

А. М. Воротников, В. Н. Копраненков, Е. А. Лукьянец

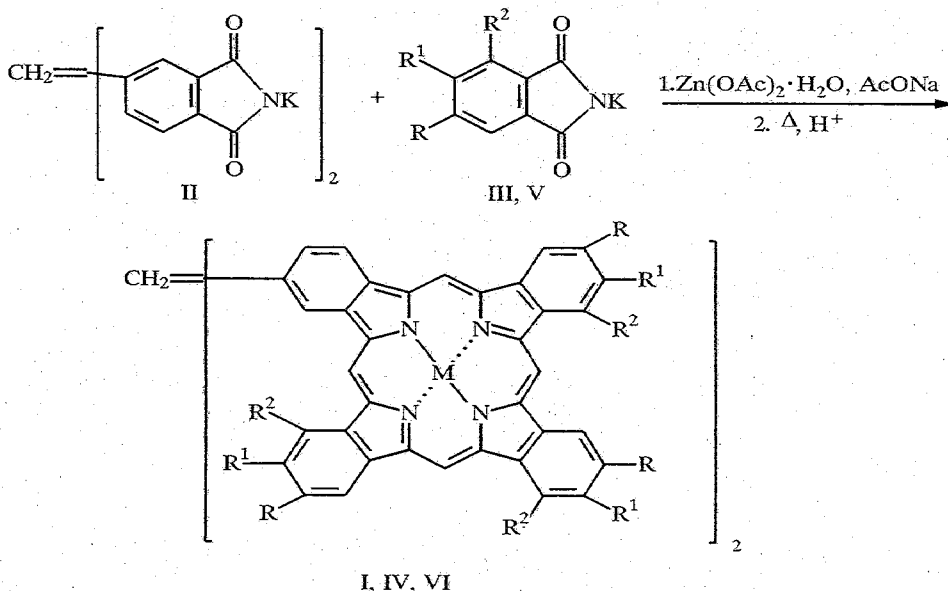
ДИМЕРНЫЕ КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННЫЕ АНАЛОГИ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА

Темплейтной конденсацией смеси N-калийимидов дифенилметан-3,3',4,4'-тетракарбоновой и фталевой кислот в присутствии ацетатов натрия и цинка при 360...420 °С получен дицинковый комплекс метиленис-4,4'-(тетрабензопорфирина). По той же схеме получен дицинковый комплекс метиленис-4,4'-(три-2,3-(1-фенилнафто)]бензопорфина. Кислотной обработкой цинковых комплексов получены свободные основания. Синтезированные соединения охарактеризованы электронными, ПМР и ИК спектрами.

В последнее время широко исследуются димерные порфирины [1, 2], ковалентно-связанные мостиком по β -углеродным атомам пиррольных фрагментов или по мезоуглеродным атомам макроцикла. Показана перспективность применения димерных порфиринов для четырехэлектронного восстановления кислорода до воды [3], фотодинамической терапии рака [4], моделирования процессов переноса энергии в молекулах хлорофилла [5] и т. д., причем отмечено превосходство их каталитической активности по сравнению с мономерными аналогами. С целью поиска термостабильных катализаторов синтезированы димерные фталоцианины подобного строения [6].

Несомненный интерес представляют не известные до настоящего времени димерные аналоги тетрабензопорфина (ТБП).

Предложенный ранее [7] метод синтеза несимметричных аренопорфинов (НАП) темплейтной конденсацией смеси имидов арен-о-дикарбоновых кислот в присутствии ацетатов натрия и цинка положен в основу при получении димерных аналогов ТБП.



