

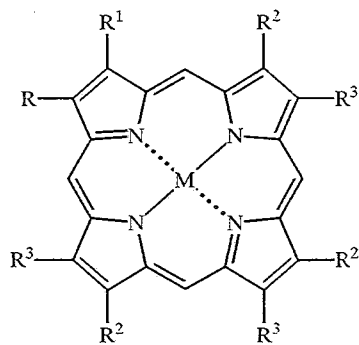
А. М. Воротников, В. Н. Копраненков, Е. А. Лукьянец

ПИРИДИНОВЫЕ АНАЛОГИ ТЕТРААРЕНОПОРФИНОВ

Темплетной тетрамеризацией имидов хинолиновой и цинхомероновой кислот или их смесей с имидами 4-*трет*-бутилфталевой и 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислот получены пиридиновые аналоги аренопорфинов — цинковые комплексы тетра-2,3-пиридино- и -3,4-пиридинопорфина, три-2,3-(1-фенилнафто)-2,3-пиридино- и -3,4-пиридинопорфина, три(4-*трет*-бутилбензо)-3,4-пиридинопорфина. Из некоторых синтезированных соединений получены безметалльные производные. Обсуждаются электронные спектры поглощения полученных соединений.

Ранее расширение ароматической системы тетрабензопорфина (ТБП) осуществляли путем симметричного или несимметричного аннелирования карбоциклических фрагментов [1—4], однако образующиеся тетрааренопорфины обладают повышенной склонностью к окислению. Для решения ряда практических задач требуются структуры с высокой стабильностью к окислению. Одним из известных методов повышения стабильности в ряду тетрапиррольных макрогетероциклических систем является азазамещение как в мезоположениях макроцикла [5], так и в ароматических фрагментах [6]. В этой связи представляет интерес изучить влияние азазамещения в ароматических фрагментах тетрааренопорфинов.

В настоящем сообщении описаны синтез и некоторые свойства пиридиновых аналогов аренопорфинов — цинковых комплексов симметричных тетра-2,3-пиридино- (I) и тетра-3,4-пиридинопорфина (II), несимметричных три-2,3-(1-фенилнафто)-2,3-пиридино- (III) и -3,4-пиридинопорфина (IV), три(4-*трет*-бутилбензо)-3,4-пиридинопорфина (V), а также безметалльных производных порфинов III—V соединений VI—VIII.



I—VIII

I—V M = Zn, VI—VIII M = 2H; I RR¹ = R²R³ = 2,3-пиридино-; II RR¹ = R²R³ = 3,4-пиридино-; III, VI RR¹ = 2,3-пиридино-; R²R³ = 2,3-(1-фенилнафто)-; IV, VII RR¹ = 3,4-пиридино-, R²R³ = 2,3-(1-фенилнафто)-; V, VIII RR¹ = 3,4-пиридино-, R²R³ = 4-*трет*-бутилбензо

Цинковые комплексы I и II получены взаимодействием имидов (или N-калийимидов) хинолиновой (IX) или цинхомероновой (X) кислот соответственно с ацетатом натрия в присутствии ацетата цинка в течение 1 ч при 345...355 °С в токе гелия [7]. Кроме того, комплекс I получен и по известной для ТБП схеме [8] — взаимодействием 3-карбоксиметил-1-оксо-

2,3-дигидропирроло[4,3-*b*]пиридина (XI) [9] с ацетатом цинка при 360 °С в течение 1 ч в токе гелия. Выходы соединений I и II не превышают 6%, что, вероятно, связано со склонностью пиридинкарбоновых кислот к декарбоксилированию [10]. Соединения I и II обладают заметной растворимостью лишь в сильнополярных комплексообразующих растворителях, поэтому очистку их проводили хроматографией на оксиде алюминия с использованием пиридина.

