

С. А. Сырбу, А. С. Семейкин, Т. В. Сырбу

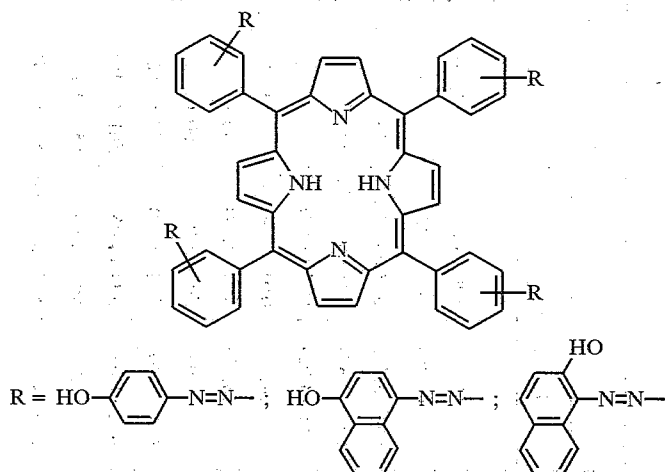
# СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВ С АКТИВНЫМИ ГРУППАМИ В ФЕНИЛЬНЫХ КОЛЬЦАХ

## 8\*. АЗОКРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Диазотированием тетрааминофенилпорфиринов и последующим азосочетанием полученных солей диазония с фенолом,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолами синтезированы порфирины, имеющие на периферии молекулы ковалентно «привязанные» остатки азокрасителей. Изучена возможность  $\pi$ — $\pi$ -электронного взаимодействия двух хромофорных систем.

Порфирины и их металлокомплексы обладают рядом уникальных свойств, которые определяются характером функциональной группы в порфириновом цикле. Большой интерес представляют порфирины, имеющие на периферии молекулы объемные заместители, способные взаимодействовать с центральной частью порфиринового лиганда.

С целью изучения возможности взаимодействия двух хромофорных систем синтезированы порфирины, имеющие в своем составе ковалентно «привязанные» остатки азокрасителей (далее «порфирин-азокрасители»).



Синтез «порфирин-азокрасителей» проводили по схеме 1, представленной на с. 1047.

Исходные тетра(нитрофенил)порфины получали конденсацией пиррола с нитробензальдегидами [2]. Восстановлением нитропроизводных порфиринов двухлористым оловом в соляной кислоте синтезированы с почти количественным выходом тетра(аминофенил)порфины [2].

Мы установили, что тетра(аминофенил)порфины легко диазотируются нитритом натрия в водных растворах минеральных кислот. Полученные соли диазония довольно устойчивы и их заметное разложение наблюдается при температурах выше 25 °С. Азосочетание порфириновых солей диазония с фенолом,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолами приводит к порфиринам, содержащим в мезо-положениях остатки азокрасителей.

\* Сообщение 7 см. [1].

Выход и некоторые свойства полученных «порфири-азокрасителей»