$R = R^1 = R^2 = H$ (I, III, VI), $M = Zn$ (I), Hn (VI); $RR^1 = \text{бензо-}$, $R^2 = C_6H_5$ (IV, V), $M = Zn$ (IV)

Так, дицинковый комплекс метиленбис-4,4'-ТБП (I) получен конденсацией смеси N-калийбисимида дифенилметан-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (II) с фталимидом калия (III) в присутствии ацетатов натрия и цинка при 400...420 °С в течение 1 ч в токе гелия с выходом 22%. Аналогично синтезирован димерный НАП — дицинковый комплекс метиленбис-4,4'-[три-2,3-(1-фенилнафто)]бензопорфина (IV) — смешанной конденсацией N-калиевых производных бисимида II и имида 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты (V) [8] в присутствии ацетатов цинка и натрия.

Из соединения I пропусканием газообразной HCl через растворы получено свободное основание VI в конц. H₂SO₄ при 40 °С, в бензоле — при 20 °С. Одновременно с димерными аналогами ТБП I и IV в процессе синтеза образуются цинковые комплексы мономерных порфинов: ТБП и тетра-2,3-(1-фенилнафто)порфина соответственно, которые легко отделяются от димеров при хроматографировании на оксиде алюминия.

Соединение VI, в отличие от безметалльного ТБП, растворимо лишь в таких сильнополярных растворителях, как пиридин и ДМФА, поэтому его очистку осуществляли переосаждением из конц. H₂SO₄. Полученные димеры, как и симметричные и несимметричные аренопорфины, склонны к образованию сольватов [7, 9].

Строение димеров I, IV и VI подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии. Так, в ИК спектре соединения I наблюдаются полосы при 2922, 3026, 3051 и 3075 см⁻¹, характерные для валентных колебаний алифатического метиленового мостика, а в спектре соединения VI имеется широкая бесструктурная полоса при 3200 см⁻¹, относящаяся к NH-валентным колебаниям изоиндольного фрагмента.

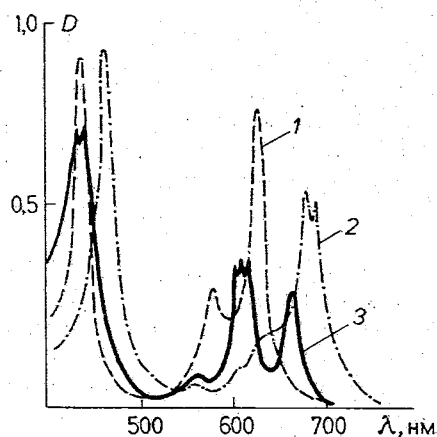
В спектрах ПМР соединений I и IV в ДМСО-D₆ наблюдается несколько сигналов протонов метиленового мостика с δ 4,16, 4,14 и 4,17, 4,14 м. д. соответственно. Наличие нескольких сигналов протонов метиленового мостика связано, вероятно, с аксиальной координацией молекул растворителя по центральному атому металла. В спектре ПМР свободного основания VI в ДМСО-D₆ в области сильного поля (δ > -3 м. д.) зафиксированы сигналы NH-протонов. Соотношение интегральных интенсивностей ароматических протонов, протонов метиленовой группы и NH-протонов для синтезированных димеров находится в хорошем соответствии с вычисленными значениями и убедительно подтверждает их структуру.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов соединений I, III и V измерены в интервале 350...750 нм. При сравнении ЭСП соединений I, III и

Электронные спектры поглощения димерных тетрааренопорфинов

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\max}$, нм (lgε) [относительная интенсивность]
I	Хлороформ	624[0,36], 570[0,05], 424[1,0]
IV	Хлороформ	698[0,56], 680[0,59], 628пл[0,2], 534[0,08], 456[1,0]
VI	Пиридин	662[0,14], 613[0,16], 607[0,2], 599[0,19], 558[0,06], 430[1,0], 415[0,84]
	Конц. H ₂ SO ₄	656[0,24], 514[0,4], 472[0,11], 430[1,0], 392[0,45]
Zn-ТБП	Пиридин	628(5,11), 583(4,20), 433(5,60), 409(4,52)*
H ₂ -ТБП	Пиридин	662(4,01), 612(4,38), 607(4,40), 600(4,33), 568(3,83), 431(4,98), 416(4,90)*

* По данным [10].



