

Г. В. Пономарев, Д. В. Яшунский, В. В. Боровков,
Е. Саката, Д. Арнольд

ПОРФИРИНЫ

36*. *цис-транс-* и *атроп-*ИЗОМЕРИЯ В МОЛЕКУЛАХ ЭТИЛЕНБИСПОРФИРИНОВ

Осуществлен синтез октаалкиловых эфиров 1,2-(мезо-копропорфиринил-1)этана из соответствующих медных комплексов мезо-оксиметил- и никелевых комплексов мезо-диметиламинометилпорфиринов, исследовано их превращение в соответствующие *транс-* и *цис-*этиленбиспорфирины. При кипячении в АсОН или ксилоле этиленбиспорфирины образуют равновесную смесь *цис-* и *транс-*изомеров. Выделены *цис-* и *транс-*изомеры 1,2-ди(октаэтилпорфиринил-1)этилена и октаэтилового эфира 1,2-ди(копропорфиринил-1)этилена и исследованы их взаимные превращения. Методом ПМР доказано, что *цис-*изомеры этиленбиспорфиринов представляют собой жесткую структуру, в которой отсутствует свободное вращение порфириновых колец. Для *цис-*димера, производного копропорфина-1, характерно наличие также двух атропизомеров. Образование металлокомплексов в сочетании с получением комплексов с дополнительными лигандами позволяет управлять конформацией этанбиспорфиринов в растворах. Предложен механизм окисления этанбиспорфиринов в *транс-*этиленбиспорфирины в уксусной и других низших жирных кислотах.

Для изучения процессов переноса энергии при фотосинтезе и исследования природных каталитических систем широко используются в качестве адекватных модельных систем различные конформационно закрепленные биспорфирины, -хлорины или -фталоцианины [4, 5]. Наибольший интерес представляют модели, в которых плоскости макроциклов находятся достаточно близко друг к другу с расстоянием между центрами молекул не более $3,5...10\text{\AA}$, а сами плоскости молекул расположены под некоторым углом, образуя в пространстве объект, напоминающий по форме «шалаш с двускатной крышей».

Особое место в исследовании димерных порфиринов занимают этанбиспорфирины, обладающие рядом уникальных свойств, среди которых основными являются способность спонтанно окисляться кислородом воздуха в уксусной и других жирных алифатических кислотах в соответствующие *транс-*этиленбиспорфирины [2, 3, 6—13] и способность последних трансформироваться в *цис-*изомеры при кипячении в уксусной кислоте, нагревании в ксилоле или других высококипящих растворителях [2]. Нагревание димерных хлоринов в АсОН в присутствии воздуха приводит также к окислению хлоринового макроцикла в порфириновый [13].

После разработки нами трех основных новых модификаций синтеза этанбиспорфиринов, в число которых входят: а) димеризация медных комплексов мезо-алкоксиметилпорфиринов в трифторуксусной кислоте [14, 15]; б) димеризация мезо-диметиламинометилпорфиринов и их металлокомплексов в йодистом метиле (этиле) [16, 17] и в) термическая димеризация фосфониевых солей мезо-трифенилметилйодидов металлокомплексов порфиринов нагреванием в дихлорэтаноле [18], синтез подобных ранее весьма труднодоступных [19, 20] соединений стал достаточно рутинным делом. Это позволило более детально заняться исследованием процесса окисления

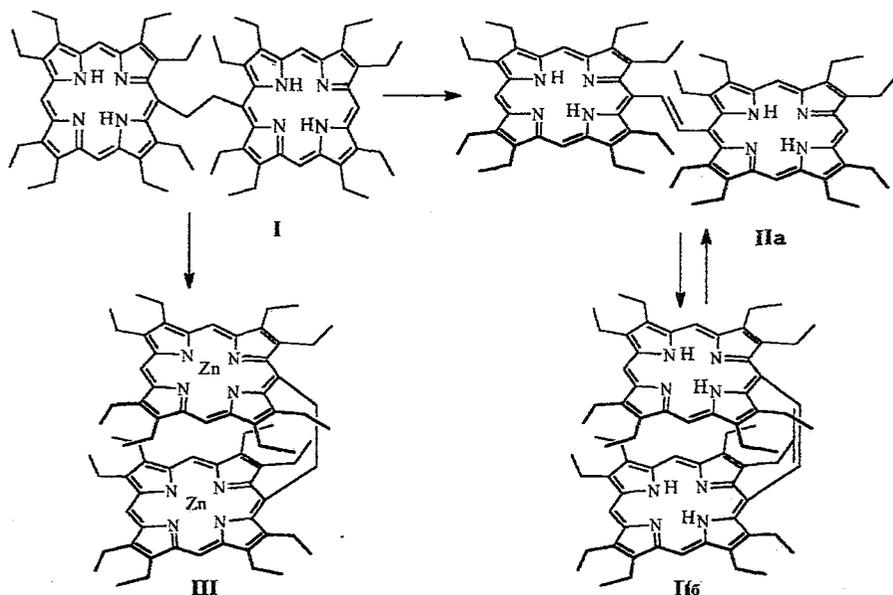
* Сообщение 35 см. [1]; предварительные сообщения см. [2, 3].

этандимеров в этилендимеры и изучением конформационных трансформаций этих соединений в растворах.

В настоящей работе суммированы материалы исследований, проведенных нами в процессе изучения химических свойств этанбиспорфиринов и касающихся, в основном, образования и свойств этиленбиспорфиринов.

При исследовании физико-химических свойств этанбиспорфирина I было замечено его необычное самопроизвольное окисление в *транс*-этиленбисоктаэтилпорфирин IIa при выдерживании в AcOH при 60...70 °C с выходом до 85% [6, 7] (схема 1).

Схема 1



В дальнейшем было показано, что окисление этанбиспорфиринов в этиленбиспорфирины легко проходит в низших жирных алифатических кислотах с количественным выходом уже при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха. Были выяснены некоторые кинетические аспекты механизма этого превращения [9].

На рис. 1 показана динамика изменения электронных спектров поглощения реакционной смеси в растворе AcOH в зависимости от времени окисления этандимера I.

Из спектральных данных следует, что процесс окисления протекает исключительно направленно. Наличие изобестических точек свидетельствует о том, что в реакционной смеси присутствуют в детектируемых количествах всего лишь два продукта в протонированных формах — исходный этан- и конечный этиленбиспорфирины. Спектральные характеристики изученных димеров мало отличаются одна от другой. Окисление заметно замедляется в более сильных органических кислотах, например в муравьиной или трифторуксусной. Это свидетельствует о том, что для указанного процесса существенное значение имеет концентрация в растворе монопротонированной формы порфирина.

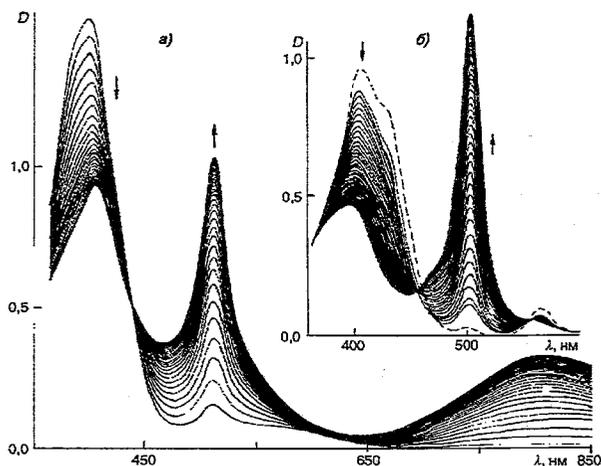
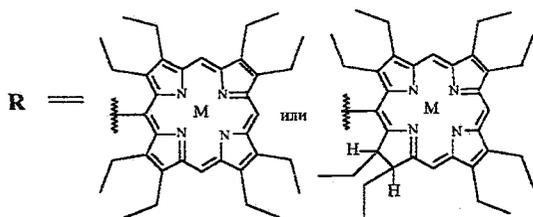
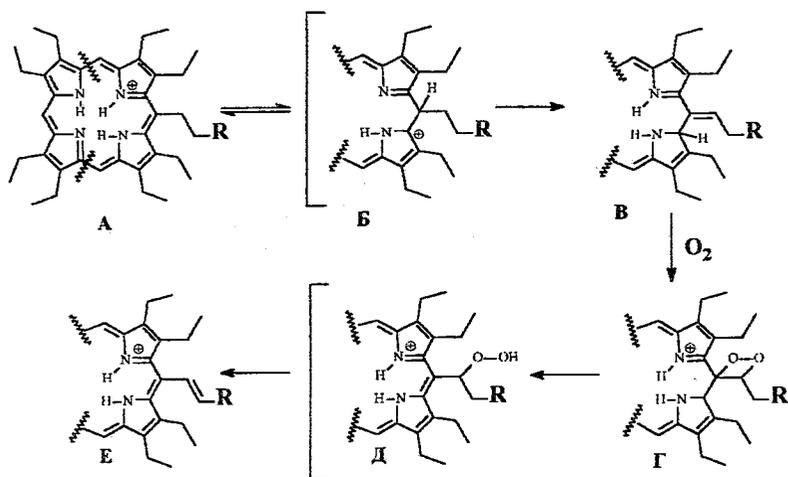


Рис. 1. Изменения спектров поглощения в видимой области при окислении димера I в Па: а — в EtCOOH, 30 °С, через каждые 10 мин; б — в AcOH, 50 °С, через каждые 5 мин; штрих — в AcOH немедленно после растворения при комнатной температуре

Долгое время оставалось неясной необходимость участия одного или сразу двух монопротонированных порфириновых макроциклов в осуществлении процесса окисления. Недавно нам удалось показать, что монометаллокомплексы этанбиспорфиринов также способны окисляться в соответствующие металлокомплексы этиленбиспорфиринов, но при более высокой температуре (например, при кипячении в AcOH) [21]. Поскольку бисметаллокомплексы этандимеров не окисляются в соответствующие этилендимеры, следовательно, для осуществления окисления необходимо монопротонирова-



M=2H, Cu, Ni

ние хотя бы одного из порфириновых макроциклов. Предлагаемый нами механизм окисления, основанный на анализе всех имеющихся к настоящему времени новых экспериментальных данных, в отличие от предыдущего [9], изображен на схеме 2.

