

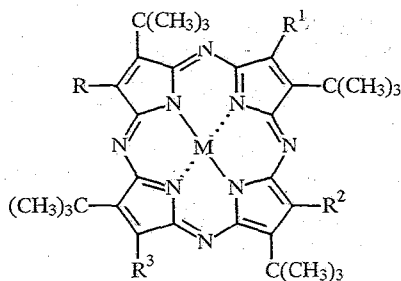
В. Н. Копраненков, И. Д. Мундштукова, Е. А. Лукьянец

НИТРОЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРАЗИНЫ

Нитрованием тетра(*трет*-бутил)порфиразина и его металлических комплексов различными нитрующими агентами получены их моно-, ди-, три- и тетранитропроизводные; металлические комплексы получены также металлизированием соответствующих безметалльных нитропорфиразинов. Структура синтезированных соединений подтверждена электронными, масс-спектрами и спектрами ПМР.

Молекула порфиразина, обладающая повышенной стабильностью к окислительным процессам по сравнению с порфиринами и даже фталоцианинами [1], представляет интерес в синтезе соединений, используемых в качестве прочных пигментов, катализаторов различных реакций и т. д. Увеличение стабильности может быть достигнуто при введении в макрокольцо порфиразина электроноакцепторных заместителей (например, нитрогрупп). В литературе нитрозамещенные порфиразины не известны, в предпринятых же нами попытках их синтеза исходя из 1-арил-2-нитромалеонитрилов [2] последние легко изомеризуются в условиях реакции с образованием неактивных *транс*-изомеров.

С целью получения нитрозамещенных порфиразинов изучено нитрование тетра(*трет*-бутил)порфиразина (I), его кобальтового (II) и медного (III) комплексов. В качестве нитрующих агентов использовали растворы различных концентраций дымящей азотной кислоты в уксусной кислоте, а также нитроний-борофторид в сульфолане и тетраоксид диазота в гексане. При нитровании безметалльного соединения I смесью дымящей азотной и ледяной уксусной кислот, 1 : 2, при 20...25 °С в течение 3...5 мин образуется смесь соединений ди- (IV), три- (V) и тетранитротетра(*трет*-бутил)порфиразина (VI) с выходами 25,5, 23 и 36,5% соответственно, а также двух более полярных соединений («зеленого» и «синего»). Продукты мононитрования в этих условиях не обнаружены. При увеличении выдержки реакции до 2 ч образуется смесь соединений V и VI с выходами 5 и 72%. Мононитротетра(*трет*-бутил)порфиразин (VII) получен нитрованием соединения I лишь 2% раствором азотной кислоты в уксусной кислоте с выходом 6,5% в смеси с динитропроизводным IV и исходным соединением I (70%).



IV-XV

VII M = 2H, R = NO₂, R¹ = R² = R³ = H; IV M = 2H, XI Co, XIII Zn, R = R¹ = NO₂ или R = R² = NO₂, R² = R³ = H; V M = 2H, IX Cu, XII Co, XIV Zn, R = R¹ = R² = R³ = NO₂

Нитрование порфиразина I дымящей азотной кислотой в уксусной кислоте, 1 : 2, протекает легче, чем с октазамещенными порфирином и хлорином [3]. Октаэтилпорфирин в этих же условиях образует через 1,5 мин продукт монозамещения с выходом 92%, через 30 мин — в основном динитропроизводное и лишь через 3 ч наблюдается появление небольшого количества тринитропроизводного. Образование продукта тетразамещения не обнаружено вовсе.

При нитровании кобальтового комплекса II этим же нитрующим агентом в течение 3 мин с выходом 51,5% получен лишь тетранитротетра(*трет*-бутил)порфиразин кобальта (VIII), в случае медного комплекса III в этих условиях образуется смесь три- (IX) и тетранитротетра(*трет*-бутил)порфиразина меди с выходами 13,5 и 45%.

Другим подходом к синтезу металлических комплексов порфиразинов является металлизирование соответствующих безметалльных соединений. Так, кобальтовые комплексы ди- (XI), три- (XII) и тетранитротетра(*трет*-бутил)порфиразина (VIII) получены из порфиразинов IV—VI и хлористого кобальта в кипящем трихлорбензоле в присутствии каталитических количеств молибдата аммония с выходами 21, 67 и 92% соответственно. Эти значения указывают на то, что повышение кислотности иминогрупп в данном ряду способствует повышению выхода в реакции металлизирования. Аналогично из безметалльных соединений IV и VI и ацетата цинка кипячением в течение 2...3 мин получены цинковые комплексы ди- (XIII), три- (XIV) и тетранитротетра(*трет*-бутил)порфиразина (XV) практически с количественными выходами.