Соединение	Заместители в фенильных кольцах (А)	$R_f^*$	ЭСП, $\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ )					ИК спектр, $\text{см}^{-1}$			Выход, %
			I	II	III	IV	Cope	$\nu_{\text{OH}}$	$\delta_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{CO}}$	
I	3-(4-Оксифенилазо)	0,20 (А)	647 (3,91)	590 (4,00)	553 (4,15)	517 (4,48)	428 (5,72)	3260	1344	1265	89
II	4-(4-Оксифенилазо)	0,63 (Б)	650 (4,00)	595 (3,96)	559 (4,35)	521 (4,39)	435 (5,54)	3260	1362	1282	98
III	3-(4-Оксиафтилазо)	0,63 (Б)	651 (3,87)	602 пл (3,78)	548 пл (4,42)	518 (4,67)	430 (5,31)	3300	1348	1268	90
IV	4-(4-Оксиафтилазо)	0,58 (Б)	655 (3,87)	595 пл (4,19)	563 (4,51)	520 пл (4,67)	437 (5,16)	3300	1365	1280	93
V	3-(2-Оксиафтилазо)	0,71 (В)	651 (3,92)	592 (4,00)	552 пл (4,32)	521 (5,00)	425 (5,34)	3260	1340	1270	88
VI	4-(2-Оксиафтилазо)	0,45 (Г)	657 (4,22)	610 пл (4,23)	567 (4,65)	497 (4,99)	430 (5,05)	3240	1338	1275	96
VII	3-(4-Бутоксифенилазо)	0,90 (Д)	648 (3,79)	593 (3,87)	553 (4,11)	518 (4,48)	429 (5,70)	*		1246	90
VIII	4-(4-Бутоксифенилазо)	0,93 (Д)	653 (3,93)	595 (3,93)	560 (4,33)	522 (4,38)	434 (5,54)			1246	95
IX	3-(4-Бутоксиафтилазо)	0,78 (Д)	651 (3,80)	593 (3,83)	553 (4,12)	518 (4,45)	427 (5,53)			1242	87
X	4-(4-Бутоксиафтилазо)	0,74 (Д)	652 (4,07)	594 (4,06)	561 (4,46)	521 (4,53)	436 (5,50)			1248	95
XI	3-(2-Бутоксиафтилазо)	0,90 (Д)	651 (3,80)	593 (3,83)	553 (4,12)	518 (4,45)	427 (5,53)			1246	70
XII	4-(2-Бутоксиафтилазо)	0,20 (Г)	654 (4,11)	597 пл (4,40)	571 (4,69)	516 (4,99)	428 (5,47)			1248	75

\*  $R_f$  для систем:

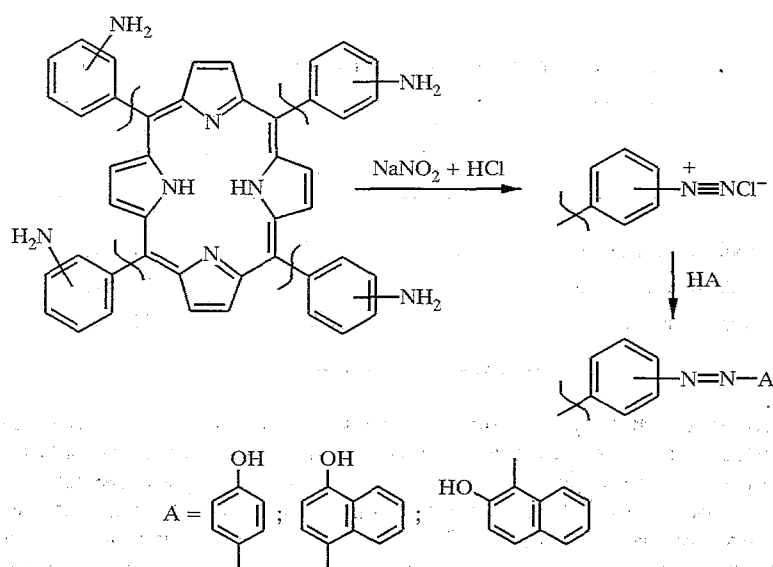
А — ацетон—гексан, 1 : 1;

Б — бензол—этилацетат, 1 : 1;

В — бензол—этилацетат, 3 : 1;

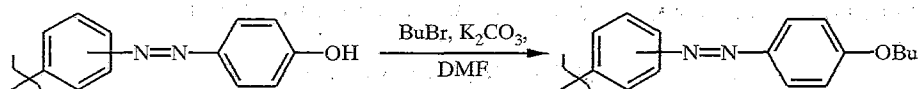
Г — хлороформ;

Д — бензол.



«Порфириин-азокрасители» с остатками фенола растворимы в водных растворах щелочей, в то время как «порфириин-азокрасители» с остатками  $\alpha$ -нафтола растворимы лишь в водно-спиртовых растворах щелочей, а «порфириин-азокрасители» с остатками  $\beta$ -нафтола нерастворимы в растворах щелочи, но приобретают некоторую растворимость в таких растворителях, как бензол и хлороформ. Это, вероятно, обусловлено образованием прочной внутримолекулярной водородной связи между оксигруппой и атомом азота азомостика остатков азокрасителя.