Механизм подразумевает образование на первом этапе из монокатиона А за счет прототропной перегруппировки катиона флорина В, который изомеризуется в реакционноспособный экзоалкилиден В. Последний легко окисляется растворенным в АсОН кислородом воздуха через последовательный ряд полупродуктов Г и Д в *транс*-этилендимер Е.

Самым поразительным в трансформации этандимера в этилендимер являлось то, что для начала этой реакции присутствие кислорода в растворе было абсолютно несущественным. Наши попытки использовать для изучения данной реакции специально обескислороженные растворы жирных кислот очень слабо отражались на кинетике изменения спектральных характеристик растворов, что свидетельствовало о весьма схожих электронных спектрах промежуточного еще неокисленного продукта (вероятно, экзоалкилидена В) и конечного этилендимера Е (рис. 2). Заметные отличия начинали проявляться лишь после пропускания через реакцию смесь воздуха, и чем выше была конверсия исходного этандимера в интермедиат В, тем ниже был выход конечного этилендимера. По нашему мнению, этот факт можно объяснить следующим образом. Интермедиат В склонен постепенно трансформироваться в большое количество новых близких по строению продуктов, обусловленных миграцией положительного заряда по всему макроциклу и окисляющихся кислородом уже не в этилендимер, а в трудно анализируемую смесь мономерных, димерных и, возможно, полимерных продуктов.

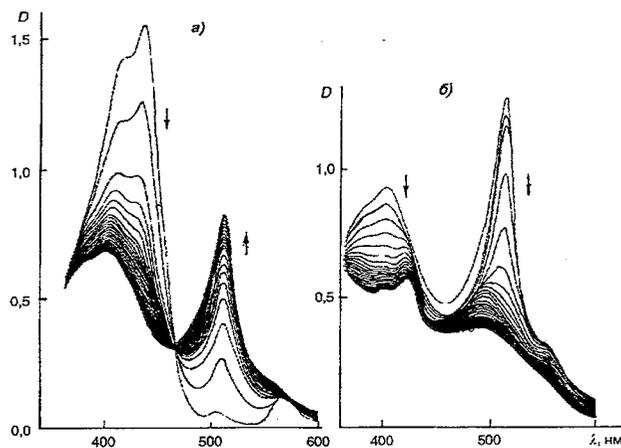


Рис. 2. Изменения спектров поглощения раствора димера I: а — в EtCOOH при 30 °С через каждые 10 мин в отсутствие кислорода; б — в EtCOOH при 30 °С при пропускании воздуха в кювету через каждые 10 мин

Характерной особенностью этилендимера Па является заметно более высокая хроматографическая подвижность на силикагеле по сравнению с исходным димером I, а также необычный электронный спектр в кислой среде с интенсивной полосой в области 510 и широкой полосой в области 770 нм (рис.1, а). Детальное изучение фотофизических и спектральных свойств *транс*-этилендимера Па в форме свободного основания в различных растворителях проведено недавно группой шведских и белорусских исследователей [22, 23]. Для объяснения некоторых новых спектральных характеристик этих соединений они предположили существование в растворе двух конформационных состояний — Р и U в соотношении 5 : 1.

Конформация *P* представляет собой состояние, когда мостиковая двойная связь направлена перпендикулярно взаимно параллельным порфириновым макроциклам (в этом случае порфирины не взаимодействуют друг с другом через двойную мостиковую связь), конформация *U* — когда мостиковая двойная связь расположена параллельно одному из макроциклов. При этом происходит расширение зоны влияния цепи сопряжения, что приводит к возникновению в спектрах широких дополнительных полос в области 480...500 и 600...900 нм.

Из данных рентгеноструктурного анализа (РСА) полученного нами бисникелевого комплекса димера Па следует [24], что в кристаллическом состоянии реализуется промежуточная между *P* и *U* конформация. Мостиковая двойная связь в ней повернута на $72,5^\circ$ относительно двух взаимно параллельных макроциклов, обеспечивая тем самым некоторое минимальное электронное взаимодействие между порфиринами.

Таким образом, в данных условиях ($20...60^\circ\text{C}$, АсОН в присутствии воздуха) окисление этанбиспорфирина I селективно приводит к образованию *транс*-димера Па (рис. 3, б).

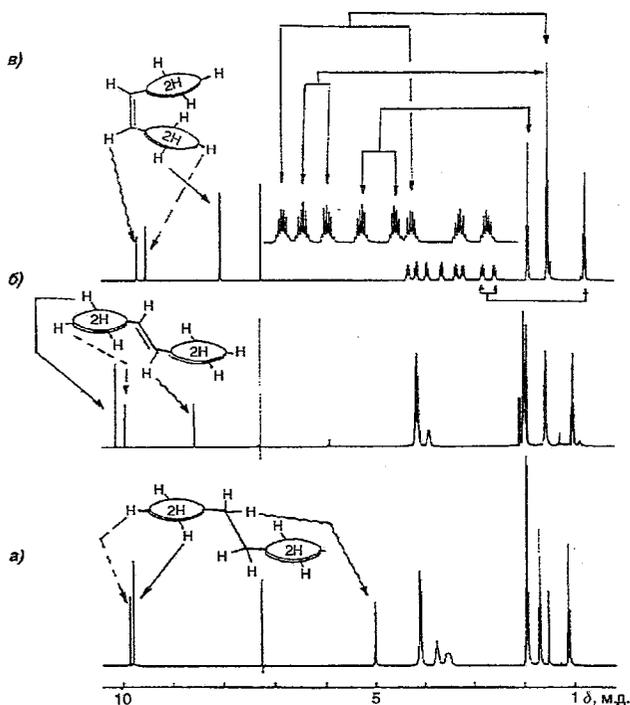


Рис. 3. Спектры ПМП димеров в CDCl_3 : а — I; б — Па; в — Пб

Однако при попытке получения димера Па из этанбиспорфирина I в кипящей АсОН мы постоянно наблюдали заметное снижение выхода димера (до 27...30%) и возникновение нового полярного продукта Пб (выход 50...60%), подвижность которого на силикагеле была сравнима с подвижностью этандимера I.

Электронный спектр Пб (рис. 4) заметно отличался от четырехполосных спектров известных порфиринов, поскольку содержал только уширенную полосу $Soret$ (391 нм) с плечом при 480 нм и три малоинформативных полосы в видимой области при 525, 595 и 645 нм. Спектры протонированных форм также имели свои особенности. При постепенном добавлении ТФК вначале происходило смещение полосы $Soret$ до 415 нм, возникновение интенсивного пика в области 520...510 нм и очень широкой полосы в области 720...760 нм.

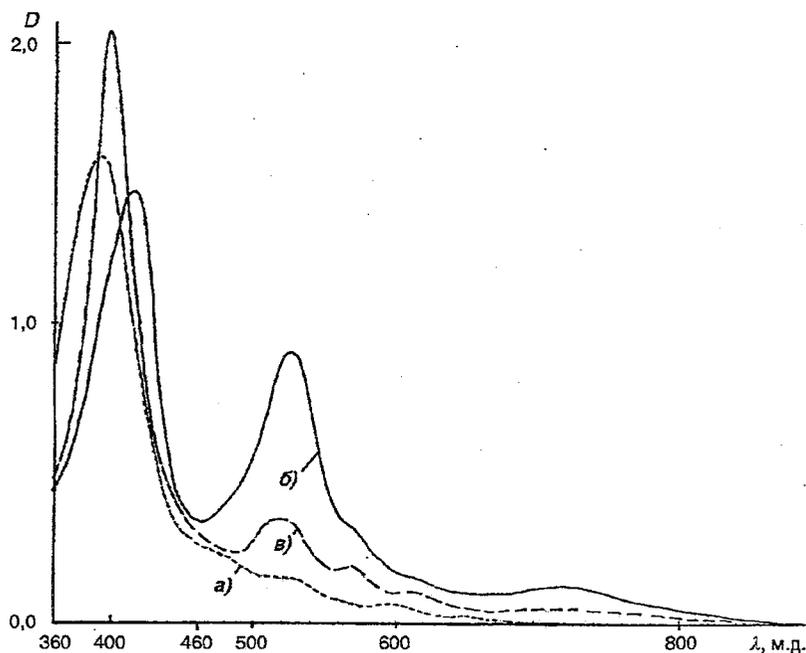


Рис. 4. Электронный спектр *цис*-димера Пб: а — в толуоле; б — 0,1% трифторуксусной кислоты в толуоле; в — 5% трифторуксусной кислоты в толуоле

Дальнейшее добавление ТФК приводило к красному смещению полосы *Soret* до 398 нм и четырехполосному спектру в видимой области (λ_{\max} 519, 566, 609 и 708 нм). Интенсивность всех полос в спектре, за исключением полосы *Soret*, при этом значительно снижалась.

