

Е. А. Макарова, В. Н. Копраненков, В. К. Шевцов,
Е. А. Лукьянец

СИНТЕЗ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРА(*трет*-БУТИЛ)ПОРФИРАЗИНОВ

Бромирование тетра(*трет*-бутил)порфиразина N-бромсукцинимидом в хлороформе приводит к образованию моно- и дибромидов, замещением атомов брома в которых получены соответствующие циано-, фенокси-, фенилтио-, стирил-, фенилэтинил- и пиперидинопроизводные. Из монобромида и 2,2-бис(*n*-оксифенил)пропана аналогично получен димерный порфиразин — 2,2-бис[*n*-тетра(*трет*-бутил)порфиразилоксифенил]пропан.

Интерес к несимметричным моно- и дизамещенным порфиразинам (РА), как и в случае порфиринов и фталоцианинов, обусловлен, в частности, возможностью их использования для моделирования процессов фотосинтеза, получения ковалентно-пришитых к носителю металлокомплексных катализаторов, построения упорядоченных ансамблей молекул методом Лэнгмюра—Блоджетта и т. д. Эти соединения, несомненно, представляют и самостоятельный интерес для изучения связи структуры с их электронными спектрами поглощения. Распространенный метод синтеза порфиразинов темплейтной тетрамеризацией моно- и дизамещенных 1,2-дицианоэтиленов (в основном их *цис*-изомеров) предполагает образование лишь тетра- и октазамещенных производных [1]. Как и в случае порфиринов, порфиразины с иной степенью замещения (в том числе моно- и дизамещенные) могут быть получены реакциями замещения в макроцикле, а также смешанной конденсацией дицианоэтиленов различного строения, которые дают, как правило, сложную смесь продуктов. Ранее нами изучено нитрование тетра(*трет*-бутил)порфиразина (H_2PA^I) [2], приводящее к образованию от моно- до тетранитро- H_2PA^I в зависимости от условий реакции.

С целью разработки универсального метода синтеза недоступных ранее моно- и дизамещенных порфиразинов можно использовать и замещение атомов брома на различные группы в соответствующих бромзамещенных порфиразинах [3]. Возможность бромирования макрокольца порфиразинов показана в работах [3, 4]. Так, бромированием незамещенного порфиразина бромом в уксусной кислоте получен соответствующий тетрабромид [4]. В ряду порфиринов, где эта реакция изучена более подробно [5—9], показано, что степень и положение замещения определяются структурой порфирина, природой бромирующего агента и растворителя и т. д.

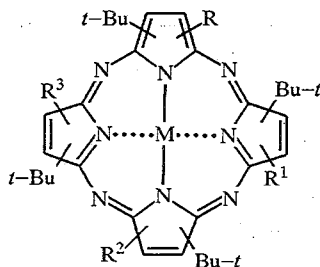
В качестве объекта нашего исследования выбран H_2PA^I (I) [10], в котором наличие четырех *трет*-бутильных групп обеспечивает повышенную растворимость бромпроизводных в органических растворителях. С другой стороны, из-за уменьшения количества свободных β -углеродных атомов молекулы H_2PA^I по сравнению с незамещенным аналогом облегчается идентификация продуктов реакции. В качестве бромирующего агента использовали N-бромсукцинимид, а контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ на силифоле.

Отмечено, что при взаимодействии эквимольных количеств соединения I (рандомера типа I — 2,7,12,17-тетра(*трет*-бутил) H_2PA [11]) и N-бромсукцинимидом при 20...25 °С образуется смесь 47% монобромпроизводного — 3-бром-2,7,12,17-тетра(*трет*-бутил) H_2PA (II') и 24%

смеси дибромпроизводных (III') с атомами брома при соседних или противоположных пиррольных фрагментах молекулы. При двойном количестве N-бромсукцинимиды выход дибромиды III' возрастает до 62% при снижении выхода монобромида II' до 14%. Тетрабром-Н₂РА^I (IV') образуется с выходом 81% при 10...20-кратном избытке N-бромсукцинимиды в кипящем хлороформе.

При взаимодействии соединения I' (смесь рандомеров типа III и IV — 2,8,13,18- и 2,8,13,17-тетра(*трет*-бутил)Н₂РА соответственно [11]) с 12,5-кратным количеством N-бромсукцинимиды в хлороформе при 20...25 °С получена смесь 51,5% монобром-Н₂РА^I (II') и 39% дибром-Н₂РА^I (III').