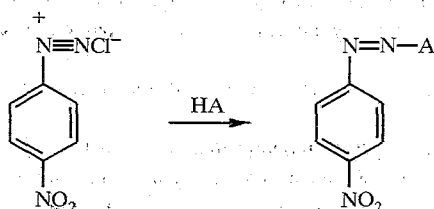
Для повышения растворимости «порфириин-азокрасителей» в неполярных растворителях проведено их алкилирование по оксигруппам бромистым бутилом в ДМФА в присутствии поташа, аналогично [3].



При действии двухлористого олова «порфириин-азокрасители» в соляной кислоте восстанавливаются с образованием исходных тетра(аминофенил)порфинов.

Выход и некоторые свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Из литературных данных известно, что порфириновый цикл выступает по отношению к фенильному кольцу как электроноакцепторный заместитель, по силе соответствующий электроноакцепторным свойствам нитрогруппы [4]. Поэтому азосочетанием хлористого *n*-нитрофенилдиазония с фенолом, а также с  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолами были получены модельные соединения и сняты их ЭСП (табл. 2).



## Электронные спектры поглощения модельных соединений

Соединение	ЭСП, $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ )	
	I	II
<i>n</i> -Нитрофенилазофенол	566 пл (254)	391 (4,37)
<i>n</i> -Нитрофенилазо- $\alpha$ -нафтол	507 (4,37)	373 (4,17)
<i>n</i> -Нитрофенилазо- $\beta$ -нафтол	491 (3,38)	330 (3,95)

Анализируя ЭСП «порфирина-азокрасителей», нельзя сделать однозначных выводов о возможности взаимодействия  $\pi$ -систем азокрасителей с  $\pi$ -системой порфиринового кольца. Полоса Соре тетрафенилпорфинов ( $\lambda_{\text{max}} \sim 400$  нм;  $\epsilon \sim 5 \cdot 10^5$ ) находится рядом с широкой полосой поглощения остатка азокрасителя ( $\lambda_{\text{max}} \sim 500$  нм;  $\epsilon \sim 3,5 \cdot 10^4$ ), что не позволяет с уверенностью судить о том, имеет ли место перекачка  $\pi$ -электронной плотности с остатков азокрасителей на порфириновый цикл. Однако сильное снижение интенсивности полосы Соре и рост интенсивности полос электронных переходов, а также их батохромный сдвиг указывают на существование такого взаимодействия.

Положение полос в ЭСП практически не зависит от введения алкильных заместителей. Однако у всех бутоксизамещенных соединений наблюдается увеличение интенсивности полосы Соре и уменьшение интенсивности остальных полос по сравнению с оксизамещенными «порфирина-азокрасителями», что, вероятно, связано с большими электронодонорными свойствами оксигруппы по сравнению с бутоксигруппой.

У всех *пара*-замещенных соединений полоса Соре сдвинута батохромно, интенсивность ее меньше, чем у *мета*-изомеров, что, вероятно, связано с передачей электронного эффекта заместителя из *пара*-положения фенильного кольца, невозможной при другом положении заместителя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M-400, ИК спектры — на приборе Specord M-80 для таблеток с КВг. Индивидуальность и чистоту соединений устанавливали методом ТСХ на силуфол.

Данные элементного анализа для полученных соединений близки к расчетным.

**Тетра[3-(4-оксифенилазо)фенил]порфин (I).** К раствору 0,25 г (0,37 ммоль) тетра(3-аминофенил)порфина в 3 мл 1 н. HCl добавляют при перемешивании и охлаждении до 5 °С по каплям раствор 0,12 г (1,74 ммоль) нитрита натрия в 1 мл воды. Смесь перемешивают при 5 °С 30 мин. К полученному раствору соли диазония добавляют раствор 0,14 г (1,71 ммоль) ацетата натрия в 2 мл воды и 0,15 г (1,6 ммоль) фенола в 5 мл 3% водного раствора КОН и перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Смесь разбавляют до 100 мл водой и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют HCl до pH 7, порфирин отфильтровывают, промывают 10% водным раствором аммиака, затем водой и высушивают до постоянной массы при комнатной температуре. Для очистки порфирин растворяют в 100 мл кипящего эфира и хроматографируют на колонке (2,5×60 см) с силикагелем (L 100/250), элюируя эфиром. Элюат упаривают до 5 мл и порфирин I осаждают 30 мл гексана. Выход 0,37 г.