Нитрование порфиразинов I—III нитрующей смесью протекает, вероятно, по электрофильному механизму с участием нитроний-катиона. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве нитрующего агента нитроний-борофторида.

Нитрование соединения I тетраоксидом диазота протекает, по-видимому, по радикальному механизму, но, тем не менее, приводит к образованию тех же продуктов, хотя и с иным соотношением. Так, при нитровании соединения I этим способом при комнатной температуре в течение 10 мин получена смесь соединений IV (3%) и V (5%); при увеличении продолжительности реакции до 1 ч образуется смесь соединений IV (4%), V (9%) и VI (1,5%) наряду со значительным количеством продуктов деструкции.

Данные квантово-химического расчета электронной плотности молекулы порфиразина [4] находятся в соответствии с полученными нами экспериментальными данными.

Синтезированные комплексы — кристаллические вещества фиолетового цвета с различными оттенками, обладающие высокой растворимостью в широком ряду органических растворителей (гексан, бензол, хлороформ и т. д.), что облегчает их хроматографическую очистку, а также делает возможным проведение спектральных исследований в малополярных органических растворителях. Некоторые из них (например, цинковые комплексы XIV—XVI) обладают интенсивной красной флуоресценцией, несмотря на присутствие в молекуле нитрогрупп, являющихся обычно ее тушителями. Ряд соединений отличается четкими температурами плавления: $T_{пл}$ соединения V 270...272 °C, XII — 62...64 °C, IV — 323...325 °C. Нитросоединения V и X образуют достаточно прочные сольваты соответственно с гексаном и бензолом.

В ИК спектрах нитропроизводных IV—VII в таблетках KBг обнаружены полосы в интервалах 1363...1386 и 1515...1558 $см^{-1}$, характерные для симметричных и несимметричных валентных колебаний нитрогрупп [5], а также полосы в области 835...860 $см^{-1}$, характерные для C—N колебаний. С увеличением количества нитрогрупп в молекуле порфиразина наблюдается смещение полос валентных колебаний нитрогрупп в область высоких частот;

трет-бутильные группы проявляются в виде триплетов при 2870...2990 см⁻¹. В ИК спектре соединений IV—VI в таблетках КВг в области высоких частот имеются две полосы — диффузная при 3060...3270 см⁻¹ и узкая при 3295...3305 см⁻¹, отнесенные к колебаниям связанных и свободных N—H групп. В их ИК спектре в четыреххлористом углероде присутствует лишь вторая из них, у соединения VI имеется лишь узкая одиночная полоса свободных NH групп при 3295 см⁻¹. ИК спектры «зеленого» и «синего» соединений близки спектру тетранитропроизводного VI, однако имеются и некоторые отличия. Так, у «синего» соединения наблюдаются дополнительно полосы при 1268 и 1665 см⁻¹, относящиеся, предположительно, к колебаниям ONO и ONO₂ групп [5]. Их наличие согласуется с проявлением этими соединениями бризантных свойств при их плавлении и попытке масс-спектрометрического анализа. Лабильность этих соединений не позволила получить достоверные данные элементного анализа, однако наличие этих групп свидетельствует о протекании наряду с нитрованием и других процессов.

В спектрах ПМР ди- и тринитрозамещенных соединений IV и V в дейтерохлороформе при 20...25 °С в области N—H протонов наблюдаются дублеты при -1,66, -1,80 и -1,76, -1,88 м. д. соответственно, соотношение которых не изменяется в интервале от 20 до 100 °С. По-видимому, это обусловлено проявлением отдельных рандомеров, отличающихся различным взаимным расположением *трет*-бутильных групп, а не является следствием проявления NH-таутомерии.