В бромзамещенных Н₂РА^I II и III близкое расположение объемистых *трет*-бутильных групп увеличивает подвижность атомов брома в реакциях замещения, что позволяет с достаточно высокими выходами получить ряд моно- и дизамещенных производных [1].



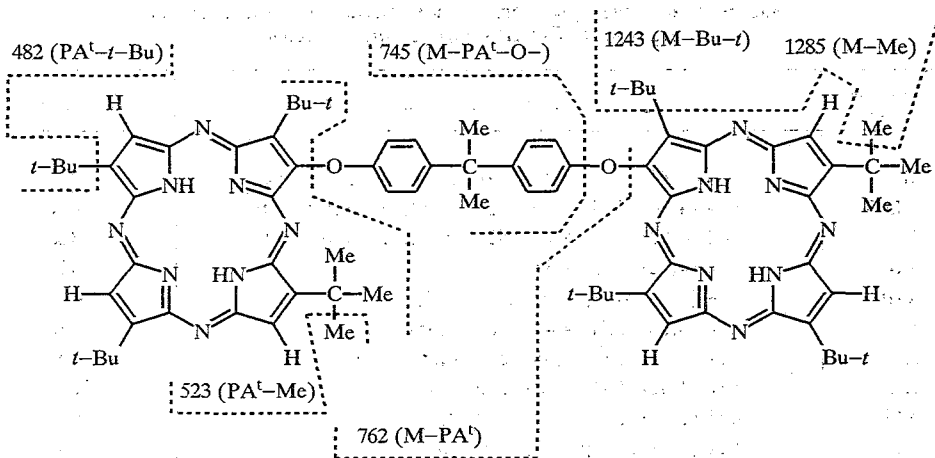
II-XVII

II-V, IX-XVI M = 2H, VI-VIII, XVII M = Cu, R¹ = R² = R³ = H; II, VI R = Br; V R = CN;
 IX R = C₅H₁₀N; X R = C₆H₅O; XIa, б R = *p*-C₈H₁₇C₆H₄O; XII R = C₆H₅S; XV R = C₆H₅CH=CH;
 XVII R = C₆H₅C=C; III R(R¹) = R²(R³) = H, R¹(R) = R²(R³) = Br; XIII R¹(R) = R²(R³) = C₆H₅S;
 VII R = R¹ = H, R² = R³ = CN; VIII R = R² = H, R¹ = R³ = CN; IV R = R¹ = R² = R³ = Br.

По этой схеме можно получить как смеси рандомеров, так и индивидуальные моно- и дизамещенные порфиразины, которые необходимы при исследовании тонких спектральных эффектов, а также при моделировании биологических объектов.

При взаимодействии монобромида II' с CuCN в кипящем ДМФА (реакция Розенмунда—Брауна) в течение 3 ч получают 75% моноциано-СuРА^I (V) наряду с 5,5% монобром-СuРА^I (VI). В аналогичных условиях из дибромиды III получена смесь 78% дициано-СuРА^I и 20% мононитрила V, свидетельствующая о том, что в условиях реакции наряду с замещением атомов брома происходит и их частичное элиминирование. Дицианопроизводное СuРА^I хроматографически на силикагеле разделено на две фракции — с соседним (VII, 68%) и противоположным (VIII, 10%) расположением цианогрупп.

Некоторые монозамещенные РА^I получены также реакциями нуклеофильного замещения атома брома в монобромиде II. При использовании таких нуклеофильных агентов, как анилин или этилат натрия в ДМФА, продукты замещения не были получены — происходит лишь элиминирование атомов брома. Из монобромида II' и пиперидина получен монопиперидино-Н₂РА^I (IX) с выходом 79% наряду с 3% продукта дебромирования. Соединение II' с фенолятом натрия в аналогичных условиях дает только 26,5% монофенокси-Н₂РА^I (X), 11,5% соединения I' и значительное количество более полярных соединений невыясненного строения, а с *n*-октилфенолятом натрия получен с выходом 16,5% моно(*n*-октилфенокси)-Н₂РА^I, который хроматографически разделен на две группы рандомеров XIa и XIб. Замену брома на фенилтиогруппу проводили



В спектрах соединений XVa и XVб присутствует максимальный пик молекулярного иона (M^+) 765 (100%). Кроме того, наблюдаются характеристические пики ионов 750 (16%) и 671 (14%), образующиеся при отщеплении от M^+ соответственно метильной группы и фенола. Пик иона (H_2PA^+ , 538, 25%), в отличие от спектра димера XIVa,б, имеет значительно более низкую интенсивность. В спектре соединения XVa,б присутствуют пики фрагментов 523 (12%), 508 (7%) и 367 (69%) соответственно отрыву одной и двух метильных групп от иона H_2PA^{++} .