Анализ спектра ПМР Пб показал наличие сигналов мезо-протонов в слабом поле и NH-протонов в сильном, что однозначно свидетельствовало о сохранении порфиринового макроцикла (рис. 3, в). Так, в области сигналов от мезо-протонов наблюдались три синглетных сигнала при 9,69, 9,50 и 8,03 м. д. в соотношении 1 : 1 : 2, среди которых находился и сигнал от мостиковых этиленовых протонов. Для идентификации сигналов мезо-протонов был получен из исходного этанбиспорфирина I обработкой 90% D₂SO₄ дейтерированный только по мезо-положениям димер Ia. В его спектре ПМР отсутствовали характерные для димера I сигналы мезо-протонов при 9,87 и 9,82 м. д. [8]. После кипячения димера Ia в уксусной кислоте у образовавшегося продукта отсутствовали сигналы при 9,50 и 8,03, а сигнал при 9,69 м. д. оставался без изменений. Из этого можно сделать однозначный вывод о том, что Пб является мезо-замещенным порфирином, а по наличию в его масс-спектре интенсивного пика молекулярного иона с m/z 1092 — заключить, что выделенное соединение также является этиленбиспорфирином. Следовательно, сигнал в наиболее слабом поле (9,69 м. д.) отвечает двум протонам этиленового мостика, а сигнал при 8,03 м. д. соответствует протонам в 10,10', 20,20'-мезо-положениях. Сдвиг этого сигнала на 2 м. д. и двух сигналов от NH-протонов почти на 3 м. д. (-4,84 и -5,67 м. д.) в сильное поле по сравнению с *транс*-изомером Пб (-2,72 м. д.) за счет взаимного экранирующего влияния кольцевых токов свидетельствует о *цис*-расположении порфириновых колец. Сигналы мезо-протонов в 15,15'-положениях, наиболее удаленные от соседних макроциклов, претерпевают наименьший сдвиг по сравнению с димером Пб (рис. 3, б). Взаимное влияние порфириновых колец сказывается также и на сигналах боковых этильных заместителей, которые проявляются в виде набора из 8 секстетов (точнее, дублет-квартетов) в области 4,28...2,55 м. д. для

метиленовых протонов, поскольку каждая CH_2 -группа является АВ-системой с $J = 15$ Гц, взаимодействующей с метильной группой с $J = 7,5$ Гц (полное соотношение сигналов в спектре ПМР *цис*-изомера IIб проведено А. М. Шульгой с применением метода ЯЭО).

При протонировании изомера IIб происходит сдвиг сигналов мостиковых и $10,10'$, $20,20'$ -протонов в слабое поле, что связано, вероятно, с разворачиванием порфириновых макроциклов относительно друг друга таким образом, что угол между плоскостями, проходящими через каждые из четырех атомов азота в порфиринах, за счет взаимного отталкивания положительно заряженных макроциклов должен становиться значительно больше, чем $1,9^\circ$, характерный для нейтральной молекулы. Такая конформация ослабляет взаимное экранирующее влияние кольцевых токов на соседние с этиленовым мостиком мезо-положения, что и приводит к сдвигу этих протонов примерно на $0,5$ м. д. в слабое поле.

Таким образом, образование *цис*-изомера IIб, безусловно, связано с повышением температуры проведения реакции. Действительно, если вначале нагреть этанбиспорфирин I при 60°C в AcOH [6] для образования *транс*-изомера IIа, а затем без выделения продукта прокипятить раствор, то образуется смесь изомеров IIа и IIб в том же соотношении (1 : 2), что и в предыдущем опыте.

Взаимное превращение IIа и IIб с образованием термодинамической смеси изомеров мы наблюдали методом спектроскопии ПМР при нагревании их в дейтерированном *мета*-ксилоле. В этом случае заметное взаимное превращение изомеров начинается только при $T > 130^\circ\text{C}$. Так, при 140°C за 4 ч нагревания IIа реакционная смесь состояла из 75% изомера IIа и 25% изомера IIб. Еще через 2 ч нагревания соотношение изомеров не изменилось. Возможно, изомеризация *транс*-этиленбиспорфиринов в *цис*-изомеры происходит путем первоначальной активации *U*-конформера.

Интерпретация спектров ПМР этиленбиспорфиринов IIа и IIб позволяет объяснить необычный химический сдвиг $10,20$ -мезо-протонов этанбиспорфирина I (рис. 3, а) по сравнению с моно-мезо-замещенными порфиринами, у которых эти сигналы обычно находятся в более слабом поле, чем сигнал 15 -мезо-протона (по данным работы [25], у мезо-метилоктаэтилпорфирина сигналы $10,20$ -мезо-Н и 15 -мезо-Н проявляются при $9,93$ и $9,72$ м. д.). В CDCl_3 (рис. 3, а) сигнал $10,20$ -мезо-Н у димера I находится в более сильном поле, чем сигнал 15 -мезо-Н. В дейтерированном ксилоле его положение еще более смещается в сильное поле (до $9,02$ м. д.). Если этот химический сдвиг сопоставить с химическими сдвигами тех же протонов в *транс*- IIа ($10,15$ м. д.) и *цис*-изомерах IIб ($8,22$ м. д. в CDCl_3 и $7,86$ м. д. в CS_2), то видно, что вследствие вращения вокруг одинарной мостиковой связи в растворе имеется набор цисоидных (заслоненных) и трансоидных (заторможенных) конформаций, проявляющихся в виде усредненного сигнала $10,20$ -мезо-Н у димера I. Понижение температуры до 173 К (CS_2) ведет к преобладанию заторможенной конформации и соответственно к сдвигу этого сигнала в слабое поле (от $9,07$ до $9,88$ м. д.) при практически неизменном положении сигнала 15 -мезо-Н ($9,73\dots 9,72$ м. д.), т. е. в трансоидной конформации (диэдрический угол $\text{C}_{\text{мезо}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}_{\text{мезо}}$ близок 180°) практически отсутствует взаимное влияние кольцевых токов каждого из порфириновых макроциклов и спектр ПМР становится похожим на спектры обычных мезо-алкилпорфиринов. Протонирование также приводит к возникновению вытянутой трансоидной конформации.

В случае этандимеров конформацию можно легко изменить, используя специфическую способность ряда металлокомплексов образовывать димерные ассоциаты в растворе. Недавно методом ПМР было показано, что бисцинковый комплекс димера I (III) существует в хлороформе в виде стабильного цисоидного конформера [26]. В его спектре ПМР (рис. 5) сигналы метиленовых протонов этильных заместителей также представляли

собой набор из восьми секстетных сигналов, аналогичных сигналам *цис*-димера Пб, а сигналы 10,20-мезо-протонов сдвинуты до 8,18 м. д. в высокое поле (химический сдвиг сигналов 10,20-мезо-протонов I 9,50 м. д.), т. е. в область, характерную для производных *цис*-этилендимера Пб. Уширенный синглет мостиковых протонов ($\text{CH}_2\text{—CH}_2$) в области 5,2 м. д. имел незначительный низкочастотный сдвиг по сравнению с безметалльным димером I в форме свободного основания (5,00 м. д., CDCl_3), но заметно отличался от соответствующего сигнала бисникелевого комплекса димера I. В последнем точное положение сигнала мостиковых протонов не установлено из-за перекрывания с мультиплетными сигналами метиленовых протонов этильных заместителей [19].