Электронные спектры поглощения нитропорфиразинов (IV—XV) в хлороформе

Соединение	t-Вu(NO ₂) _n -порфиразины	λ_{max} , нм (lg ϵ) или [относительная интенсивность]
IV	Безметалльный, n = 2	623(4,82), 593(4,02), 556(4,61), 526пл(4,17), 338(4,83) 617[1,0], 591[0,17], 549[0,67], 520[0,17], 331[0,96]*
V	Безметалльный, n = 3	618(4,81), 569(4,64), 528пл(4,11), 337(4,82) 612[1,0], 582пл[0,21], 555[0,74], 518пл[0,28], 332[1,03]*
VI	Безметалльный, n = 4	632(4,87), 604(4,01), 563(4,71), 530пл(4,17), 341(4,85) 623[1,0], 591[0,2], 564[0,28], 545[1,09], 514пл[0,32], 337[1,04], 321[0,79]*
VII	Безметалльный, n = 1	615(4,79), 574(4,64), 536пл(4,18), 332(4,81) 610[1,0], 555[0,69], 514[0,29], 330[1,02]*
VIII	Кобальтовый, n = 4	577(4,84), 529пл(4,36), 317(4,68) 576[1,0], 528пл[0,48], 315[1,05]*
IX	Медный, n = 3	594[1,0], 576[0,93], 548[0,29], 534пл[0,23], 338[0,87]
X	Медный, n = 4	588[1,0], 536[0,2], 338[0,53]
XI	Кобальтовый, n = 2	573(4,88), 524пл(4,41), 336пл(4,79), 317(4,68)
XII	Кобальтовый, n = 3	568[1,0], 524пл[0,42], 316[1,33]
XIII	Цинковый, n = 2	598[1,0], 548пл[0,27], 337[0,7]
XIV	Цинковый, n = 3	608[1,0], 592[0,94], 543пл[0,3], 333[0,87]
XV	Цинковый, n = 4	602[1,0], 584[0,9], 538пл[0,2], 338[0,78]

* В гексане.

При введении в молекулу безметалльного соединения I нитрогрупп в спектре поглощения наблюдается bathochromное смещение длинноволнового дублета (Q_1 и Q_2), причем наибольшее смещение полосы Q_1 (до 12 нм) наблюдается для тетранитропорфиразина VI, а полосы Q_2 (до 27 нм) — мононитропорфиразина VII (см. таблицу). В спектре металлокомплексов эти различия менее существенны, у цинковых комплексов порфиразинов XIV, XV полоса расщеплена на две, что, вероятно, обусловлено различными рандомерами.

Электроноакцепторный характер нитрогрупп оказывает влияние на подвижность NH-протонов в безметалльном порфиразине. Так, нитропорфиразины V, VI, в отличие от незамещенного аналога, образуют дианионные формы в полярных растворителях (ДМФ, ДМСО) даже без добавления оснований. Отмечено также, что наличие нитрогрупп в молекуле безметалльного соединения и их металлических комплексов существенно увеличивает их стабильность к окислению, что представляет интерес для создания на этой основе эффективных катализаторов, прежде всего процессов окисления различных органических субстратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью выделенных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках типа Silufol UV-254. Электронные спектры поглощения синтезированных образцов сняты на спектрофотометрах Hitachi-356 и СФ-4 в кварцевых прямоугольных кюветах толщиной 10 мм, концентрация растворов $\sim 10^{-5}$ моль/л. Масс-спектры электронного удара регистрировали на масс-спектрометре Varian MAT CH-6, энергия ионизации электронов 70 эВ, фиксировались пики фрагментов по интенсивности более 2% от максимального молекулярного иона. ИК спектры получены на спектрометре UR-20, $V_{\text{зеп}}$ 64/4, таблетка KBr или CCl_4 . Спектры ПМР измерены в CDCl_3 с гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего стандарта на спектрометре ЯМР Tesla, модель BS-487/80 МГц.

Данные элементного анализа синтезированных соединений соответствуют вычисленным.

Нитрование тетра(*трет*-бутил)порфиразина (I). А. К раствору 0,5 г (0,93 ммоль) соединения I (R_f 0,48, бензол) [6] в 30 мл ледяной уксусной кислоты в один прием добавляют предварительно охлажденную до 0 °С смесь 40 мл дымящей азотной кислоты ($d = 1,5$) и 40 мл ледяной уксусной кислоты. При этом цвет реакционной массы изменяется от фиолетового до темно-зеленого. Далее ее перемешивают в течение 3...5 мин и выливают на 500 мл воды со льдом, медленно нейтрализуют 10% Na_2CO_3 . Выпавший темно-синий осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой (3 $\times$ 250 мл), сушат при комнатной температуре.