Электронные спектры поглощения соединений I (1) и IV (2) в хлороформе и IV (3) в пиридине

их мономерных аналогов [10] не наблюдается существенных различий, хотя и отмечается сужение полуширин полос Q_1 и Q_2 на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ у соединения III по сравнению с безметалльным ТБП. ЭСП соединения IV — первого представителя димерных НАП — характерен для их мономерных аналогов. Так, полоса Q представлена в виде дублета при 698 и 680 нм, а полоса Соре — синглета при 456 нм. Все полосы поглощения в ЭСП димера IV смещены bathochromно по сравнению с его мономерным аналогом [7], при этом полоса Соре смещена на 12 нм.

Общим свойством ЭСП полученных соединений является гипохромное изменение полосы Q относительно полосы Соре, по сравнению с их мономерными аналогами, что ранее отмечено и для димеров порфина [11].

Как в кислых, так и в основных средах ЭСП безметалльного соединения VI трансформируется в спектр, аналогичный для металлокомплекса, что связано с образованием более высокосимметричных дикатионных (из-за протонирования центральных атомов азота) и дианионных (из-за депротонирования центральных иминогрупп) форм.

Повышенная растворимость цинковых комплексов I и IV позволяет вводить их в полимерную матрицу (например, полиметилметакрилат), ЭСП в котором близки к таковым в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭСП растворов синтезированных соединений измерены на спектрофотометрах Hitachi-356 и Unicam-700, концентрация растворов 10^{-5} ... 10^{-3} М. Спектры ГМР соединений сняты на спектрометре Bruker MS-360 ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, внутренний стандарт ТМС, 90°C), а также на спектрометре Bruker WP-200 SU ($\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт ТМС, 80°C). ИК спектры измерены на спектрометре Perkin-Elmer 598 в таблетках КСl. Хроматографическую очистку и контроль чистоты полученных соединений осуществляли на нейтральном оксиде алюминия II ст. акт. по Брокману.

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Дифенилметан-3,3',4,4'-тетракарбоновая кислота (VII). Смесь 42 г (0,13 моль) диангидрида бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты, 34 мл 57% HCl и 34 г (1,1 моль) мелкоизмельченного красного фосфора перемешивают 90 ч при 110 ... 130°C . К реакционной массе добавляют 20% NaOH до pH 8, раствор фильтруют, фильтрат подкисляют конц. HCl до pH 4, осадок отделяют, растворитель удаляют и получают 25 г (55%) кислоты VII, $T_{\text{пл}} 286$... 289°C (из ДМФА); по данным [12], $T_{\text{пл}} 290^\circ\text{C}$.

Диангидрид дифенилметан-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (VIII). Раствор 16,7 г (0,05 моль) кислоты VII в 120 мл уксусного ангидрида кипятят 1 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и получают 11,1 г (70%) ангидрида VIII, $T_{\text{пл}} 242$... 244°C (из уксусного ангидрида); по данным [12], $T_{\text{пл}} 242$... 244°C .

Диимид дифенилметан-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты (II). Смесь 11,1 г (0,035 моль) ангидрида VII, 55 г (0,7 моль) ацетата аммония и 170 мл уксусной кислоты кипятят 3 ч, охлаждают, осадок отделяют и получают 11,1 г (~100%) имида II, $T_{пл}$ 374...375 °С (из уксусной кислоты); по данным [13], $T_{пл}$ 375 °С.

Дикалиевое производное бисимида II. Растворяют 3 г (9,4 ммоль) бисимида II при нагревании в 1,3 л этанола, затем добавляют 1,12 г (20 ммоль) КОН в 10 мл 75% этанола, смесь упаривают до 150 мл, охлаждают, осадок отделяют и получают 3,65 г (98%) дикалиевого производного бисимида II.

