ = Et; R² = R⁴ = Me

К сожалению, масс-спектры электронного удара для соединений **2** и **3** были сложными и не поддавались логической интерпретации, а пики молекулярных ионов малой интенсивности отличались от теоретически рассчитанных для этих молекул на 4 а. е. В масс-спектрометрии порфиринов довольно часто встречаются примеры, когда вместо пиков молекулярных ионов наблюдаются пики $[\text{M}+1]^+$, $[\text{M}+2]^+$ и даже $[\text{M}+3]^+$, хотя никакого теоретического объяснения этому факту не имеется [2].

Однако съемка масс-спектров этих соединений в режиме химической ионизации или методом MALDI свидетельствовала о том, что соединения, названные нами «изофлоринами», всегда отличались по молекулярной массе от исходного оксима на 4 а.е. в большую сторону. В этом случае подобное изменение молекулярной массы возможно лишь при условии замены одного из пиррольных атомов углерода, который непосредственно не связан с протонами, на атом кислорода. Таким образом, приходится признать ошибочность приписывания буро-желтым продуктам транс-формации оксимов строения "изофлоринов".

Для установления строения "изофлоринов" и исключения возможности образования изомерных продуктов реакции нами был осуществлен направленный синтез двух оксимов (**4**) и (**5**) исходя из никелевого комплекса этиопорфирина-II по методу [3]. Оксимы **4** и **5** затем непродолжительное время встряхивали в смеси хлористый метилен – вода и из реакционной смеси хроматографией на колонках с силикагелем выделяли с выходом ~50 % соединения буро-желтого цвета **6** и **7** соответственно, электронные и масс-спектры которых были идентичны так называемым "изофлоринам" **2** и **3**, выделенным нами ранее при трансформации оксима **1** [1].

В ИК спектре соединения **4** имелась интенсивная полоса при 1682 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии карбонильного кислорода. Из анализа его спектра ЯМР ^{13}C следовало, что это α,β -сопряженная карбонильная группа (196.3 м. д.). Кроме того, эксперименты по C-H корреляции позволили отнести сигнал – уширенный синглет – при 7.0 м.д. в спектре ЯМР ^1H к протону при гетероатоме (NH или OH). Тем не менее, несмотря на наличие множества спектральных данных для выделенных буро-желтых соединений, мы смогли сделать окончательный вывод об их строении лишь на основании данных РСА* для соединения **6** как трипирролилизоксазола. Следовательно, из оксима **5** образуется трипирролилизоксазол **7**, а из оксима **1** – изомеры **8** и **9**, а не "изофлорины" **2** и **3**.

Остается только удивляться, каким образом в достаточно мягких условиях возможно протекание целого каскада превращений, включающих, по-видимому, замыкание 1,2-оксазинового цикла, окисление β -пиррольного атома углерода, разрыв β,β' -связи пиррольного цикла, перегруппировку 1,2-оксазинового цикла в 1,2-оксазольный с элиминированием α -пиррольного углеродного атома. Необходимо отметить, что обнаруженный факт образования линейных полипиррольных соединений в процессе такого легкого гидролитического раскрытия порфиринового макроцикла является наглядным примером, меняющим, в значительной мере, наши представления об исключительной устойчивости порфириновой ароматической системы.

* РСА выполнен в Центре рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН.

Проведенные к настоящему времени исследования реакционной способности оксимов мезо-формилпорфиринов показали их поистине неисчерпаемые синтетические возможности, проявляющиеся в разнообразных, подчас невероятных, превращениях. Варьируя периферическое окружение, центральный атом металла в комплексе и характер реагента, оказалось возможным направлять

реакцию в сторону образования необходимого соединения – нитрила [3], гетероаналога австралохлорина [4] или трипирролилизоксазола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *ХГС*, 561 (2000).
2. H. Scheer, J. J. Katz in *Porphyrins and Metalloporphyrins*, 2nd ed. Ed. by K. M. Smith, Elsevier, Amsterdam, 1975, 381.
3. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *ХГС*, 558 (2000).
4. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *ХГС*, 560 (2000).

Г. В. Пономарев, Ю. В. Морозова, Д. В. Яшунский

*Институт биомедицинской химии РАН,
Москва 119832
e-mail: gelii@main.ibmh.msk.su*

Поступило в редакцию 05.10.2000

ХГС. – 2001. – № 2. – С. 277