В литературе имеются сообщения [12, 13] о конденсации олефинов с бром- и йодзамещенными ароматическими соединениями в присутствии палладиевых комплексов с образованием β -замещенных стиролов. По аналогии с синтезом *n*-карбоксистильбена [12] взаимодействием монобромиды II' со стиролом в присутствии палладиевого катализатора и триэтиламина в кипящем ДМФА (3 ч) получена смесь 41% моностирил- H_2PA^+ (XVI) и 23% H_2PA^+ .

Из монобромиды II' и фенилацетиленда меди в условиях, аналогичных используемым в синтезе цианопроизводных V, VII, VIII, получен медный комплекс монофенилэтинил- PA^+ (XVII).

Таким образом, представленные выше результаты указывают на широкие возможности использования моно- и дизамещенных H_2PA^+ в синтезе не известных ранее моно- и дифункциональных производных H_2PA^+ .

Несимметричное моно- и дизамещение в H_2PA^+ практически не изменяет их электронные спектры поглощения, а приводит лишь к неравномерному bathochromному смещению полос Q_1 и Q_2 (таблица). При этом максимальный сдвиг полосы Q_1 составляет 10 для соединения XII, а полосы Q_2 — 37 нм для соединения XVI. Однако интервал $\Delta\nu$ между ними для этих соединений постоянный (2000 см^{-1}) и близок к таковому для тетразамещенных аналогов — тетра(бутоксид)- и тетра(амилоксид)- H_2PA^+ [14]. Лишь в случае моно- и дизамещенного фенилтио- H_2PA^+ XII, XIII этот интервал сокращается соответственно до 1100 и 1700 см^{-1} вследствие, по-видимому, более сильного возмущающего влияния фенилтиозаместителей на орбитали, ответственные за полосу Q_2 . Наибольшие изменения претерпевают электронные спектры поглощения фенилэтинильного соединения XVII, в котором наряду с расщеплением полосы Q наблюдается, в отличие от других аналогов, также и «перекачка» интенсивностей полос Q_1 и Q_2 .

Переход от симметричных тетра- и октазамещенных H_2PA^+ , содержащих электроноакцепторные заместители, к менее симметричным моно- (II; V) и дизамещенным PA (III, VII, VIII) проявляется спектрально наиболее четко в случае их металлических комплексов. Так, в спектре поглощения моноциано- $CuPA^+$ XII, в отличие от тетразамещенного аналога [15],

Электронные спектры поглощения моно- и дизамещенных тетра(*трет*-бутил)порфиразина в бензоле

Соединение	λ_{\max} (lg ϵ) [относительная интенсивность]	$\Delta\nu_{Q_1-Q_2}$, см ⁻¹
II	623 (4,88), 558 (4,74), 524 пл. (4,15), 342 (4,84)	1870
IIIa,б	624 (4,74), 565 (4,60), 528 пл. (4,06), 346 (4,80)	1670
V	602 (4,92), 574 (4,77); 524 пл. (4,01), 336 (4,74)	865*
VII	627 (4,92), 563 (4,58), 341 (4,71)	1820
VIII	598 [1,0], 540 [0,16], 342 [0,62]	—
IX	624 (4,60), 554 (4,44), 336 (4,68)	2025
X	627 (4,81), 557 (4,44), 340 (4,80)	2000
XIa	627 (4,86), 557 (4,65), 340 (4,88)	2000
XIб	627 (4,83), 557 (4,63), 340 (4,85)	2000
XII	624 [1,0], 584 [0,88], 332 [1,3]	1100
XIII	624 [1,0], 564 [0,7], 332 [1,27]	1700
XIVa	624 [1,0], 554 [0,53], 332 [1,04]	2025
XIVб	624 [1,0], 554 [0,61], 332 [1,11]	2025
XVa	624 [1,0], 554 [0,63], 332 [1,15]	2025
XVб	624 [1,0], 554 [0,61], 332 [1,11]	2025
XVI	630 (4,70), 562 (4,55), 340 (4,80)	1920
XVII	602 [1,0], 580 [1,29], 338 [1,0]	630*

* Величина $\Delta\nu_{Q_0-Q_1}$ в см⁻¹.