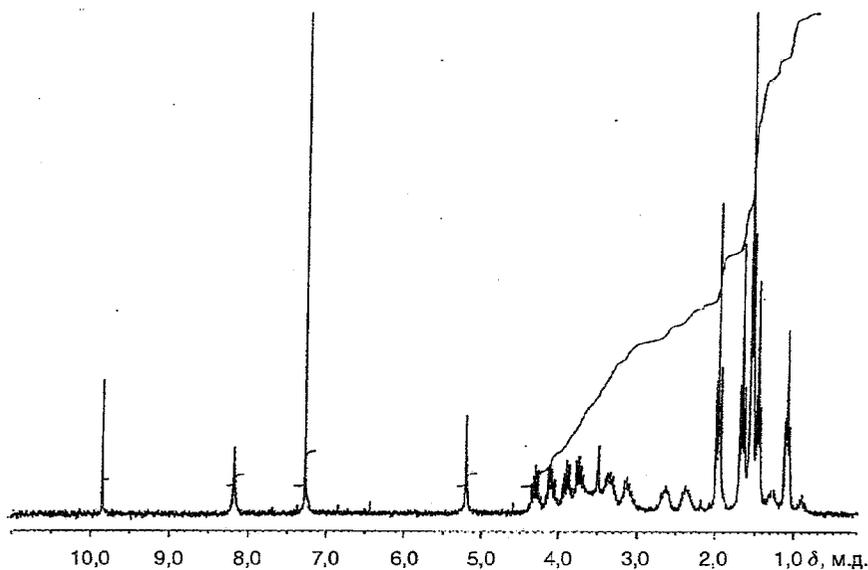


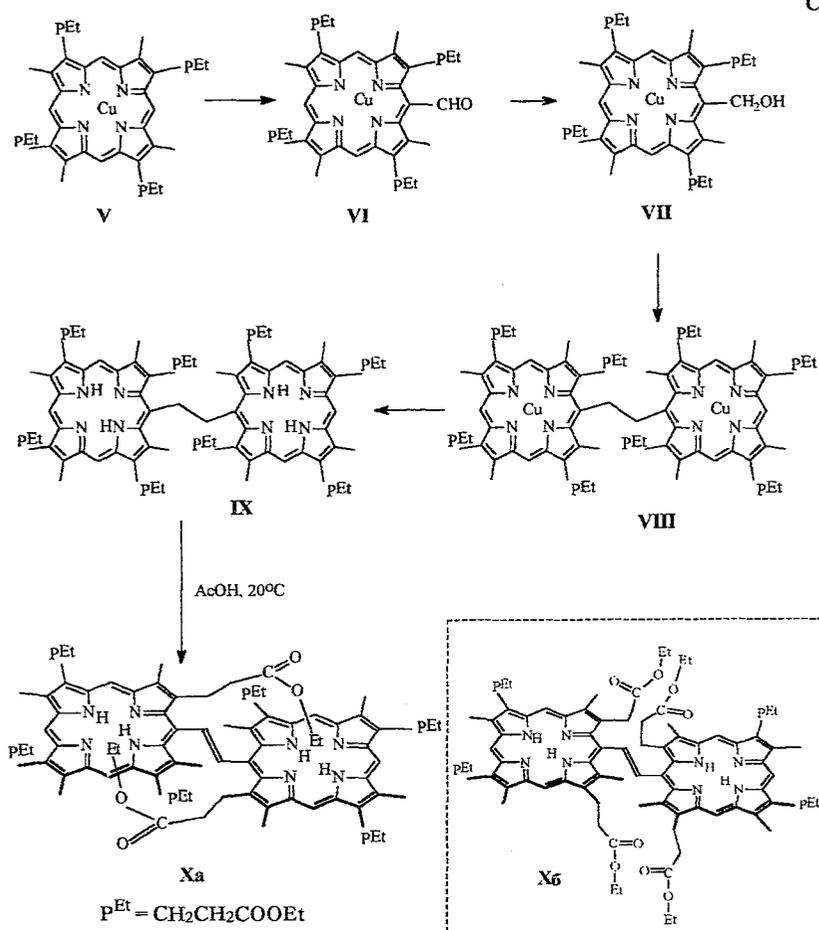
Рис. 5. Спектр ПМР димера III в CDCl_3

Интересно, что хорошо растворимый в хлороформе бисцинковый комплекс *цис*-этилендимера Пб за несколько дней превращается в соответствующий труднорастворимый *транс*-изомер, который выпадает из раствора в осадок [27]. Этот факт свидетельствует о выгодности вытянутой формы для конкретного этиленбиспорфирина. Процесс изомеризации цинковых комплексов *цис*-этилендимеров в *транс*-изомеры можно значительно ускорить добавлением в раствор пиридина. Последний, образуя пентакоординатные комплексы с центральными атомами цинка, способствует разворачиванию молекулы в вытянутую форму [27].

Из-за стерических препятствий в молекулах *цис*-этиленбиспорфиринов отсутствует взаимное вращение порфириновых макроциклов относительно одинарных мостиковых связей, поскольку, как следует из данных РСА, полученных для бисмедного комплекса Пб [10, 28], эти два макроцикла почти параллельны — угол между двумя плоскостями, проведенными через центральные атомы азота, в каждом порфирине составляет всего $1,9^\circ$, а расстояние между ними 3,36 Å. Поэтому напрашивается вывод, что в случае несимметричных порфиринов при образовании *цис*-изомеров (и, возможно, *транс*-этилендимеров) должны образовываться и устойчивые *атроп*-изоме-

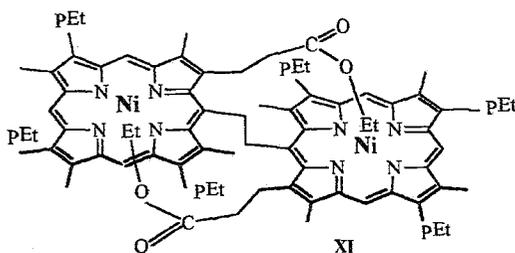
ры. Нами был исследован этот процесс при получении димерных порфиринов исходя из тетраэтилового эфира копропорфирина-I (IV) (схема 3).

Схема 3



Из Cu-комплекса IV (V) формилированием по Вильсмейеру до комплекса VI и восстановлением с помощью NaBH_4 был получен Cu-комплекс мезо-оксиметилпорфирина VII. Образование димера VIII и его деметаллирование до биспорфирина IX и превращение в *транс*-димер Xa осуществлено по методике работы [3]. Наибольшую трудность при получении димера IX высокой степени чистоты представляла стадия деметаллирования комплекса VIII, поскольку этот процесс сопровождался частичным гидролизом сложноэфирных групп при продолжительном (до 6 ч) выдерживании комплекса VIII в конц. H_2SO_4 . Необходимость такой длительной обработки вызвана тем, что после удаления первого атома меди деметаллирование второго происходило крайне медленно. Кроме того, для получения высококачественных спектров ПМР присутствие даже следовых количеств примесей медных комплексов порфиринов недопустимо.

Схема 4



Вероятнее всего, димер VIII и, возможно, димер IX в кристаллическом состоянии имеют молекулярную структуру, похожую на соответствующий бисникелевый комплекс XI, полученный нами недавно из тетраэтилового эфира никелевого комплекса мезо-диметиламинометилкопропорфирина-I [29].

Однако в спектрах ПМР этандимеров как Ni-комплекса XI, так и свободного основания IX в CDCl_3 в области мезо-протонов можно наблюдать примерно одинаковую картину из 5 сигналов в соотношении 2 : 1 : 1 : 1 : 1 (рис. 6). Этот факт был ошибочно интерпретирован нами как возможное присутствие в растворе четырех конформеров типа А, Б, В и Г.

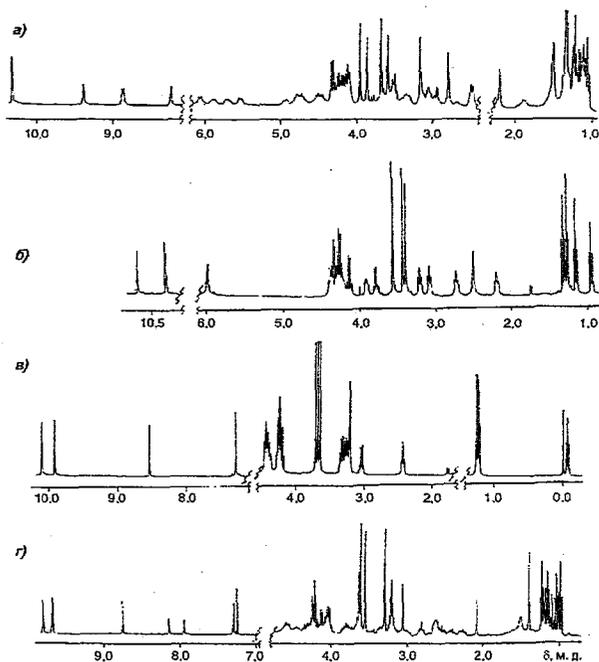
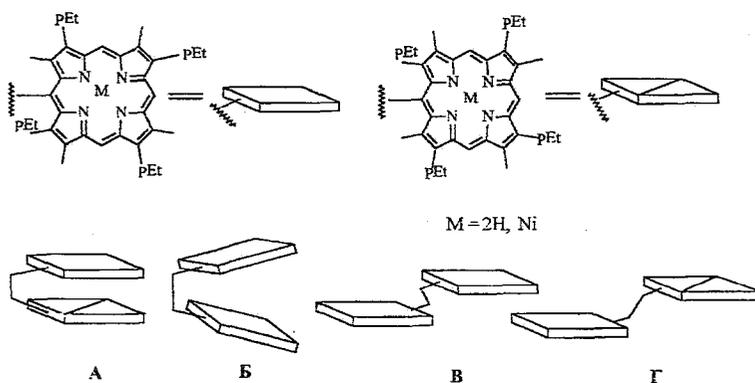


Рис. 6. Спектры ПМР димеров в CDCl_3 : а — IX; б — IX с добавлением CF_3COOD ; в — Ха; г — XIа

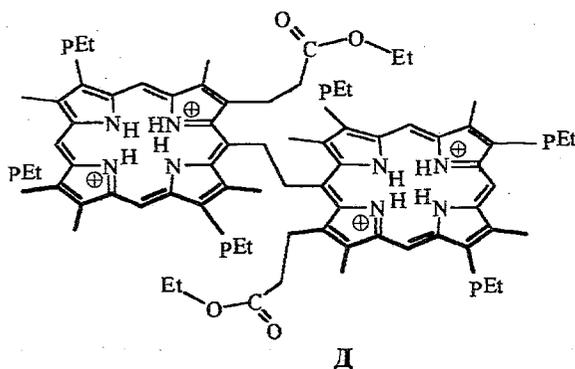
Схема 5



Для всех этих конформеров синглет при 9,85 м. д., находящийся в традиционной для мезо-протонов области, безусловно, соответствовал протонам в 15,15'-положениях, для которых *атроп*-изомерия не может вызвать заметных структурных или магнитных отличий, а остальные 4

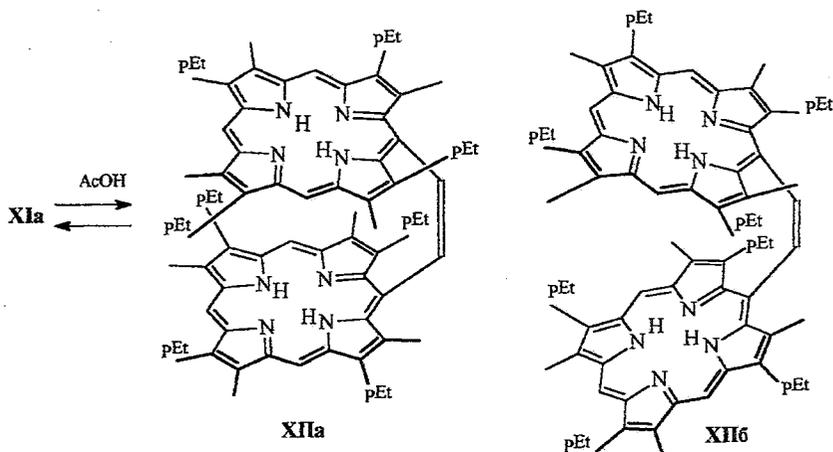
сигнала — 10,10', 20,20'-мезо-протонам, предположительно, от всех А,Б,В,Г конформеров. Мы не смогли интерпретировать соответствие каждого из этих 4 сигналов какой-то определенной конформации. Однако в спектре ПМР димера IX в протонированной форме (рис. 6, б) сигналы от 10,10',20,20'-мезо-протонов проявлялись в виде двух очень близко расположенных синглетов при 10,28 и 10,27 м. д., что свидетельствовало о возникновении единственного *атрон*-изомера Д в трансoidной конформации.