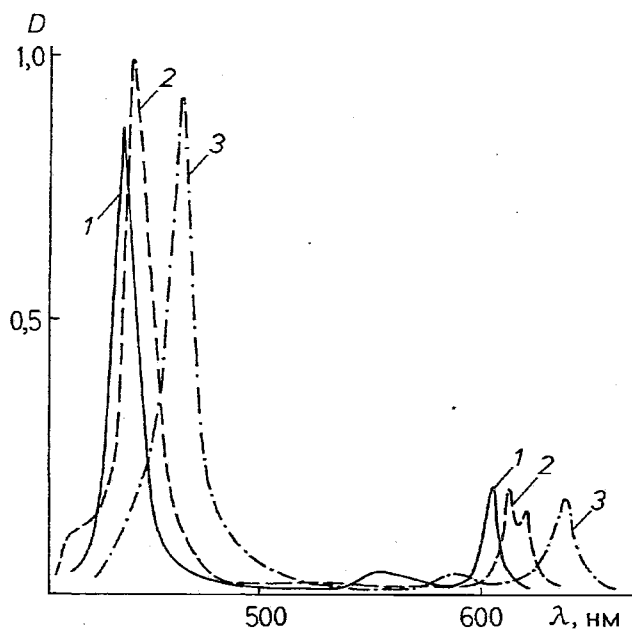
Цинковые комплексы III—V получены с выходами до 10% конденсацией смеси имида IX или X и имида 4-*трет*-бутилфталеовой (XII) [11] или 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты (XIII) [12] с ацетатом натрия при 350...420 °С в присутствии ацетата цинка в токе гелия. Следует отметить, что имид IX не реагирует с имидом XII, а с имидом XIII дает комплекс III с более низким выходом, чем имид X.

Свободные основания VI—VIII получены при пропускании газообразного хлороводорода в растворы цинковых комплексов III—V в бензоле или хлороформе с выходами до 70%. Соединения III—VIII хорошо растворимы в бензоле и хлороформе благодаря наличию объемистых *трет*-бутильных или некопланарных фенильных групп, что облегчает их очистку и исследование.

Синтезированные порфины I—VIII — кристаллические вещества зеленого цвета различных оттенков, склонные к сольватации, что характерно и для азааналогов фталоцианина [13].

Замена бензольных колец в молекуле ТБП на 2,3- и 3,4-пиридиновые фрагменты приводит к резкому повышению устойчивости макроцикла к окислению. Подтверждением тому может служить отсутствие склонности к образованию окисленных радикальных форм у соединений III, IV, VI и VII, в отличие от тринафтобензопорфинов [4]. Растворы порфинов I—VII в бензоле и хлороформе устойчивы к длительному воздействию видимого света.

Измерены электронные спектры поглощения растворов соединений I—VIII в интервале 300...800 нм. Показано, что длинноволновая полоса (Q) у порфина I смещена гипсохромно на ~20 нм по сравнению с ТБП цинка, тогда как положение наиболее интенсивной полосы Sore (B) практически не меняется. В спектре 3,4-изомера II в хлороформе, в отличие от его



Электронные спектры поглощения
цинковых комплексов I (1), II (2), III (3) в пиридине

Характеристики соединений I—VIII

Соединение	Брутто-формула	Электронный спектр поглощения	
		растворитель	λ_{\max} , нм (lg ϵ) (относительная интенсивность)
I	$C_{32}H_{16}N_8Zn \cdot 2 H_2O$	Пиридин	610 (1,0), 564 (0,2), 432 (0,67)
II	$C_{32}H_{16}N_8Zn \cdot H_2O$	Пиридин	630 (0,2), 618 (0,18), 578 (0,05), 440 (1,0), 410 пл (0,17)
III	$C_{65}H_{37}N_5Zn \cdot (C_2H_5)_3N$	Бензол	694 (0,58), 665 (0,54), 636 пл (0,16), 610 пл (0,11), 451 (1,0)
IV	$C_{65}H_{37}N_5Zn \cdot (C_2H_5)_3N$	Бензол	692 (4,49), 665 (4,48), 632 (4,02), 608 пл (3,60), 454 (4,71), 432 пл (4,60)
V	$C_{47}H_{43}N_5Zn \cdot (C_2H_5)_3N \cdot H_2O$	Бензол	643 (4,84), 625 (4,74), 580 пл (4,04), 435 (5,48)
VI	$C_{65}H_{39}N_5 \cdot (C_2H_5)_3N \cdot 4 H_2O$	Бензол	708 (0,51), 702 пл (0,45), 664 (0,65), 652 пл (0,77), 611 пл (0,15), 452 (1,0), 434 (0,96), 406 пл (0,65)
		ДМФА	703 (0,47), 663 (0,54), 612 пл (0,16), 448 (1,0), 432 (0,95), 400 пл (0,64)
		ДМФА + КОН	680 (0,45), 657 (0,46), 626 пл (0,11), 516 пл (0,12), 466 (1,0), 408 пл (0,53)
		CF ₃ COOH	726 (0,57), 672 (0,24), 478 (1,0), 446 пл (0,77), 414 (0,91)
VII	$C_{65}H_{39}N_5 \cdot (C_2H_5)_3N \cdot 4 H_2O$	Бензол	710 (1,0), 700 пл (0,86), 664 (1,22), 652 пл (0,77), 608 (0,3), 452 (1,77), 434 (1,68), 408 пл (1,03)
VIII		Бензол	654 (1,0), 609 (1,08), 558 пл (0,32), 428 (4,2), 412 (3,6)

