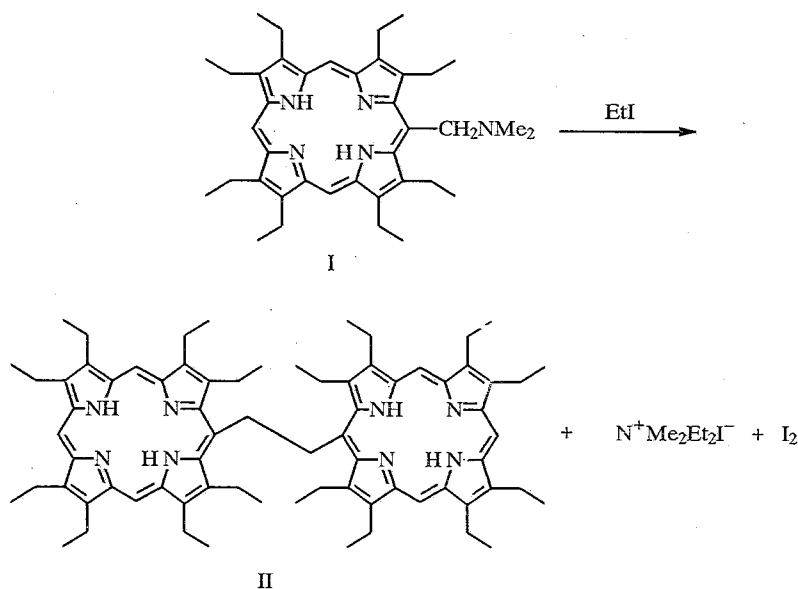


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВАЯ ОБЩАЯ РЕАКЦИЯ ДИМЕРИЗАЦИИ
мезо-АМИНОМЕТИЛПОРФИРИНОВ
 В 1,2-бис(ПОРФИРИНИЛ-5)ЭТАНЫ

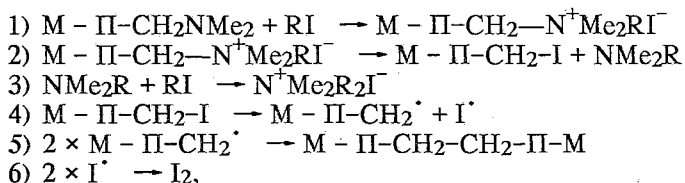
Недавно [1] нами было найдено, что Cu- и Ni-комплексы *мезо*-диметиламинометилпорфиринов при нагревании 1 ч превращаются в соответствующие металлокомплексы 1,2-бис(порфиринил-5)этанов с выходами выше 50...55%. Развивая данный метод, мы установили, что димеризация *мезо*-диметиламинометилпорфиринов имеет общий характер. При этом главное то, что в реакцию вступают не только металлокомплексы *мезо*-диметиламинометилпорфиринов, но и их свободные основания. Этот факт имеет принципиальное значение, поскольку ранее считалось, что димеризация возможна лишь для комплексов порфиринов с переходными металлами, которые участвуют в окислительно-восстановительных процессах образования свободных радикалов [2].

Так, кипячение 2 ч порфирина I, синтез которого осуществлен по методу [3], в EtI после удаления растворителя и хроматографической очистки на колонке с силикагелем в системе хлороформ—ацетон, 47 : 3, приводит к биспорфину II с выходом 87%, строение которого доказано сравнением с образцом, полученным по методу [4].



Использование в данном конкретном случае EtI вместо MeI обусловлено двумя причинами: 1) чтобы исключить или, по крайней мере, свести к минимуму алкилирование пиррольных атомов азота, поскольку известно, что продолжительное нагревание порфиринов в йодистом метиле приводит к N-метилированным порфиринам; 2) чтобы сократить время реакции за счет заметного повышения температуры проведения процесса.

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 галогидного 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. Шулга 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: