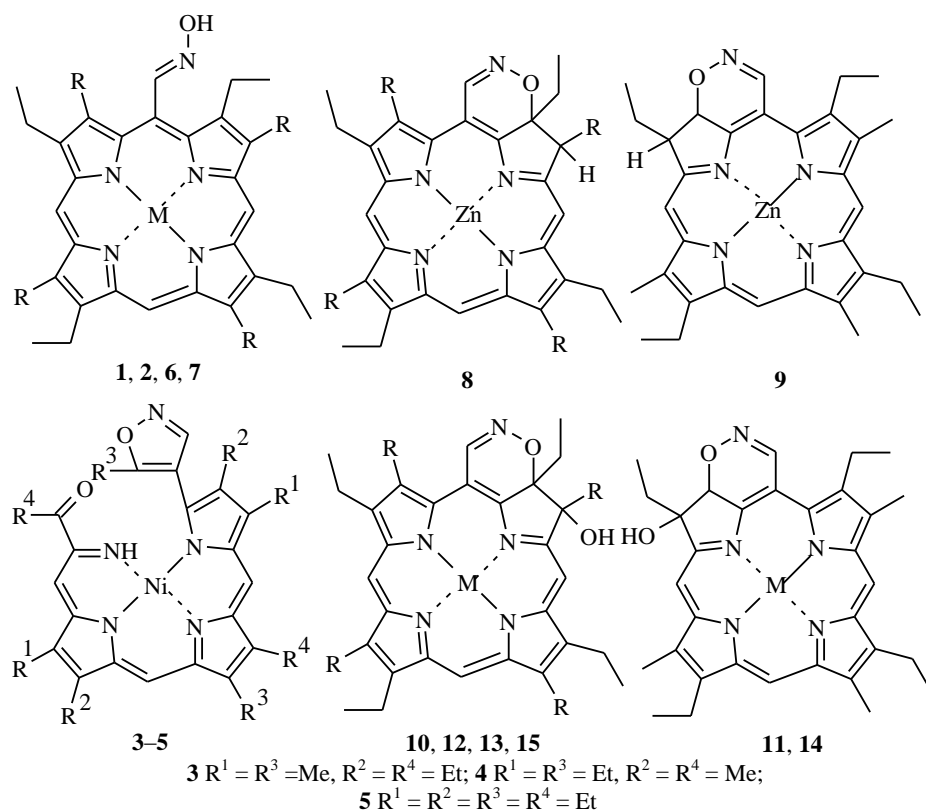


**ХИМИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ОКСИМОВ  
*мезо*-ФОРМИЛПОРФИРИНОВ. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ В  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ  
ГИДРОКСИ-1,2-ОКСАЗИНОХЛОРИНОВ**

**Ключевые слова:** гидроксид-1,2-оксазинохлорины, металлокомплексы, оксимы *мезо*-формилпорфиринов, межфазный гидролиз.

Описано [1] превращение никелевых комплексов оксимов *мезо*-формилпорфиринов **1** ( $M = Ni, R = Me$ ) или **2** ( $M = Ni, R = Et$ ) в условиях межфазного гидролиза (хлористый метилен – вода, несколько минут при комнатной температуре) в трипирролилзоксазолы **3-5**. Удивительная способность никелевых комплексов претерпевать окислительное раскрытие порфиринового цикла в определенной степени характерна и для некоторых палладиевых комплексов оксимов порфиринов. Цинковые же комплексы оксима *мезо*-формилэтиопорфирина-I **6** ( $M = Zn, R = Me$ ) и октаэтилпорфирина **7** ( $M = Zn, R = Et$ ) ведут себя совершенно по-другому. Так, при интенсивном перемешивании раствора комплекса **6** в хлористом метиле с небольшим количеством воды через несколько часов происходит трансформация исходного комплекса в два основных соединения в соотношении 2 : 1, что сопровождается изменением окраски раствора от красной до зеленой. Их электронные спектры были практически тождественны и содержали помимо полосы  $Soret$  интенсивную полосу в области 630 нм, характерную для металлокомплексов хлоринов.

Единственным возможным вариантом превращения оксима **6** в производные хлоринового ряда является образование изомерных 1,2-оксазинохлоринов **8** ( $M = Zn, R = Me$ ) и **9**. Однако из данных масс-спектров выделенных хлоринов следовало, что эти соединения отличаются от исходного оксима **1** на 16 а. е., что соответствовало присоединению одного атома кислорода к продуктам циклизации. На наш взгляд, вероятные промежуточные хлорины **8** и **9** подвергаются гидроксигированию по перекисному механизму до стабильных гидроксихлоринов **10** ( $M = Zn, R = Me$ ) и **11** ( $M = Zn$ ). Близкое по механизму окисление бензохлоринов в гидроксид-бензохлорины обнаружено при обработке Ni-комплекса  $\beta$ -*мезо*-(2-формилвинил)дейтеропорфирина-IX в концентрированной серной кислоте [2].



Очевидно, что использование симметричного оксима **7** ( $M = \text{Zn}$ ,  $R = \text{Et}$ ) в качестве исходного привело к образованию единственного продукта реакции – гидроксид-1,2-оксазиноклорина **12** ( $M = \text{Zn}$ ,  $R = \text{Et}$ ). Полученные таким образом цинковые комплексы **10**, **11** или **12** легко могут быть деме-таллированы в мягких условиях (встряхивание хлороформного раствора с 1 моль/л раствором соляной кислоты) до соответствующих свободных оснований. При этом общий выход для трансформации цинковых ком- плексов **6** или **7** в свободные основания **13** + **14** ( $M = 2\text{H}$ ,  $R = \text{Me}$ ) или в **15** ( $M = 2\text{H}$ ,  $R = \text{Et}$ ) составляет ~50%.

Обнаруженное превращение оксимов в гидроксид-1,2-оксазиноклорины имеет общий характер. Аналогичные результаты были получены при ис- пользовании в качестве исходных медного, палладиевого и платинового комплексов оксимов таких *мезо*-формилпорфиринов, как этиопорфирин- II и копропорфирин-I.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. В. Пономарев, Ю. В. Морозова, Д. В. Яшунский, *ХГС*, 277 (2000).
2. M. G. H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.*, **56**, 4407 (1991).

**Д. В. Яшунский, Ю. В. Морозова, Г. В. Пономарев**

*Институт биомедицинской химии РАМН,  
Москва 119832  
e-mail: [geliu@main.ibmh.msk.su](mailto:geliu@main.ibmh.msk.su)*

*Поступило в редакцию 02.11.2000*