Получают технический продукт (0,6 г), который растворяют в 20 мл хлороформа и переносят на хроматографическую колонку, наполненную силикагелем (350 $\times$ 28 мм), элюируют последовательно гексаном и смесью бензол—гексан, 1 : 1, выделяя 3 фракции: 1-я — 0,143 г (23%) тринитросоединения V, R_f 0,65 (бензол—гексан, 2 : 1), $T_{\text{пл}}$ 270...272 °С; 2-я — 0,243 г (36,5%) тетранитропроизводного VI, R_f 0,47 (бензол—гексан, 2 : 1), $T_{\text{пл}}$ 360 °С; 3-я — 0,121 г (25,5%) динитротетра(*трет*-бутил)порфиразинов (IVa,б) (вероятно, смесь изомеров положения нитрогрупп), R_f 0,25 (бензол—гексан, 2 : 1), $T_{\text{пл}}$ 323...325 °С.

Кроме того, на старте хроматографической колонки остаются два сильнополярных вещества («зеленое» и «синее») с R_f 0,27 и 0,94 (этилацетат) соответственно, выделение которых описано ниже. При увеличении продолжительности реакции до 30 мин происходит исчерпывающее нитрование до тетранитропроизводного VI (выход 72%) с одновременным увеличением выхода сильнополярных продуктов.

Б. К раствору 0,20 г (0,37 ммоль) соединения I в 15 мл сульфолана добавляют 0,05 г (0,37 ммоль) нитроний-борофторида. Реакционную массу выдерживают в течение 20 мин при комнатной температуре, выливают на 250 мл воды, нейтрализуют 20 мл 10% Na_2CO_3 ; выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе при комнатной температуре. Получают смесь ди-, три- и тетранитропроизводных IV—VI (0,236 г), которую растворяют в 15 мл бензола, хроматографируют на силикагеле, элюируя

смесью бензол—гексан, 1 : 1, и выделяют 3 фракции: 1-я — 0,127 г (51%) соединения V, 2-я — 34 мг (12,7%) соединения VI, 3-я — 32 мг (13,7%) соединения IV.

В. К раствору 0,50 г (0,925 ммоль) соединения I в 15 мл гексана добавляют раствор 1,0 г (10,9 ммоль) N_2O_4 в 5 мл гексана и выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч. Далее реакционную массу продувают гелием для удаления избытка оксидов азота, хроматографируют на силикагеле смесью бензол—гексан, 1 : 1, выделяя последовательно три фракции: 1-я — 60 мг (9%) соединения V, 2-я — 25 мг (4%) соединения IV, 3-я — 0,01 г (1,5%) соединения VI. Кроме того, в данной реакции образуются полярные продукты синего цвета.

Мононитротетра(*трет*-бутил)порфиразин (VII). К раствору 0,2 г (0,372 ммоль) соединения I в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавляют 4 мл 2% раствора азотной кислоты в ледяной уксусной кислоте и выдерживают реакционную массу при комнатной температуре в течение 24 ч. Далее ее выливают на 200 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе и получают 0,19 г смеси нитросоединений IV, VII и непрореагировавшего порфиразина I. Смесь растворяют в 20 мл хлороформа и хроматографируют на силикагеле, элюируя сначала гексаном, а затем смесью гексан—бензол, 1 : 1, выделяют 11 мг (6,5%) соединения VII, R_f 0,86 (гексан—бензол, 1 : 2), $T_{пл}$ 128...131 °C. Кроме того, выделяют 35 мг (15%) динитросоединения IV и 0,14 г (70%) соединения I.

Тетранитротетра(*трет*-бутил)порфиразин кобальта (VIII). К раствору 0,20 г (0,336 ммоль) кобальтового комплекса II [7] в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавляют охлажденную до 5...10 °C смесь 16 мл дымящей азотной и 16 мл ледяной уксусной кислот, встряхивают в течение 3 мин, выливают на 500 мл воды со льдом. Технический продукт (0,35 г) растворяют в бензоле и хроматографируют на силикагеле, элюируя бензолом, выделяют 0,15 г вещества с R_f 0,17 (бензол) с небольшой примесью сильнополярного вещества. При повторном хроматографировании с последовательным элюированием гексаном и бензолом получают 0,134 г (51,5%) соединения VIII, R_f 0,17 (бензол), $T_{пл}$ > 360 °C.