длинноволновая полоса Q, вследствие понижения симметрии молекулы, представлена в виде дублета при 606 и 576 нм. Вид спектра дициано-Н₂РА^I меди зависит от взаимного положения цианогрупп в макроцикле. Так, у соединения VII в видимой области наблюдается одиночная полоса при 598, тогда как у соединения VIII дублет при 627 и 568 нм, что, в соответствии с представлениями осцилляторной модели электронных переходов, позволяет отнести соединение VIII к изомеру с противоположным расположением цианогрупп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения растворов синтезированных соединений измерены на спектрофотометре Hitachi-356, масс-спектры ряда из них получены на масс-спектрометре Finnigan MAT-4615 с автоматической системой обработки данных INCOS-2000, ионизирующее напряжение 70 эВ, температура напуска 70...570 °С.

Данные элементного анализа на С, Н, N полученных соединений соответствуют вычисленным значениям.

Безметалльные 3-бром- (II), 3,8(13)-дибром- (III) и 3,8,13,18-тетра--2,7,12,17-бромтетра-(*трет*-бутил)порфиразин (IV). А. Раствор 0,05 г (0,093 ммоль) тетра-2,7,12,17-(*трет*-бутил)порфиразина (I) и 0,018 г (0,1 ммоль) бромсукцинимид в 30 мл хлороформа выдерживают 10...12 ч при 20...25 °С, растворитель отгоняют, остаток промывают 100 мл горячей воды и сушат на воздухе. Далее реакционную смесь наносят «сухим способом» на колонку, наполненную силикагелем (40/100), элюируют гексаном и выделяют две фракции: 1 фракция — 0,02 г (31%) дибромид III с R_f 0,76 (SiO₂, гексан); 2 фракция — 0,028 г (49%) монобромид II с R_f 0,58 (SiO₂, гексан).

Б. Раствор 0,05 г (0,093 ммоль) соединения I и 0,035 г (0,2 ммоль) бромсукцинимид в 30 мл хлороформа выдерживают 10...12 ч при 20...25 °С, продукт реакции хроматографируют аналогично методу А. Получают 0,04 г (62%) дибромид и 0,008 г (14%) монобромид II.

В. Раствор 0,10 г (0,18 ммоль) соединения I и 0,53 г (2,98 ммоль) бромсукцинимид в 50 мл хлороформа кипятят 5 ч, охлаждают; выпавший осадок отфильтровывают, промывают 100 мл

горячей воды, перекристаллизовывают из хлороформа и получают 0,13 г (80,5%) тетрабромиды IV'.

Г. Раствор 0,10 г (0,18 ммоль) соединения I' и 0,40 г (2,25 ммоль) бромсукцинимиды в 200 мл хлороформа выдерживают 10...12 ч при 20...25 °С, растворитель удаляют, остаток хроматографируют на силикагеле в системе бензол—гексан, 1 : 2, и выделяют две фракции: 1 фракция — 0,50 г (39%) дибромиды III' с R_f 0,74 (SiO₂, гексан—бензол, 2 : 1); 2 фракция — 0,59 г (51,5%) монобромиды II' с R_f 0,36 (SiO₂, гексан—бензол, 2 : 1).

Идентификация соединений II' и III' проведена масс-спектрометрическим анализом.

3-Циано-2,7,12,17-тетра(*трет*-бутил)порфиразин меди (V). Смесь 0,10 г (0,162 ммоль) монобромиды II' и 0,04 г CuCN в 10 мл ДМФА кипятят 3 ч, охлаждают, выливают в 100 мл воды, осадок отделяют, сушат на воздухе, хроматографируют на силикагеле, элюируя последовательно гексаном и бензолом, выделяют 0,005 г (5,5%) 3-бром-2,7,12,17-тетра(*трет*-бутил)-порфиразина меди (VI) с R_f 0,4 (SiO₂, гексан) и 0,076 г (75%) соединения V с R_f 0,87 (SiO₂, бензол).

