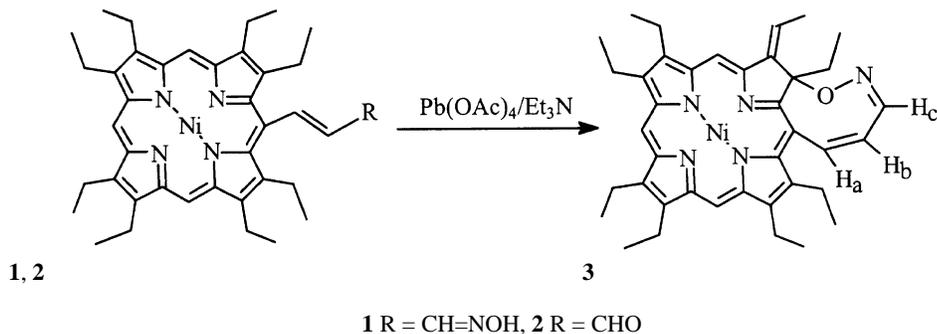


**ХИМИЯ ОКСИМОВ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ *мезо*-ФОРМИЛВИНИЛПОРФИРИНОВ.  
СИНТЕЗ ХЛОРИНА С 1,2-ОКСАЗОЦИНОВЫМ ЦИКЛОМ**

**Ключевые слова:** 1,2-оксазоцин, оксими *мезо*-формилвинилпорфиринов, тетраацетат свинца, хлорин.

Известно, что внутримолекулярные циклизации винилогов различных *мезо*-замещенных порфиринов позволяют получать хлориновые структуры с аннелированными экзоциклами. Так, циклизации *мезо*-алкоксикар-бонилвинилпорфиринов приводят к образованию пурпуринов с пятичленными экзоциклами [1], а металлопорфирины с такими заместителями как  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NMe}_2$  образуют бензохлорины с шестичленными экзоциклами [2–4].

Учитывая обнаруженную нами склонность металлокомплексов оксимов *мезо*-формилпорфиринов к циклизациям в оксазиохлорины [5, 6], мы исследовали возможность участия соответствующего винилога – оксима *мезо-транс*-формилвинилоктаэтилпорфирина (**1**) в подобного рода превращениях.



Исходное соединение **1** в виде смеси двух изомеров (*син*- и *анти*-) было получено при взаимодействии соответствующего *мезо-транс*-формилвинилпорфирина (**2**), описанного ранее [2], с солянокислым гидроксиламином в пиридине при комнатной температуре с количественным выходом. После хроматографического разделения на силикагеле выделяют подвижный и полярный изомеры в индивидуальном виде в соотношении 3:2 соответственно. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (Bruker WM-400, 400 МГц) ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) изомера **1** с более высокой хроматографической подвижностью: 9.41 и 9.39 (2H, 1H, два с, *мезо*-H); 9.15 (1H, д,  $J = 15.8$ ,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ ); 8.22 (1H, д,  $J = 9.8$ ,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ ); 5.51 (1H, д, д,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ ); 3.84–3.76 (16H, перекр. к,  $8\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.77, 1.76, 1.70 и 1.67 (24H, четыре т,  $J = 7.4$ ,  $8\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Масс-спектр (Reflex 3, Bruker MALDI):  $\text{M}^+$  660.23. Электронный спектр (Hewlett Packard HP 8453, в  $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{отн}}$ , %): 404 (8.85), 525 (1.0), 563 (1.18).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц) изомера **1** с меньшей хроматографической подвижностью: 9.41 и 9.40 (2H, 1H, два с, *мезо*-H); 9.17 (1H, д,  $J = 15.7$ ,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ ); 7.50 (1H, д,  $J = 10.3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ ); 6.04 (1H, д, д,  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}$ ); 3.84–3.76 (16H, перекр. к,  $8\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.77, 1.75, 1.70 и 1.68 (24H, четыре т,  $J = 7.9$ ,  $8\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Электронный спектр (в  $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{отн}}$ , %): 404 (9.65), 525 (1.0), 562 (1.24).

Обработка оксима **1** (в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров) тетраацетатом свинца в присутствии триэтиламина в растворе дихлорэтана при 0 °С в течение 10–15 мин с последующим хроматографическим разделением привела к образованию соединения **3** в результате окислительной циклизации с выходом 30% в виде единственного изомера по *экзо*-этилиденовой связи.

В электронном спектре соединения **3** [(в  $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $I_{\text{отн}}$ , %): 441 (3.9), 640 (1.0), 693 (1.2)] наблюдался значительный bathochromный сдвиг (~50 нм) всех полос по сравнению со спектрами никелевых комплексов традиционных хлоринов. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  хлорина **3** [( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.80, 8.67 и 8.35 (1H, 1H, 1H, все с, *мезо*-H); 8.09 (1H, д,  $J = 11.8$ ,  $\text{H}_a$ ); 7.46 (1H, д,  $J = 6.9$ ,  $\text{H}_c$ ); 5.97 (1H, д, д,  $\text{H}_b$ ); 6.55 (1H, к,  $J = 5.9$ ,  $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 3.76–3.36 (12H, перекр. к,  $6\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.28 и 2.74 (2H, два д, к,  $J = 6.75$ ,  $J = 14.0$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  хлорина.); 2.58 (3H, д,  $=\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 1.70–1.16 (18H, перекр. т,  $6\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 0.39 (3H, т,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -хлорина)] полностью соответствовал предложенной структуре и однозначно свидетельствовал об инверсии двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  ( $J = 11.8$  Гц) в образовавшемся экзоцикле. Масс-спектр (MALDI): 658.2 ( $\text{M} + \text{H}$ ). Найдено, %: C 70.92; H 6.80; N 10.35.  $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{NiO}$ . Вычислено, %: C 71.13; H 6.89; N 10.64.

Таким образом, нами было установлено, что подобно металлокомплексам *мезо*-формальдоксимпорфиринов их винилоги (типа **1**) также способны к циклизации. В химии тетрапиррольных соединений соединение **3** является первым примером макроцикла с конденсированным восьмичленным экзоциклом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. R. Morgan, A. Rampersaud, G. M. Garbo, R. W. Keck, S. H. Selman, *J. Med. Chem.*, **32**, 904 (1989).
2. D. P. Arnold, R. Gaete-Holmes, A. W. Johnson, A. R. P. Smith, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1660 (1978).

3. M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.*, **56**, 4407 (1991).
4. D. V. Yashunsky, G. V. Ponomarev, A. S. Moskovkin, D. P. Arnold, *Aust. J. Chem.*, **50**, 487 (1997).
5. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *ХГС*, 405 (2001).
6. Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев, *ХГС*, 560 (2001).

*НИИ Биомедицинской химии РАМН,  
Москва 119121  
e-mail: [geli@ibmh.msk.su](mailto:geli@ibmh.msk.su)*

**Ю. В. Морозова, Д. В. Яшунский,  
Б. И. Максимов, Г. В. Пономарев**  
*Поступило в редакцию 20.01.2003*

ХГС. – 2003. – № 3. – С. 434

---