Кобальтовые комплексы нитрозамещенных тетра(*трет*-бутил)порфиразинов (VIII, XI, XII). Смесь 65 мг (0,103 ммоль) динитропроизводного IV, 65 мг (0,5 ммоль) безводного двухлористого кобальта и 1 мг молибдата аммония в 8 мл трихлорбензола кипятят при перемешивании в течение 3 ч до полного исчезновения соединения IV (по ТСХ). Далее реакционную массу охлаждают и хроматографируют на силикагеле, элюируя сначала гексаном до полного удаления трихлорбензола, затем последовательно смесью бензол—гексан, 1 : 1, и бензолом, отбирая фракцию с R_f 0,37 (бензол), растворитель удаляют и получают 14 мг (21%) кобальтового комплекса динитропорфиразина XI с $T_{пл}$ 88...90 °C.

Аналогично из 25 мг (0,037 ммоль) тринитропорфиразина V хроматографированием смесью бензол—гексан, 1 : 1, получают 18 мг (67%) кобальтового комплекса X, R_f 0,75 (бензол), $T_{пл}$ 62...64 °C.

Аналогично из 0,10 г (0,139 ммоль) тетранитросоединения VI, 0,10 г (0,77 ммоль) безводного хлористого кобальта в 30 мл трихлорбензола и хроматографированием реакционной массы смесью бензол—гексан, 2 : 1, получают 99 мг (92%) соединения VIII, R_f 0,17 (бензол), $T_{пл}$ > 360 °C спектрально идентичного образцу соединения, полученного нитрованием соединения II.

Цинковые комплексы нитрозамещенных тетра(*трет*-бутил)порфиразинов (XIII—XV). Смесь 60 мг (0,095 ммоль) динитропорфиразина IV, 28 мг (0,128 ммоль) дигидрата ацетата цинка в 10 мл трихлорбензола кипятят в течение 20 мин, хроматографируют на силикагеле хлороформом и получают 66 мг (~100%) смеси динитропорфиразинов цинка XIII с нитрогруппами в соседних или противоположных пиррольных фрагментах с R_f 0,31 (силуфол, хлороформ) (центр плохо разрешенной «гантели»). Масс-спектр, m/e : $M(Zn^{64})$ 690, $M(Zn^{66})$ 692, $M(Zn^{68})$ 694.

Аналогично из 50 мг тринитропроизводного V и 25 мг ацетата цинка в 15 мл трихлорбензола при кипячении в течение 20 мин с дальнейшим хроматографированием на силикагеле хлороформом получают 47 мг (86%) комплекса XIV с R_f 0,17 (хлороформ).

Аналогично из тетранитропорфиразина VI и ацетата цинка в течение 2...3 мин с выходом 100% получают цинковый комплекс XV.

Нитрование тетра(*трет*-бутил)порфиразина меди (III). К раствору 0,55 г (0,091 ммоль) медного комплекса III в 100 мл уксусной кислоты добавляют при комнатной температуре смесь 45 мл дымящей азотной и 45 мл ледяной уксусной кислот, выдерживают при этой температуре в течение 2 ч, выливают на воду, осадок отделяют и хроматографируют на силикагеле смесью бензол—гексан, 2 : 1. Выделяют фракции: 1-я — 91 мг (13,5%) тринитропроизводного IX, R_f 0,87 (силуфол, бензол—гексан, 2 : 1). $M(Cu^{63})$ 734, $M(Cu^{65})$ 736; 2-я — 34,5 г (45%)

тетранитропроизводного X, R_f 0,39 (силуфол, бензол—гексан, 2 : 1). Масс-спектр, m/z : М (Cu^{63}) 779, М (Cu^{65}) 781.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барканова С. В., Деркачева В. М., Желтухин И. А., Калия О. Л., Копраненков В. Н., Лукьянец Е. А. // ЖОрХ. — 1981. — Т. 21. — С. 2018.
2. Копраненков В. Н., Гончарова Л. С. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. — 1981. — Т. 24. — С. 456.
3. Bonnett R., Stephenson G. F. // J. Org. Chem. — 1965. — Vol. 30. — P. 2791.
4. McHugh A. Y., Gouterman M., Weiss C. G. // Theor. chim. acta. — 1972. — Vol. 24. — P. 346.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1957. — 590 с.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей,
Москва 103787

Поступило в редакцию 14.02.94