3,13-Дициано- (VII) и 3,8-дициано-2,7,12,17-тетра(*трет*-бутил)порфиразин меди (VIII). Смесь 0,10 г (0,14 ммоль) дибромиды II' и 0,054 г CuCN в 20 мл ДМФА перемешивают 3 ч при кипячении, охлаждают, обрабатывают аналогично соединению V, хроматографируют на силикагеле смесью бензол—гексан, 1 : 1, и выделяют три фракции: 1 фракция — 0,025 г (28%) медного комплекса VI, R_f 0,65 (SiO₂, бензол—гексан, 1 : 1); 2 фракция — 0,051 г (55%) соединения VII, R_f 0,22 (SiO₂, бензол—гексан, 1 : 1); 3 фракция — 0,01 г (11%) соединения VIII, R_f 0,13 (SiO₂, бензол—гексан, 1 : 1).

3-(*N*-Пиперидино)-2,7,12,17-тетра(*трет*-бутил)порфиразин (IX). Смесь 0,10 г (0,144 ммоль) монобромиды II' и 2 мл пиперидина в 10 мл ДМФА кипятят 1 ч, охлаждают, выливают в 100 мл воды, осадок отделяют, сушат на воздухе, хроматографируют на силикагеле, элюируя последовательно гексаном и смесью гексан—бензол, 1 : 1, получают 0,02 г соединения I' — продукта восстановления соединения II' и 0,08 г (79%) IX, R_f 0,83 (SiO₂, гексан—бензол, 1 : 1).

3-Фенёкси-2,8,13,18(17)-тетра(*трет*-бутил)порфиразин (X). Смесь 0,20 г (0,37 ммоль) порфиразина II' и 0,50 г (4,3 ммоль) фенолята натрия в 20 мл ДМФА кипятят 6 ч, охлаждают, выливают в 100 мл воды, осадок отделяют и очистку осуществляют на пластинках силуфола (150 × 150 мм) в системе этилацетат—гексан, 1 : 25. Выделяют две фракции: 1 фракция — 0,02 г (11,5%) исходного порфиразина II', R_f 0,47 (SiO₂, этилацетат—гексан, 1 : 25); 2 фракция — 0,054 г (26,5%) соединения X, R_f 0,44 (SiO₂, этилацетат—гексан, 1 : 25).

3-(*n*-Октилфенёкси)-2,8,13,18- и 2,8,13,17-тетра(*трет*-бутил)порфиразин (XIа,б). Смесь 0,20 г (0,37 ммоль) монобромиды II' и 0,50 г (2,24 ммоль) *n*-октилфенолята натрия в 20 мл ДМФА кипятят 5 ч, обрабатывают и очищают аналогично соединению X, выделяют две фракции: 1 фракция — 0,03 г (12%) соединения XIа, R_f 0,52 (SiO₂, этилацетат—гексан, 1 : 25); 2 фракция — 0,01 г (4%) соединения XIб, R_f 0,44 (SiO₂, этилацетат—гексан, 1 : 25).

Моно-3- (XII) и ди-3,7(12)-(фенилтио)-2,8,13,18(17)-тетра(*трет*-бутил)порфиразин (XIII). Смесь 0,20 г (0,32 ммоль) монобромиды II', 0,5 мл тиофенола и 0,02 г K₂CO₃ в 20 мл ДМФА перемешивают 1 ч при 100 °С, обрабатывают аналогично соединению X, хроматографируют на силикагеле (40/100) бензолом и выделяют две фракции: 1 фракция — 0,027 г (13%) моносульфида XII, R_f 0,64 (SiO₂, бензол); 2 фракция — 0,11 г — смесь двух соединений, которую разделяют на пластинках силуфола (150 × 150 мм) в системе этилацетат—гексан, 1 : 25. Получают 0,005 г (3%) порфиразина I' — продукта восстановления II' и 0,075 г (31%) дисульфида XIII с R_f 0,45 (SiO₂, этилацетат—гексан, 1 : 25).