Схема 6



Окисление этандимера IX протекает стереоселективно. При анализе спектра ПМР этилендимера Ха не было обнаружено даже следовых количеств альтернативного димера Хб. Спектр ПМР *транс*-димера Ха в CDCl_3 свидетельствует о том, что это соединение находится в форме единственного *атрон*-изомера, которому, вероятно, отвечает структура Ха. Она наиболее благоприятна из стерических соображений, поскольку для структуры Хб должно осуществляться очень сильное взаимное перекрывание двух напротив расположенных остатков эфиров пропионовых кислот. По нашему мнению, такая стереоселективность связана со стерическими особенностями расположенных вблизи друг друга остатков эфиров пропионовых кислот. Характерной чертой данного спектра является смещение (рис.6, в) в сильное поле сигналов протонов двух остатков эфиров пропионовых кислот, находящихся рядом с этиленовым мостиком. Например, все протоны $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ смещены от 1 до 1,5 м. д. по сравнению с обычно наблюдаемыми сигналами для мономерных порфиринов. Взаимное влияние кольцевых токов особенно сильно сказывается на двух этильных эфирных группах, триплет метильных групп которых находится в области $-0,07$ м. д. Это свидетельствует об их нахождении над плоскостями порфириновых макроциклов вблизи центра молекулы. Таким образом, взаимное расположение остатков этиловых эфиров пропионовых кислот в *транс*-изомере Ха в растворе практически полностью совпадает с пространственным расположением этих же заместителей для Ni-комплекса этандимера XI в кристаллическом состоянии [29]. Аналогичная картина наблюдается при сопоставлении данных РСА для трансoidной конформации бисникелевых комплексов димеров I [30] и IIa [24].

Кипячение *транс*-димера Ха в AcOH или в *о*-ксилоле приводит к равновесной смеси Ха и *цис*-димера XII в соотношении 23 : 77, что свидетельствует о выгодности существования *цис*-формы. По-видимому, при образовании *цис*-димера длинные боковые заместители взаимодействуют между собой с образованием компактного клубка, что делает такое состояние термодинамически более выгодным.



По наличию двойных сигналов в области мезо-протонов и мостиковых $\text{CH}=\text{CH}$ -протонов в спектре ПМР *цис*-димера XIIa (рис. 6, з), которые подобно *цис*-димеру IIб также находятся в низком поле, можно сделать однозначный вывод о том, что превращение *транс*-изомера в *цис*-изомер сопровождается изомеризацией в две стабильные формы XIIa и XIIб в соотношении 2 : 1. Вероятнее всего, *атрон*-изомеру, образующемуся в большем количестве, соответствует стерически более благоприятная структура XIIa.

Как видно из рис. 6, з, сигналы 10,20-мезо-протонов *атрон*-изомера XIIa отличаются очень сильно (8,71 и 7,30 м. д.) друг от друга и тем более от сигнала 15-Н-мезо-протона (9,60 м. д.). Этот факт свидетельствует о том, что рассматриваемый *атрон*-изомер имеет еще и скошенную (твист) конформацию, у которой торсионный угол между $\text{C}_{\text{мезо}}-\text{C}=\text{C}-\text{C}_{\text{мезо}}$, вероятно, составляет около $50\text{--}60^\circ$. В этом случае будет наблюдаться минимальное перекрытие находящихся друг против друга периферических метильных у одного порфиринового кольца и этоксикарбонилэтильных заместителей у другого. При таком взаимном расположении макроциклов два мезо-протона (по одному от каждого порфирина) будут находиться в области максимального воздействия кольцевых токов от соседних порфириновых макроциклов, а два других в значительной мере выведены из области влияния кольцевых токов соседних порфиринов, что приведет к сдвигу мезо-протонов в низкое поле в область сигналов от 15,15'-мезо-протонов. С другой стороны, у *атрон*-изомера XIIб сигналы 10,20-мезо-протонов при 8,12 и 7,93 м. д. занимают промежуточное значение относительно аналогичных сигналов для изомера XIIa и в то же время незначительно отличаются друг от друга по химическому сдвигу. Этот факт можно объяснить только следующим образом. Вследствие сильного взаимного стерического влияния находящихся друг против друга объемистых этоксикарбонилэтильных заместителей каждого из порфириновых колец диэдрический угол между плоскостями, проведенными через четыре пиррольных атома азота каждого из порфиринов, значительно больше, чем в случае *твист*-изомера XIIa, что приводит к уменьшению и усреднению взаимного влияния кольцевых токов на 10,20-мезо-протоны.

Сопоставление спектров ПМР *цис*-димеров XIIa,б и этандимера IX в области мезо-протонов (рис. 6, а и б, з) позволяет достаточно обоснованно сделать следующий вывод. Для этандимера IX характерно присутствие в растворе хлороформа не всех возможных четырех конформационных

состояний, а только двух заслоненных А и Б, которые по своим пространственным параметрам близки *атрон*-изомерам XIIа и XIIб.

Наличие *атрон*-изомерных конформаций у IX подтверждается и тем фактом, что в его спектре (рис. 6, а) для мостиковых CH_2CH_2 -протонов наблюдается четыре группы сигналов — два дублета и два сложных мультиплета, которые попарно взаимодействуют между собой. Дублеты (5,55 и 4,96 м. д., $J = 9,7$ Гц), безусловно, отвечают симметричной конформации XIIа. Повышение температуры увеличивает скорость взаимных превращений различных форм. Так, при 140 °С спектр димера IX в области мостиковых и мезо-протонов приближается к спектру димера I, т. е. конформационные отличия исчезают.

Полученные данные позволяют объяснить существенное различие в химических сдвигах сигналов мезо-протонов у димера IX по сравнению с димером I [8]. В спектре димера I имеется сигнал 10,10', 20,20'-мезо-протонов, расположенный вблизи сигнала 15,15'-протонов. Этот факт свидетельствует о том, что основное состояние для данного димера в растворе — трансoidная заторможенная конформация, близкая по своим геометрическим параметрам к *транс*-димеру IIа.

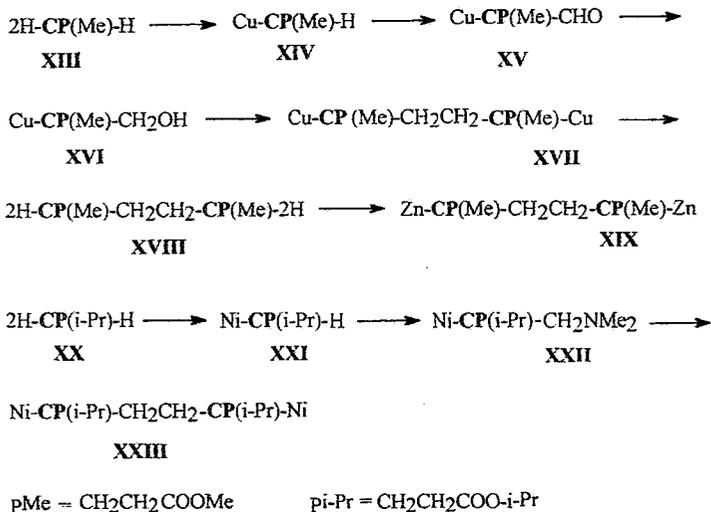
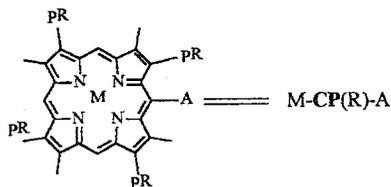
На основании приведенных фактов можно сделать следующие основные выводы.

1. Конформация этандимеров в растворах в значительной степени зависит от состава и взаимного расположения периферических β -заместителей.

2. Протонирование порфиринов способствует взаимному разворачиванию макроциклов и возникновению трансoidной конформации.

3. Образование металлокомплексов может существенно влиять на конформационное состояние этанбиспорфиринов (например, цинковый комплекс димера I в хлороформе находится исключительно в цисoidной заслоненной конформации, никелевый комплекс этого же димера — в трансoidной).

