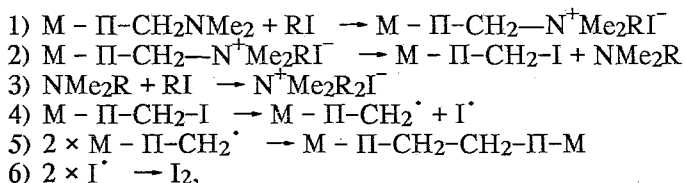


Поскольку в результате данной реакции помимо димера II образуются еще два продукта — молекулярный I_2 и четвертичная соль $N^+Me_2Et_2I^-$ или $N^+Me_4I^-$, в зависимости от используемого галоидного алкила, механизм димеризации можно представить следующей общей схемой:



где $M = 2H, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}$ и др.; Π — дианион порфирина или хлорина; $R = Me, Et, Pr$ и, возможно, другие низшие алкилы.

Основываясь на предлагаемом механизме реакции, легко объяснить исключительно высокие выходы димерных продуктов. В настоящее время нами уже получен целый ряд этан-биспорфиринов и хлоринов и их металлокомплексов с выходами 72...92% производных этиопорфирина-I, копропорфирина-I, октаэтилпорфирина и октаэтилхлорина. Естественно, что для получения димеров порфиринов и хлоринов с таким же успехом можно использовать не только *мезо*-диметиламинометильные производные, но и любые другие N-замещенные *мезо*-аминометильные производные порфиринов и хлоринов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1430.
2. Arnold D., Johnson A. W., Winter M. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1977. — N 14. — P. 1643.
3. Пономарев Г. В., Розынов Б. В. // ХГС. — 1973. — № 9. — С. 1172.
4. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.

Г. В. Пономарев

Институт биофизики Министерства
здравоохранения России,
Москва 123182

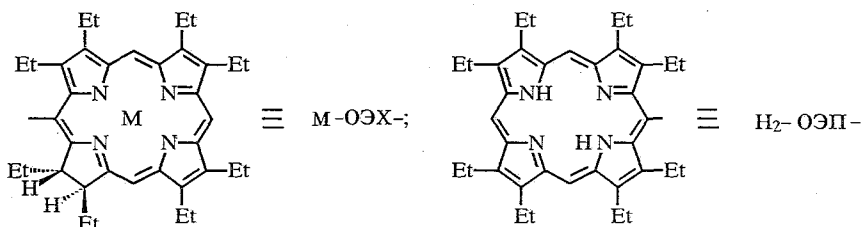
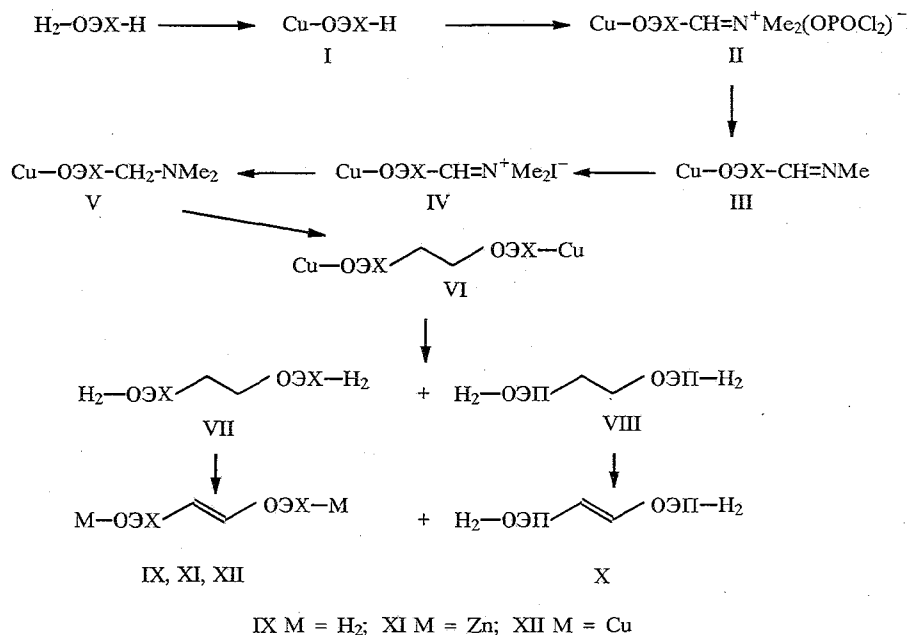
Поступило в редакцию 03.12.93

ПЕРВЫЙ СИНТЕЗ

транс-1,2-бис(*транс*-ОКТАЭТИЛХЛОРИН-20-ИЛ)ЭТИЛЕНА

Благодаря открытым нами двум общим реакциям в химии порфиринов — димеризации *мезо*-диметиламинометилпорфиринов при их нагревании в низших йодистых алкилах до этан-биспорфиринов [1, 2] и самопроизвольного окисления этан-биспорфиринов в *транс*-этилен-биспорфирины в растворах уксусной и других жирных кислот [3—6] — представляло интерес исследовать возможность аналогичных превращений у соединений хлоринового ряда с целью создания адекватной модели фотосинтетической «специальной пары».