2,2-Бис{*n*-[тетра(*трет*-бутил)порфиразокси]фенил}пропан (XIVа,б) и *n*-[2-(4¹-оксифенил)пропилфенёкси]тетра-(*трет*-бутил)порфиразин (XVa,б). Смесь 0,31 г (0,57 ммоль) монобромиды II', 0,06 г 2,2-бис(*n*-оксифенил)пропана, 0,034 г K₂CO₃ в 30 мл ДМФА кипятят 5 ч, охлаждают, выливают в воду, осадок отделяют, промывают 100 мл воды, сушат, хроматографируют на силикагеле бензолом и выделяют пять фракций: 1 фракция — 0,04 г (15%) порфиразина I', R_f 0,57 (SiO₂, бензол); 2 фракция — 0,052 г (16%) димера XIVа с R_f 0,32 (SiO₂, бензол); 3 фракция — 0,073 г (22%) димера XIVб с R_f 0,21 (SiO₂, бензол); 4 фракция — 0,035 г (9%) мономерного порфиразина XVа с R_f 0,08 (SiO₂, бензол); M⁺ 762; 5 фракция — 0,05 г (13%) мономерного порфиразина XVб с R_f 0,05 (SiO₂, бензол), M⁺ 762.

3-(β-Стирил)-2,8,13,18(17)-тетра(*трет*-бутил)порфиразин (XVI). Смесь 0,2 г (0,32 ммоль) монобромиды II', 0,5 мл свежеперегнанного стирола, 0,005 г ацетата палладия, 0,023 г (0,088 ммоль) трифенилфосфина и 1 мл триэтиламина в 15 мл ДМФА кипятят 3 ч, охлаж-

дают, выливают в 100 мл воды, отделяют маслянистый осадок, проводят очистку на пластинках силуфола (150 × 150 мм) в системе этилацетат—гексан, 1 : 25, и выделяют две фракции: 1 фракция — 0,04 г (23 %) порфиразина I; 2 фракция — 0,085 г (41 %) соединения XVI, R_f 0,4 (SiO₂, этилацетат—гексан, 1 : 25).

3-(Фенилэтинил)-2,8,13,18(17)-тетра-(*трет*-бутил)порфиразин меди (XVII). Аналогично порфиразину V из 0,10 г (0,16 ммоль) монобромиды II' и 0,085 г (0,52 ммоль) фенилацетилендида меди в 15 мл ДМФА получают 0,094 г (81 %) медного комплекса XVII с R_f 0,2 (силуфол, бензол—петролейный эфир, 1 : 1).

Описанное в настоящей публикации исследование осуществлено частично благодаря гранту N MEY 000 от Международного научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elvidge G. A. // J. Chem. Soc. Spec. Publ. — 1956. — P. 28; C. A. — Vol. 51. — 3559 h.
2. Копраненков В. Н., Макарова Е. А., Мундштукова И. Д., Лукьянец Е. А. // Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по химии и применению порфиринов. — Ереван, 1984. — С. 30.
3. Макарова Е. А., Копраненков В. Н. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии макроциклических соединений. — Иваново, 1988. — С. 200.
4. Хелевина О. Г., Чижова Н. В., Березин Б. Д. // ЖОрХ. — 1991. — Т. 27. — С. 805.
5. Fischer H., Treibs A. // Ann. — 1928. — Bd 466. — S. 188.
6. Caughey W. S., Alben J. O., Fujimoto W. Y., York J. L. // J. Org. Chem. — 1966. — Vol. 31. — P. 2631.
7. Callot H. J. // Bull. soc. chim. France. — 1974. — P. 1496.
8. Callot H. J., Schaeffer E. // J. Chem. Res. S. — 1978. — N 1. — P. 52.
9. Schloezer R., Fuhrhop J. H. // Angew. Chem. — 1975. — Bd 87. — S. 388.
10. Копраненков В. Н., Гончарова Л. С., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 2143.
11. Копраненков В. Н., Аскеров Д. Б., Шульга А. М., Лукьянец Е. А. // ХГС. — 1988. — № 9. — С. 1261.
12. Patel B. A., Ziegler C. B., Cortese N. A., Plevyak J. E., Zebovitz T. C., Terpko M., Heck R. F. // J. Org. Chem. — 1977. — Vol. 42. — P. 3903.
13. Cortese N. A., Ziegler C. B., Hrnjes B. J., Heck P. F. // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43. — P. 2952.
14. Копраненков В. Н., Гончарова Л. С., Лукьянец Е. А. // ЖОрХ. — 1979. — Т. 15. — С. 1076.
15. Копраненков В. Н., Гончарова Л. С., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. — 1979. — Т. 49. — С. 2758.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей,
Москва 103787

Поступило в редакцию 06.09.94