Аналогично получают тетра[4-(4-оксифенилазо)фенил]порфин (II) из тетра(4-аминофенил)порфина. Выход 0,39 г.

**Тетра[3-(4-оксинафтилазо)фенил]порфин (III).** К раствору 0,25 г (0,37 ммоль) тетра(3-аминофенил)порфина в 3 мл 1 н. HCl добавляют при перемешивании и охлаждении до 5 °С по каплям раствор 0,12 г (1,74 ммоль) нитрита натрия в 1 мл воды. Смесь перемешивают при 5 °С 30 мин. К полученному раствору соли диазония добавляют при перемешивании 0,14 г

(1,71 ммоль) ацетата натрия в 2 мл воды и 0,21 г (1,46 ммоль)  $\alpha$ -нафтола в 5 мл 3% водного раствора гидроксида калия и перемешивают при комнатной температуре 1 ч. Смесь разбавляют до 100 мл водой, порфирин фильтруют, промывают 10% водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , водой и высушивают до постоянной массы при комнатной температуре. Для очистки порфирин растворяют в 50 мл кипящего этилацетата и хроматографируют на колонке ( $2,5 \times 60$  см) с силикагелем (L 100/250), элюируя этилацетатом. Элюат упаривают до 5 мл, порфирин III осаждают 30 мл гексана, отфильтровывают и высушивают до постоянной массы при комнатной температуре. Выход 0,45 г.

Аналогично получены тетра [4-(4-оксинафтилазо)фенил] порфин (IV) из тетра (4-аминофенил) порфина и  $\alpha$ -нафтола (выход 0,40 г); тетра [3-(2-оксинафтилазо)фенил] порфин (V) из тетра (3-аминофенил) порфина и  $\beta$ -нафтола (выход 0,45 г) и тетра [4-(2-оксинафтилазо)фенил] порфин (VI) из тетра (4-аминофенил) порфина и  $\beta$ -нафтола (выход 0,43 г).

Тетра [3-(4-бутоксифенилазо)фенил] порфин (VII). Смесь 0,2 г (0,183 ммоль) соединения I, 0,4 г (3,09 ммоль) бутилбромида, 0,4 г (3,09 ммоль) безводного карбоната калия и 30 мл ДМФА перемешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре 24 ч, затем выливают в 150 мл воды, нагревают до кипения и фильтруют. Осадок высушивают при комнатной температуре до постоянной массы, растворяют в 50 мл хлороформа и хроматографируют на колонке ( $2,5 \times 60$  см) с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  П ст. акт., элюируя хлороформом. Элюат упаривают до 5 мл и порфирин VII осаждают 30 мл метанола. Выход 0,22 г.

Аналогично получают тетра [4-(4-бутоксифенилазо)фенил] порфин (VIII) из II (выход 0,23 г); тетра [3-(4-бутоксинафтилазо)фенил] порфин (IX) из III (выход 0,18 г); тетра [4-(4-бутоксинафтилазо)фенил] порфин (X) из IV (выход 0,19 г); тетра [3-(2-бутоксинафтилазо)фенил] порфин (XI) из V (выход 0,10 г) и тетра [4-(2-бутоксинафтилазо)фенил] порфин (XII) из VI (выход 0,16 г).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырбу С. А., Семейкин А. С., Сырбу Т. В. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 668.
2. Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 1985. — Т. 28. — С. 47.
3. Семейкин А. С., Койфман О. И., Никитина Г. Е., Березин Б. Д. // ЖОХ. — Т. 54. — С. 1599.
4. Аскаров К. А., Березин Б. Д., Евстигнеева Р. П. и др. / Порфирины: структура, свойства, синтез. — М.: Наука, 1985. — 333 с.

Ивановская государственная  
химико-технологическая академия,  
Иваново-центр 153460

Поступило в редакцию 02.07.96