Синтез димеров осуществлен исходя из *транс*-октаэтилхлорина (ОЭХ) по схеме:



Медный комплекс I легко формилируется по Вильсмейеру в растворе дихлорэтана или хлористого метилена при 20 °С до промежуточного «фосфорного комплекса» II, который без выделения обрабатывают 25% водным раствором метиламина и выделяют основание Шиффа III с выходом 80...85%. Нагревание в течение 30 мин комплекса III в MeI приводит к кристаллическому йодметилату IV, который после удаления растворителя обрабатывают 5 мин раствором NaBH₄ в MeOH и получают, после удаления растворителя и хроматографической очистки на колонке с силикагелем в системе хлороформ—ацетон (9 : 1), комплекс V с общим выходом 70...75%, считая на исходный комплекс I. Кипячение 1 ч комплекса V в MeI приводит после удаления растворителя и хроматографической очистки продуктов реакции на колонке с силикагелем в хлороформе к наиболее подвижному димеру VI с выходом 70...75%. Деметаллирование комплекса VI в смеси H₂SO₄—CF₃COOH (9 : 1) в течение 20 ч приводит к смеси димеров VII и VIII (2 : 1), строение которых подтверждено данными электронных и масс-спектров, а также сравнением с образцами, полученными по методам [3, 7]. Образование порфирин-димера VIII при деметаллировании комплекса VI обусловлено частичным окислением хлориновых макроциклов в порфириновые при деметаллировании в H₂SO₄—CF₃COOH [7]. Поскольку по своей хроматографической подвижности димеры VII и VIII различаются незначительно, они были окислены нагреванием 1 ч при 50...60 °С в AcOH в смесь этилен-бисхлорина IX и этилен-биспорфирина X с количественным выходом. Смесь разделена на колонке с силикагелем (40 × 100 мкм) в системе хлороформ—ацетон, 9 : 1, на индивидуальные продукты. При этом хлорин-димер IX имел более низкую подвижность на силикагеле по сравнению с порфирин-димером X. Из димера IX нагреванием с ацетатами цинка и меди в смеси хлороформ—MeOH получены соответствующие комплексы XI и XII. Структура димеров IX, XI и XII подтверждена данными

масс-спектров. Конформационные особенности хлорин-димера IX будут исследованы методом ПМР и опубликованы отдельно.

Как известно [4, 8], электронные спектры *транс*-этилен-биспорфиринов имеют ряд характеристических особенностей. В частности, *транс*-этилен-биспорфирины при протонировании образуют форму с интенсивной полосой поглощения в области 500...508 нм, превышающей интенсивность полосы Соре, а также широкую интенсивную полосу в области 750 нм; для Cu- и Zn-комплексов *транс*-этилен-биспорфиринов характерно расщепление полосы Соре на две компоненты. Похожие спектральные изменения обнаружены нами в электронных спектрах производных ряда хлорина IX, XI, XII.

Димер IX. УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (относительная интенсивность): 412 (5,0), 465 (2,97), 502пл (1,11), 543 (0,54), 620 (0,54), 656 (1,0), 670пл нм (0,97); в хлороформе + CF₃COOH: 389 (2,52), 497 (3,78), 700 (1,0), 748пл нм (0,83).

Комплекс XI. УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (относительная интенсивность): 406 (4,63), 419 (4,80), 469 (1,83), 538 (0,43), 577 (0,49), 629 нм (1,0).

Комплекс XII. УФ спектр, $\lambda_{\max}$ (относительная интенсивность): 400пл (3,98), 414 (4,31), 468 (2,35), 530 (0,57), 567 (0,59), 628 нм (1,0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1430.
2. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1692.
3. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 278.
4. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.
5. Ponomarev G. V., Borovkov V. V., Sugiura K., Sakata Y., Shul'ga A. M. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 2153.
6. Borovkov V. V., Ponomarev G. V., Ishida A., Kaneda T., Sakata Y. // Chem. Lett. — 1993. — P. 1409.
7. Smith K. M., Bisset G. M. F., Bushell M. J. // Bioorg. Chem. — 1980. — Vol. 9. — P. 1.
8. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1993. — № 10. — С. 1339.

Г. В. Пономарев

Институт биофизики Министерства
здравоохранения России,
Москва 123182

Поступило в редакцию 27.12.93

ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1693.

АМИНОЛИЗ ПРОДУКТА ОКИСЛЕНИЯ 2-МЕТИЛХИНОЛИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ТИОНИЛХЛОРИДОМ

Известно, что тионилхлорид окисляет метильные группы, атомы водорода которых проявляют С—Н кислотность [1]. Для продукта окисления 4-арил-2-метилхинолин-3-карбоновой кислоты тионилхлоридом доказана структура 3,3-дихлор-1,3-дигидротиено[3,4-*b*]хинолин-1-она [2]. Мы провели окисление хинолина I тионилхлоридом и изучили взаимодействие аналогичного продукта окисления II с первичными аминами.

Оказалось, что строение продуктов этой реакции зависит от природы радикала R в первичном амине. В случае стерически требовательного циклогексильного радикала реакция останавливается на стадии образования стабильного диамида IIIa. При проведении реакции с изобутиламином вначале также образуется диамид IIIб, который может быть выделен. Однако