Схема 8



Для выяснения возможности направленного управления конформационным состоянием этанбиспорфиринов с помощью введения металлов, способных образовывать комплексы с экстралигандами, нами был получен бисцинковый комплекс XIX. Исходя из тетраметилового эфира копропорфирина-I XIII путем формилирования его Cu-комплекса XIV до формилпорфирина XV с последующим восстановлением до мезо-оксиметилпроизводного XVI, димеризацией последнего в ТФК до комплекса XVII и деметаллированием последнего в конц. H_2SO_4 получен димер XVIII. Мы надеялись, что цинковый комплекс этого димера XIX, по аналогии с известным комплексом III, будет существовать в хлороформе также в цисоидной форме. Исходя из этой предпосылки мы предположили, что добавление пиридина к раствору комплекса XIX приведет к образованию трансоидной конформации в виде одного или двух *atropin*-изомеров.

Димер XVIII, как и октаэтиловый эфир IX, имел в спектре ПМР аналогичные сигналы мезо-протонов, что свидетельствовало о тождественности конформационных состояний этих соединений в растворе. Принципиальные отличия наблюдались только в области NH-протонов. В спектре димера XVIII обнаружены четыре достаточно узких равных по интенсивности сигнала, что, по нашему мнению, еще раз свидетельствовало о существовании двух конформеров в равной концентрации.

Комплекс XIX в хлороформе действительно находится в форме цисоидных *atropin*-изомеров. Об этом можно судить на основании анализа электронных спектров — в них наблюдается заметный гипсохромный сдвиг полосы $Soret$ (до 395 нм), что характерно для сэндвичевых димерных ассоциатов. Так, если для ассоциатов мономерных порфиринов всегда существует концентрационная зависимость содержания димеров в растворе, то в случае комплекса XIX разбавление растворов не влияет на спектральные характеристики. Однако при добавлении пиридина наряду с координацией центральных атомов цинка с пиридином отмечалось превращение димера в вытянутую трансоидную форму. Последнее проявлялось в электронном спектре как возникновение новых полос при 423 и 432 нм. На рис. 7 показан процесс титрования комплекса XIX пиридином. Наличие изобестической точки свидетельствует о равновесном характере данного процесса. В видимой области своеобразный спектр, имеющий основную уширенную полосу поглощения при 560 и два плеча при 583 и 596 нм, при добавлении пиридина превращается в традиционный двухполосный спектр с максимумами при 559 и 597 нм, характерный для цинковых комплексов в присутствии пиридина. Такой спектр свидетельствует об отсутствии электронного взаимодействия между макроциклами.

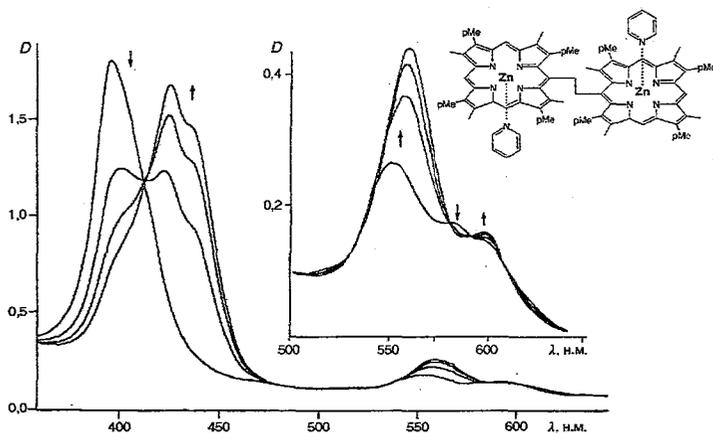


Рис. 7. Изменение электронного спектра димера XIX при постепенном добавлении пиридина (от 0 до 10%)

Однако наглядной картины одновременного присутствия в растворе двух форм — цисоидной и трансоидной — с помощью спектров ПМР нам получить не удалось. Постепенное добавление пиридина к раствору образца в дейтерохлороформе приводило лишь к сильному уширению всех сигналов и получению мало информативных спектров. Только в чистом дейтеропиридине был получен качественный спектр ПМР, из которого по присутствию в нем лишь трех синглетов мезо-протонов следовало, что димер XIX находится в единственной трансоидной *атрон*-изомерной форме, которая отличалась от димера XI в кристаллической форме лишь тем, что соседние с мезо-мостиком метоксикарбонилэтильные заместители не располагались вблизи центров противоположных макроциклов.

Для выяснения влияния температуры раствора на конформационный состав этандимеров осуществлен синтез никелевого комплекса XXIII по методике, примененной нами для синтеза димера XI [29]. Исходя из тетраизопропилового эфира копропорфина-I XX формилированием по Вильсмейеру комплекса XXI, восстановлением промежуточной иминосоли до комплекса XXII и димеризацией последнего в MeI получен димер XXIII с общим выходом 45...55%. Выбор тетраизопропилового эфира копропорфина-I был основан на предположении, что сигналы изопропильных групп можно будет более корректно отнести в спектрах ПМР, поскольку они не должны маскироваться мультиплетными сигналами групп $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ в случае существования в растворах одновременно несколько *атрон*-изомерных конформаций.

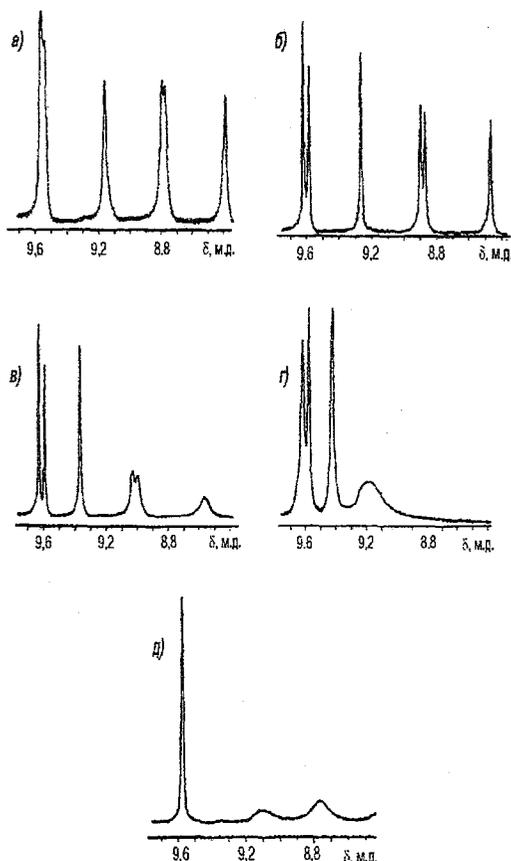


Рис. 8. Спектры ПМР димера XXIII в CDCl_3 в области мезо-протонов при: а — 293 К; б — 273 К; в — 243 К; г — 218 К; д — 318 К

При повышении температуры раствора до 318 К (рис. 8, д) происходит сильное уширение сигналов 10,10', 20,20'-мезо-протонов. Увеличение скорости взаимных превращений трансoidных и цисoidных конформаций в димере при повышении температуры почти не отражается на химических сдвигах сигналов 15,15'-протонов, которые превращаются в узкий синглет.

Мы предполагали, что понижение температуры раствора может привести к созданию более благоприятных условий для возникновения в растворе трансoidных конформаций, как, например, в случае димера I, которые предшествуют начальной стадии кристаллизации, поскольку известно, что в кристаллической ячейке бисникелевые комплексы этандимеров находятся исключительно в форме единственного трансoidного *атрон*-изомера [29, 30].

Последовательное понижение температуры (рис. 8, а—г) приводит к уширению сигналов 10,10', 20,20'-мезо-протонов, расположенных в более высоком поле. Только сигнал одного из 10,10', 20,20'-мезо-протонов, находящийся в низком поле, не меняет своей формы и лишь смещается в низкое поле к сигналам 15,15'-мезо-протонов. Смещение трех сильнополюсных сигналов с образованием одного уширенного сигнала в спектре при 218 К (рис. 8, г) позволяет предположить существование димера XXIII при данной температуре преимущественно в трансoidной конформации (ср. спектр ПМР цинкового комплекса XIX в пиридине).

Обнаруженная нами *цис-транс*-изомерия позволяет решать многочисленные задачи пространственной организации димерных порфиринов. Полученные данные о возможности изомеризации не только свободных оснований этиленбиспорфиринов, но и их монометаллокомплексов [21] значительно расширяют перспективы использования подобных соединений для изучения фотофизических, каталитических и других свойств тетрапиррольных соединений. Использование металлокомплексов, образование комплексов с экстралигандами или протонирование, а также, возможно, длинноцепных периферических β -заместителей в порфириновых кольцах — вот несколько приемов для получения фиксированных в пространстве этанбиспорфиринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР сняты на приборах Bruker WM-360 и Varian UNITY-300 в $CDCl_3$, внутренний стандарт TMS или сигнал $CHCl_3$ при 7,25 м. д., электронные спектры — на спектрофотометрах Hitachi-320 и Varian Cary 3. Масс-спектры димеров получены на приборе Finnigan MAT [31]. Для хроматографического разделения веществ применяли силикагель Merk (G 60, 0,040...0,063 мм) для колоночной хроматографии и пластинки на алюминиевой подложке для ПТСХ.

транс- и *цис*-Изомеры 1,2-ди(октаэтилпорфиринил-5)этилена (IIa,б). А. Кипятят 0,5 ч 100 мг 1,2-ди(октаэтилпорфиринил-5)этана I [8] в 75 мл $AsOH$, охлаждают, добавляют 100 мл воды, вещество извлекают хлороформом, органический слой промывают водой, упаривают досуха, хроматографируют на колонке (3 × 15 см) с силикагелем в системе хлороформ—эфир (9 : 1) для отделения *транс*-изомера IIa, затем в системе хлороформ—эфир (2 : 1) для элюирования полярной зоны, содержащей *цис*-изомер IIб. После кристаллизации из смеси хлороформ—метанол получают 26 мг (26%) IIa и 57 мг (57%) IIб. Масс-спектр, m/z (%): 1092 (M^+ , 20), 546 (100).