Дицинковый комплекс метиленбис-4,4'-(тетрабензопорфина) (I). Смесь 0,1 г (0,1 ммоль) бис-имида II, 2 г (0,01 моль) фталимида калия, 0,5 г (2,5 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 1 г (12 ммоль) ацетата натрия выдерживают 1 ч при 400...420 °С в потоке гелия. Далее смесь растирают, промывают водой, HCl (1 : 1), NH₄OH (1 : 1) и этанолом. Остаток растворяют в пиридине и переносят на хроматографическую колонку. Сначала элюируют дважды смесью бензол—пиридин, 50 : 1, а затем гексан—этилацетат—бензол—пиридин, 5 : 1 : 4 : 0,1, и получают 0,08 г (22%) комплекса I с R_f 0,4 (гексан—этилацетат—бензол—пиридин, 5 : 3 : 17 : 0,25).

Дицинковый комплекс метиленбис-4,4'-(три-2,3-(1-фенилнафто)бензопорфина) (IV). Смесь 0,3 г (1 ммоль) N-калийбисимида II, 1,5 г (5 ммоль) N-калийимида 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты [8], 1 г (4,6 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 2 г (24 ммоль) ацетата натрия выдерживают 1 ч при 380...420 °С в токе гелия. Реакционную смесь обрабатывают аналогично соединению I. Остаток растворяют в пиридине, переносят на колонку, элюируют смесью бензол—пиридин, 50 : 1, затем бензол—гексан—триэтиламин, 5 : 5 : 1, и выделяют 0,23 г (13%) соединения IV с R_f 0,28 (хлороформ).

Метиленбис-4,4'-(тетрабензопорфин) (V). Раствор 0,11 г (1 ммоль) димера I в 40 мл конц. H₂SO₄ выдерживают 1 ч при 40 °С. Реакционную смесь выливают на лед, нейтрализуют конц. NH₄OH, осадок отделяют центрифугированием, промывают водой, этанолом, сушат, хроматографируют на оксиде алюминия пиридином и получают 0,07 г (65%) соединения V. ИК спектр: 3420 см⁻¹ (ОН связ.).

Авторы выражают благодарность С. Н. Краснокутскому за съемку и интерпретацию спектров ПМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hiom J., Paine J. B., Dolphin D. N. // Can. J. Chem. — 1983. — Vol. 61. — P. 2220.
2. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ДАН. — 1983. — Т. 271. — С. 365.
3. Органические синтезы сегодня и завтра / Под ред. Б. Троста, К. Хатчисона. — М.: Мир, 1984. — 432 с.
4. Миронов А. Ф. // V Всесоюз. конф. по координац. и физ. химии порфиринов: Тез. докл. — Иваново, 1988. — С. 13.
5. Colmann J. P., Anson F. G., Bencosme C. S., Bernes C. E., Geiger T., Evitt E. R., Kreh R. P., Meier K., Pettman H. B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 2694.
6. Leznoff C. C., Marcuccio S. M., Greenberg S., Lever A. B. P., Tomer K. B. // Can. J. Chem. — 1983. — Vol. 63. — P. 623.
7. Копраненков В. Н., Воротников А. М., Иванова Т. М., Лукьянец Е. А. // ХГС. — 1988. — № 10. — С. 1351.
8. Stobbe H. // Chem. Ber. — 1907. — Bd 40. — S. 3372.
9. Копраненков В. Н., Воротников А. М., Дашкевич С. Н., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. — 1985. — Т. 55. — С. 900.
10. Березин Б. Д., Караваева Е. Б., Потапова Т. И. // Проблемы сольватации и комплексообразования. — Иваново, 1979. — С. 25.
11. Newmann K. H., Vögtle F. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1988. — P. 520.
12. Пат. США 3332964 / McCracken J. N., Schulz J. G. D., Whitaker A. C. // РЖХим. — 1969. — 2Н186П.
13. Пат. США 6414666 / Gulf Research and Development Co. // С. А. — 1966. — Vol. 64. — P. 6575.