

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА
1,2-БИС(ПОРФИРИНИЛ-5)ЭТАНОВ

Обнаруженная нами недавно реакция самопроизвольного окисления этан-биспорфиринов в *транс*-биспорфинилэтилены в растворах уксусной и других жирных кислот [1—3] и затем изомеризация *транс*-димеров в *цис*-димеры [4], т. е. практически в «face-to-face» порфирины [5], являющиеся интересными моделями для изучения «специальной пары» в фотосинтезе, поставили на первый план поиск удобных и доступных методов синтеза исходных димеров порфиринов.

Известны три варианта синтеза металлокомплексов этан-биспорфиринов, которые заключаются:

1) в нагревании Cu- и Ni-комплексов *мезо*-оксиметилоктаэтилпорфирина (ОЭП) в ДМФА в присутствии каталитических количеств конц. H_2SO_4 [6] или же в выдерживании Cu-комплекса *мезо*-оксиметилхлоринов в H_2SO_4 в присутствии 10% CF_3COOH [7];

2) в восстановлении Cu-комплексов *мезо*-формил-ОЭП с помощью $LiAlH_4$ в ТГФ [6];

3) в кратковременной обработке Cu-комплексов *мезо*-окси(алкокси)метилпорфиринов CF_3COOH [2, 8].

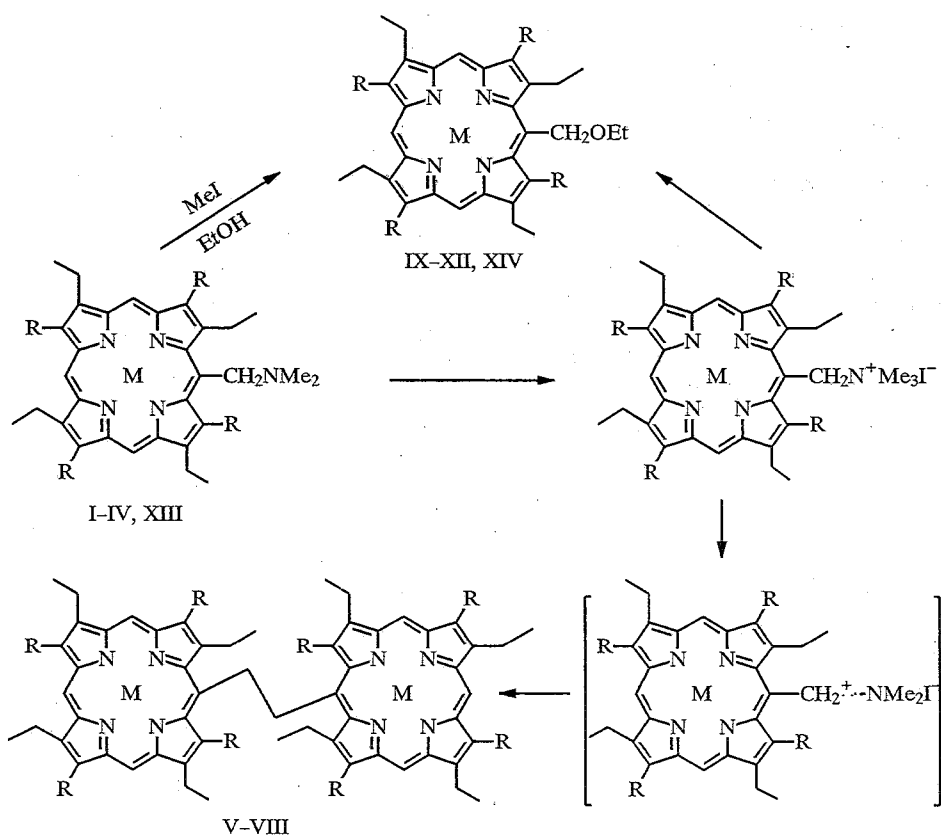
Все эти методы требуют обязательного получения комплексов *мезо*-формил- или же *мезо*-оксиметилпорфиринов, а образующиеся с выходами 30...45% димеры загрязнены значительными количествами близких по хроматографической подвижности примесных соединений.

Нами обнаружено, что Cu- и Ni-комплексы *мезо*-диметиламинотилпорфиринов I—IV, легко получаемые с высокими выходами в результате проведения реакции Вильсмейера по методу [9], при нагревании в MeI в течение 1 ч образуют биспорфирины V—VIII с выходами не ниже 50...55%. При этом целевые продукты выделяются в кристаллическом виде непосредственно из реакционной смеси. Среди побочных веществ обнаружены небольшие (5...10%) количества соответствующих металлокомплексов *мезо*-этоксипорфиринов IX—XII, образование которых обусловлено взаимодействием не вступивших в реакцию промежуточных йодметилатов с этанолом, присутствующим в хлороформе в качестве стабилизатора при проведении хроматографической очистки на силикагеле. Направленный синтез *мезо*-этоксиметилпорфиринов в похожих условиях был обнаружен нами ранее [10].

Кратковременное (15...20 мин) нагревание свободного основания порфирина XIII в MeI приводит к трудно разделяемой смеси продуктов реакции, однако в присутствии этанола образуется порфирин XIV с выходом 60...70%.

Строение полученных соединений подтверждено данными масс-спектров и сравнением с образцами, синтезированными другими методами.

Образование димерных порфиринов обусловлено постепенным расходом неустойчивых, из-за стерических факторов, йодметилатов через промежуточные карбокатионы по предложенному нами ранее механизму [2].



I, II, V, VI, IX, X R = CH₃; III, IV, VII, VIII, XI—XIV R = C₂H₅; I, III, V, VII, IX, XI M = Cu;
II, IV, VI, VIII, X, XII M = Ni; XIII, XIV M = 2H

Обнаруженный нами новый метод получения этан-биспорфиринов, без сомнения, позволит широко использовать его для получения доступных димеров порфиринов и хлоринов даже с лабильными заместителями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 278.
2. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.
3. Borovkov V. V., Ponomarev G. V., Ishida A., Kaneda T., Sakata Y. // Chem. Lett. — 1993. — P. 1409.
4. Ponomarev G. V., Borovkov V. V., Sugiura K., Sakata Y., Shul'ga A. M. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 2153.
5. Senge M. O., Gerzewske K. R., Vicente M. G. H., Forsyth T. P., Smith K. M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1993. — Vol. 32. — P. 750.
6. Arnold D., Johnson A. W., Winter M. // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1977. — N 14. — P. 1643.
7. Smith K. M., Bisset G. M. F., Bushell M. J. // Bioorg. Chem. — 1980. — Vol. 9. — P. 1.
8. А. с. 1172922 СССР / Г. В. Пономарев, А. М. Шульга // Б. И. — 1985. — № 30.
9. Пономарев Г. В., Розынов Б. В. // ХГС. — 1973. — № 9. — С. 1172.
10. Пономарев Г. В. // ХГС. — 1977. — № 1. — С. 90.

Г. В. Пономарев