Спектр ПМР IIб: 9,69 (2H, с, $CH=CH$); 9,50 и 8,03 (2H и 4H, два с, 15,15'- и 10,10', 20,20'-мезо-H); 4,28, 3,20, и 1,49 (20H, дк, дк, т, 3, 7, 3', 7'- 4 × CH_2CH_3); 4,13, 3,91 и 1,88 (20H, дк, дк, т, 13,17,13', 17'- 4 × CH_2CH_3); 3,62, 3,33 и 1,49 (20H, дк, дк, т, 12,18,12', 18'- 4 × CH_2CH_3); 2,79, 2,55 и 0,75 (20H, дк, дк, т, 2,8,2', 8'- 4 × CH_2CH_3); -4,84 и -5,67 м. д. (два с, NH).

В CD_3COOD : 10,23 (2H, $CH=CH$), 9,50 и 8,55 (2H и 4H, два с, мезо-H); 4,57, 4,20, 4,00, 3,75, 3,51, 3,40 (все секстетты, 4H, 4H, 4H, 8H, 4H, 8H, 16 × CH_2CH_3); 1,84, 1,62, 1,50, 1,28 м. д. (48H, все т, 16 × CH_2CH_3).

В CS_2 : 9,57 ($CH=CH$), 9,44 и 7,86 (2H, 4H, мезо-H), 4, 13, 4,06, 3,86, 3,54, 3,25, 3,0, 2,51, 2,66 (все секстетты, каждый по 4H, CH_2CH_3), 1,88, 1,45, 1,445, 0,58 (все т, 48H, 16 × CH_2CH_3), -4,39 и -5,08 м. д. (4H, NH).

Спектр ПМР комплекса III [23]: 9,87, 8,19 (2H, 4H, два с, мезо-H); 5,22 (4H, уш. с. $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ мостик); 4,30, 4,25, 3,90, 3,72, 3,35, 3,15, 2,65, 2,40 (32H, все дк, $16 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,95, 1,65, 1,47, 1,08 м.д. (48H, все т, $16 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$). Спектр приведен для сравнения со спектром IIб.

Данные спектра ПМР в CDCl_3 для *транс*-димера IIа приведены в [8].

Б. Кипятят 1 ч 10 мг комплекса IIа в 15 мл *о*-ксилола, растворитель упаривают в вакууме досуха, остаток хроматографируют на пластинке с силикагелем в системе хлороформ—эфир (9 : 1) и получают 3 мг комплекса IIа и 4 мг димера IIб.

Медный комплекс тетраэтилового эфира мезо-формилкопропорфирина-I (VI). К комплексу Вильсмейера из 6 мл ДМФА и 5 мл ROCl_3 приливают раствор 1 г комплекса V (полученного с количественным выходом нагреванием порфирина IV и ацетата меди в хлороформе) в 120 мл дихлорэтана. Смесь нагревают 45 мин при 65 °С, растворитель удаляют в вакууме, маслянистый остаток выливают при интенсивном перемешивании в 200 мл холодной воды, вещество извлекают 200 мл хлороформа, промывают водой, добавляют раствор 3 г КОН в 50 мл воды, кипятят 10 мин, органический слой отделяют, хроматографируют на колонке (5 × 5 см) с силикагелем, основную фракцию упаривают в вакууме, кристаллизуют из смеси хлороформа с этанолом и получают 800 мг (79%) комплекса V.

Медный комплекс тетраэтилового эфира мезо-оксиметилкопропорфирина-I (VII). К раствору 800 мг комплекса VI в 55 мл хлороформа добавляют раствор 300 мг NaBH_4 в 25 мл MeOH, перемешивают 15 мин до отсутствия в реакционной смеси исходного, добавляют 200 мл воды, встряхивают, органический слой отделяют, хроматографируют на колонке (4 × 5 см) с силикагелем, основную фракцию упаривают, кристаллизуют из смеси хлороформа с этанолом и получают 760 мг (95%) комплекса VII.

Октаэтиловый эфир 1,2-ди(мезо-копропорфинил-I)этана (IX). Выдерживают 30 мин 210 мг комплекса VII в 1 мл ТФК, раствор выливают в 50 мл воды, вещество извлекают хлороформом, упаривают досуха, хроматографируют на колонке (4 × 25 см) с силикагелем в системе CCl_4 —эфир (4 : 1, затем 3 : 2). Вначале элюируется димерный комплекс VIII (55 мг), а затем непрореагировавший комплекс VII (91 мг), который подвергают повторной обработке ТФК. Дополнительно выделяют 44 мг димера VIII. Общий выход димера VIII 46%.

Выдерживают 6 ч 135 мг димера VIII в 15 мл конц. H_2SO_4 , выливают на 100 г мелкоизмельченного льда, смесь нейтрализуют водным аммиаком, вещество извлекают хлороформом, хроматографируют на колонке (4 × 25 см) с силикагелем в системе хлороформ—эфир (10 : 1) и выделяют 71 мг (65%) димера IX. Масс-спектр, m/z (%): 1561 (M^+ , 50), 1489 (8), 794 (15), 780 (100), 766 (30), 708 (22), 694 (18). Спектр ПМР: 9,85 (2H, с, 15,15'-H); 9,89, 8,54, 8,49, 8,10 (4H, все с, 10,10', 20,20'-H); 5,55, 5,40, 5,12, 4,96 (4H, д, м, м, д, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ этанового мостика, $J = 9,7$ Гц); 3,72, 3,70, 3,45, 3,38, 3,06, 2,74, 1,97 и 1,38 (24H, все с, $8 \times \text{CH}_3$ кольца); сигналы от $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ и CH_2CH_3 образуют многочисленные мультиплеты в области 4,56...1,75 м.д.; 1,26...1,15 (18H, перекр. т, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,03, 0,99 (6H, два т, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); -3,90, -4,99, -5,01 м. д. (4H, уш. с, NH).

В *м*-ксилоле- D_{10} : 10,27 (2H, с, 15,15'-H); 9,37, 8,89, 8,87, 8,28 (4H, все с, 10,10', 20,20'-H); 5,90 и 5,40, 5,73 и 5,56 (4H, все м, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ этанового мостика); 3,91 и 3,82, 3,65 и 3,56, 3,16 и 3,81, 2,12 и 1,45 м. д. (24H, все с, $8 \times \text{CH}_3$ кольца).

В $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOD}$: 10,64 (2H, с, 15,15'-H); 10,28 (2H, с, 10,10'-H); 10,27 (2H, с, 20,20'-H); 5,98 (4H, уш. с, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ этанового мостика); 4,37...4,13 перекр. т и к, 3,91 т, 3,78 к, 3,20 т, 3,08 т, 2,78 т, 2,19 т ($8 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ и $4 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,55, 3,43, 3,39, 2,50 (все с, $8 \times \text{CH}_3$ кольца); 1,33, 1,28, 1,16, 0,96 м. д. (24H, все т, $8 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$).

транс- и *цис*-Изомеры октаэтилового эфира 1,2-ди(мезо-копропорфинил-I)этилена (Xа) и (XIа,б). А. Раствор 25 мг этандимера IX в 15 мл AcOH выдерживают 1 ч при 60 °С, выливают в воду, вещество извлекают хлороформом, хроматографируют на колонке (3 × 10 см) с силикагелем в системе хлороформ— CCl_4 —эфир (2 : 3 : 1) и выделяют из более подвижной фракции после перекристаллизации из смеси хлороформа с MeOH 19 мг *транс*-изомера Xа и из менее подвижной фракции — 2 мг *цис*-изомера XIа,б. Масс-спектр Xа, m/z (%): 1560 (M^{+4} , 100), 780 (40), 767 (35), 706 (25), 643 (10). Масс-спектр XIа,б: m/z (%): 1560 (M^{+4} , 100), 780 (50). Спектр ПМР Xа: 10,10, 10,09, 9,90 (2H, 2H, 2H, все с, мезо-H); 8,52 (2H, с, $\text{CH}=\text{CH}$); 4,43...4,38, (перекр. т и м, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 4,26 и 2,42 (4H, 4H, два т, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 3,71, 3,67, 3,63, 3,20 (24H, все с, CH_3 кольца); 4,25...4,21 (12H, перекр. к, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,31...3,23 (12H, перекр. т, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 3,03 и -0,07 (10H, к и т, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,26, 1,24, 1,22, (все т, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); -2,56 м. д. (NH).

В $\text{CDCl}_3 + 1\% \text{CF}_3\text{COOD}$): 10,54, 10,40, 10,21, 10,16 (8H, все с, мезо-Н и $\text{CH}=\text{CH}$); 4,39...4,26, 4,03 м, 3,59 м, 3,15 т, 3,08 т, 2,89 м (24H, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 3,52, 3,50, 3,38 (12H, 6H, 6H, все с, $8 \times \text{CH}_3$ кольца); 2,31, 0,83 (10H, м и т, $2 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,333, 1,31, 1,29 м. д. (18H, все т, $6 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$).

Спектр ПМР XIIa: 9,72 (с $\text{CH}=\text{CH}$), 9,59, 8,71, 7,30 (все с, мезо-Н); 3,61, 3,55, 3,30, 1,44 (все с, CH_3 кольца); -4,90 и -5,70 м. д.

Спектр ПМР XIIб: 9,70 (с $\text{CH}=\text{CH}$), 9,60, 8,12, 7,93, (все с, мезо-Н); 3,63, 3,21, 3,07, 2,12, (все с, CH_3 кольца); -4,70 и -5,53 м. д. (два с, NH).

Спектр ПМР XIIa,б: 4,50...2,0 (многочисленные группы м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$, CH_2CH_3); 1,28...1,05 м. д. (перекр. т, CH_2CH_3).

Б. Кипячением 30 мин 35 мг димера IX 15 мл AsOH получают после разделения методом ПТСХ на пластинках с силикагелем 9 мг *транс*-изомера Xa и 15 мг *цис*-изомера XIIa,б.

Цинковый комплекс октаметилового эфира 1,2-ди(мезо-копропорфиринил-1)этана (XIX). Раствор 500 мг Cu -комплекса XIV, полученного с количественным выходом при обработке порфирина XIII ацетатом меди в хлороформе—метаноле, приливают к комплексу, полученному из 3 мл POCl_3 и 3 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивают 30 мин при 60 °С, растворитель упаривают в вакууме, к маслянистому остатку быстро добавляют при интенсивном перемешивании 100 г мелко измельченного льда, через 10 мин выпавший осадок «фосфорного комплекса» отфильтровывают, растворяют в 50 мл метанола, нагревают до 40 °С и при перемешивании добавляют по каплям за 5 мин 500 мг NaOH в 10 мл воды. Через 30 мин выпавший красный осадок комплекса XV отфильтровывают, промывают водой, сушат, растворяют в 20 мл хлороформа, фильтруют через слой силикагеля (1 см), растворитель упаривают, остаток растворяют в 20 мл хлористого метилена и сразу добавляют к нему быстро приготовленный раствор 150 мг NaBH_4 в 5 мл метанола, перемешивают 20 мин до завершения реакции восстановления, добавляют 100 мл воды, органический слой отделяют, фильтруют через слой окиси алюминия (1 см), упаривают досуха и получают 420 мг комплекса XVI. К 400 мг тщательно высушенного в вакууме комплекса XVI добавляют 2 мл ТФК, перемешивают при интенсивном встряхивании 15 мин, реакционную смесь упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 80 мл хлороформа, промывают водой и хроматографически на колонке (3×10 см) с силикагелем выделяют 180 мг димера XVII, из которого после деметаллирования 6 ч в 20 мл конц. H_2SO_4 выделяют 120 мг димера XVIII. Нагревание последнего с 240 мг ацетата цинка в 40 мл смеси хлороформ—метанол (9 : 1) с последующей хроматографической очисткой на колонке (3×15 см) с силикагелем (хлороформ—эфир, 9 : 1) приводит к бисцинковому комплексу XIX с количественным выходом. Спектр ПМР димера XVIII: 9,88, 9,87, 8,71, 8,56, 8,50, 8,29 (6H, все с, мезо-Н); -3,82, -3,90, -4,92, -5,02 м. д. (4H, все с, NH).

Спектр ПМР димера XIX в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$: 9,87, 9,85, 9,80 м. д. (2H, 2H, 2H, все с, мезо-Н); протоны остальных заместителей проявляются как уширенные группы сигналов в области 4,5...1,1 м. д.

Никелевый комплекс октаизопропилового эфира 1,2-ди(мезо-копропорфиринил-1)этана (XXIII). А. К раствору 100 мг комплекса XXI в смеси 50 мл хлористого метилена и 1 мл ДМФА добавляют 1 мл POCl_3 , перемешивают 1,5 ч при 40 °С, промывают водой, концентрируют, разбавляют 40 мл метанола, добавляют 50 мг NaBH_4 , перемешивают 15 мин, промывают водой, вещество дополнительно извлекают хлороформом, упаривают, хроматографируют на колонке (3×10 см) с силикагелем. Основное вещество элюируют смесью хлористый метилен—метанол (19 : 1), упаривают в вакууме и получают 87 мг (82%) комплекса XXII. УФ спектр в хлороформе, λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$): 410 (210), 539 (11,5), 578 нм (16,8). Спектр ПМР: 9,42, 9,39, 9,37 (3H, все с, мезо-Н); 5,22...5,02 (6H, перекр. м, CH_2-NMe_2 , CHMe_2); 4,20...4,05 (8H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 3,46, 3,38, 3,37, 3,32 (12H, все с, CH_3 кольца); 3,20...2,90 (8H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 1,36 (6H, с, NMe_2); 1,32...1,15 м. д. (24H, перекр. д, CHMe_2).

Б. Кипятят 2 ч 100 мг комплекса XXII в смеси 10 мл хлористого метилена и 10 мл MeI , растворитель упаривают досуха, остаток хроматографируют на колонке (3×30 см) с силикагелем вначале в системе хлористый метилен—гексан (4 : 1) для отделения малополярных продуктов, затем в системе хлористый метилен—эфир (9 : 1). Основную фракцию отделяют, упаривают досуха, растворяют в 0,1 мл хлористого метилена, добавляют 15 мл метанола, выдерживают в холодильнике несколько дней и выделяют 45 мг прекрасно сформированных кристаллов комплекса XXIII. УФ спектр в хлороформе, λ_{max} ($\epsilon \times 10^{-3}$): 405 (180), 543 (16,5), 574 нм (21,5).

Авторы выражают искреннюю благодарность А. М. Шульге и А. С. Московкину за съемку некоторых ПМР и масс-спектров соединений,

приведенных в статье, а также РФФИ (грант № 96-03-32102a/110) за финансовую поддержку данного направления исследований, Centre for Instrumental and Developmental Chemistry Q. U. T. (Australia) за возможность проведения ряда химических исследований (Г.В.П., Д.В.Я.), The Japan Soc. for The Promotion of Sci. (В.В.Б.) и Grant-in-Aid (04403007) from the Ministry of Education, Science, and Culture, Japan (E.C.) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В., Яшунский Д. В., Московкин А. С. // ХГС. — 1997. — № 3. — С. 324.
2. Ponomarev G. V., Borovkov V. V., Sugiura K., Sakata Y., Shul'ga A. M. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 2153.
3. Ponomarev G. V., Borovkov V. V., Shul'ga A. M., Sakata Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1994. — N 17. — P. 1927.
4. Nagata T., Marujama R., Toriumi K. // Angew. Chem. — 1991. — Vol. 103. — P. 579.
5. Wasielewski M. R. // Chem. Rev. — 1992. — Vol. 92. — P. 435.
6. Пономарев Г. В. // Дис....д-ра хим. наук. — М., 1984.
7. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 278.
8. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.
9. Borovkov V. V., Ponomarev G. V., Ishida A., Kaneda T., Sakata Y. // Chem. Lett. — 1993. — N 8. — P. 1409.
10. Senge M. O., Gerzevske K. R., Vicente M. G. H., Forsyth T. P., Smith K. M. // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. — 1993. — Vol. 32. — P. 750.
11. Higuchi H., Shimizu K., Sugiura K.-I., Sakata Y. // Tetrah. Lett. — 1995. — Vol. 36. — P. 5359.
12. Yashunsky D. V., Ponomarev G. V., Arnold D. P. // Tetrah. Lett. — 1995. — Vol. 36. — P. 8485.
13. Jaqinod L., Nurco D. J., Medforth C. J., Pandey R. K., Forsyth T. P., Olmstead M. M., Smith K. M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1996. — Vol. 35. — P. 1013.
14. А. с. 1172922 СССР / Г. В. Пономарев, А. М. Шульга // Б. И. — 1985. — № 30. — С. 99.
15. А. с. 1172923 СССР / Г. В. Пономарев, А. М. Шульга // Б. И. — 1985. — № 30. — С. 99.
16. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1430.
17. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1692.
18. Yashunsky D. V., Ponomarev G. V., Arnold D. P. // Tetrah. Lett. — 1996. — Vol. 37. — P. 7147.
19. Arnold D., Johnson A. W., Winter M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1977. — N 7. — P. 1643.
20. Smith K. M., Bisset G. M. F., Bushell M. J. // Bioorg. Chem. — 1980. — Vol. 9. — P. 1.
21. Яшунский Д. В., Пономарев Г. В., Арнольд Д. П. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1659.
22. Chachivilis M., Chirvony V. S., Shulga A. M., Kallebring B., Larsson B., Sundstrom V. // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 13857.
23. Chachivilis M., Chirvony V. S., Shulga A. M., Kallebring B., Larsson B., Sundstrom V. // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — P. 13867.
24. Kitagawa R., Kay Y., Ponomarev G. V., Sugiura K., Borovkov V. V., Sakata Y. // Chem. Lett. — 1993. — N 6. — P. 1071.
25. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1979. — № 7. — С. 923.
26. Sugiura K., Sakata Y., Ponomarev G. V., Okubo S., Tajiri A., Iwasaki A., Hino S. // Synth. Met. — 1995. — Vol. 71. — P. 2095.
27. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1339.
28. Senge M. O., Vicente M. G. H., Gerzevske K. R., Forsyth T. P., Smith K. M. // Inorg. Chem. — 1994. — Vol. 33. — P. 5625.
29. Senge M. O., Ponomarev G. V., Forsyth T. P., Smith K. M. // Z. Naturforsch. — 1996. — Bd 51b. — S. 1644.
30. Hitchcock P. B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1983. — N 9. — P. 2127.
31. Карндах И. М., Московкин А. С., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 11. — С. 1478.

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

Поступило в редакцию 14.03.97

ISIR Osaka Univ., 8-1 Mihoga-oka Ibaraki,
Osaka, 567 Japan

QUT GPO Box 2434 Brisbane 4001, Australia