2,3-аналога, положение полос Q и B, по сравнению с ТБП цинка, остается неизменным. Это спектральное поведение при азамещении в ТБП аналогично таковому для тетра-2,3- и -3,4-пиридинопорфирина [14] — увеличение энергии перехода $a_{1u} \rightarrow e_g$, соответствующего полосе Q, при азамещении в положении 3 бензольных колец молекулы фталоцианина. Однако в пиридине полоса Q соединения II, в отличие от порфина I, расщеплена в дублет с максимумами при 630 и 618 нм, что, вероятно, можно объяснить понижением симметрии молекулы, связанным с различным положением атомов азота относительно макроцикла, хотя для этого подтверждения требуются квантово-химические исследования. Характерной особенностью спектров поглощения соединений I и II по сравнению с ТБП цинка, является гипсохромное изменение полосы Q, связанное с уменьшением силы осциллятора, соответствующего электронного перехода [15].

В спектрах поглощения несимметричных пиридиновых аналогов ТБП проявляются существенные отличия по сравнению с симметричными тетрапиридинопорфинами — характерные для несимметричных аренопорфинов [4] повышение интенсивности длинноволновой полосы Q относительно полосы B, а также ее расщепление из-за понижения симметрии молекулы. Так, в спектре поглощения цинкового комплекса V полоса Q представлена в виде дублета с максимумами при 643 и 625 нм ($\Delta\nu Q_1-Q_2 = 450 \text{ см}^{-1}$). Аналогичные, но более батохромно смещенные дублеты зафиксированы для соединений III и IV ($\Delta\nu Q_1-Q_2 = 600 \text{ см}^{-1}$). Максимумы одиночных полос Soret порфиринов III—V расположены соответственно при 451, 454 и 435 нм. Замена в молекуле ТБП одного бензольного кольца на 3,4-пиридиновое приводит в электронном спектре поглощения к батохромному сдвигу полосы Q на 17 нм. В спектрах цинковых комплексов II и V отмечены незначительные различия. Так, у соединения V, по сравнению с порфирином II, происходит гипсохромное смещение полосы

В на 9 нм и батохромное — дублета полосы Q на 13 и 7 нм соответственно. Это свидетельствует о близкой симметрии и подобном расположении энергетических уровней этих порфириновы макрогетероциклов.

При переходе от металлокомплексов к свободным основаниям VI—VIII происходит дальнейшее усложнение электронного спектра. Наиболее отчетливо это выражено в спектре соединения VIII, который близок к спектру H₂-ТБП. Полоса Q этого соединения расщеплена на две компоненты, причем более коротковолновая из них, в отличие от H₂-ТБП, — синглет при 609 нм.

Характер спектров поглощения свободных оснований VI и VII практически не зависит от расположения атомов азота в пиридиновых фрагментах молекулы, а их влияние проявляется лишь в незначительных смещениях положений максимумов поглощения. Так, у соединения VII, как и у его цинкового комплекса IV, полоса Q расщеплена на две компоненты при 710 и 664 нм ($\Delta\nu_{Q_1-Q_2} = 975 \text{ см}^{-1}$). Однако в отличие от него полоса Core представляет собой дублет при 452 и 434 нм ($\Delta\nu_{Q_1-Q_2} = 920 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, электронные спектры порфинов III, IV, VI и VII практически не отличаются от таковых для их карбоаналогов — триафтобензо-порфинов [4].

Наличие атома азота на периферии макроцикла оказывает сильное влияние на поведение пиридиновых аналогов ТБП в кислотно-основных средах. Так, например, спектр соединения VI трансформируется в основной среде в спектр, аналогичный для цинкового производного, что связано с образованием более симметричного дианиона в результате депротонирования центральных иминогрупп. Однако в кислой среде (CF₃COOH или CH₃COOH) полоса Q смещена батохромно на ~20 нм, а расщепление практически исчезает, что, вероятно, связано с протонированием пиридинового атома азота.

Таким образом, введение пиридиновых фрагментов в молекулы симметричных и несимметричных аренопорфинов не оказывает существенного влияния на электронные спектры поглощения, но сказывается на таких их свойствах, как растворимость и устойчивость к окислению, а также на спектральном поведении в кислых средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения соединений I—VIII измерены на спектрофотометре Hitachi-356, концентрация растворов 10^{-5} ... 10^{-3} М. ИК спектры соединений I, VI и VII измерены на спектрометре Perkin-Elmer 598 в таблетках KCl и вазелиновом масле. Хроматографическую очистку и контроль чистоты осуществляли на нейтральном оксиде алюминия II ст. акт. по Брокману.

Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

Имид X получен по методике [16]. Имид IX синтезирован аналогично имиду X взаимодействием хинолиновой кислоты с ацетатом аммония в кипящем уксусном ангидриде. Фталимидин XI получен по методике [9].

Тетра-2,3-пиридинопорфин цинка (I). Смесь 0,1 г (0,5 ммоль) имидина XI и 0,22 г (1 ммоль) дигидрата ацетата цинка выдерживают 1 ч в токе гелия при 360 °С. Реакционную смесь промывают водой, соляной кислотой (1 : 1), водным аммиаком и этанолом. Остаток последовательно экстрагируют этанолом, бензолом и пиридином. Пиридиновый экстракт хроматографируют тем же растворителем и выделяют 5 мг (6%) соединения I. ИК спектр: 3440 см⁻¹ (ОН связ.).

Общая методика синтеза тетрапиридинопорфинов I, II. Смесь 0,37 г (2 ммоль) N-калий имида (IX или X), 0,37 г (1,7 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 0,5 г (6,1 ммоль) ацетата натрия выдерживают 1 ч при 340...360 °С, обрабатывают аналогично соединению I и получают 5...6% соединений I и II.

Общая методика получения несимметричных аренопорфинов III—V. Смесь 1 ммоль N-калийимидов IX или X, 1 ммоль N-калийимида XIII [12] (или 4-*трет*-бутилфталимида калия [11]), 0,5 г (2,3 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 1 г (12,2 ммоль) ацетата натрия выдерживают

1 ч в токе гелия при 350...420 °С. Реакционную массу промывают водой, 5% HCl, 5% NH₄OH и этанолом. Остаток растворяют в смеси бензол—триэтиламин—хлороформ, 1 : 1 : 1, и получают соединения III—V с выходом 8, 10 и 2% соответственно.

Общая методика обезметалливания соединений III—V. В раствор 0,1 ммоль цинкового комплекса III в 25...30 мл бензола или хлороформа пропускают ток газообразного хлороводорода в течение 1 ч при 20 °С. Реакционную массу промывают 100 мл 5% соды, 200 мл воды, сушат безводным сульфатом натрия, растворитель удаляют, остаток растворяют в 10 мл бензола и переносят на хроматографическую колонку, элюируя смесью гексан—бензол—этилацетат—триэтиламин, 450 : 25 : 25 : 1, растворитель удаляют и получают с выходом 70% соединение VI. ИК спектр: 3450 см⁻¹ (ОН связ.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копраненков В. Н., Воротников А. М., Дашкевич С. Н., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. — 1985. — Т. 55. — С. 900.
2. Дашкевич С. Н., Копраненков В. Н., Лукьянец Е. А. // IV Москов. конф. по орг. химии и технологии: Тез. докл. — М., 1985. — С. 57.
3. Воротников А. М., Копраненков В. Н., Лукьянец Е. А. // IV Москов. конф. по орг. химии и технологии: Тез. докл. — М., 1985. — С. 57.
4. Копраненков В. Н., Воротников А. М., Иванова Т. М., Лукьянец Е. А. // ХГС. — 1988. — № 10. — С. 1351.
5. Березин Б. Д. // Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. — М.: Наука, 1978. — С. 244.
6. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Ениколопова Н. С. — М.: Наука, 1987. — С. 94.
7. Копраненков В. Н., Макарова Е. А., Дашкевич С. Н., Воротников А. М., Лукьянец Е. А. // III Всесоюз. симпозиум по органическому синтезу: Тез. докл. — М., 1981. — С. 32.
8. Barrett P. A., Linstead R. P., Rundell F. G., Tyeu D. A. P. // J. Chem. Soc. — 1940. — Part II. — P. 1079.
9. Жукаускайте Л. И., Станкевичус А. П., Кост А. Н. // ХГС. — 1976. — № 1. — С. 63.
10. Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compound // Katritzky A. R., Rees C. W.; Ed.: Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1984. — Vol. 2. — Part 2A.
11. Михаленко С. А., Барканова С. В., Лебедев О. Л., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. — 1971. — Т. 41. — С. 2735.
12. Stobbe H. // Ber. — 1907. — Bd 40. — S. 3372.
13. Гальперн М. Г., Лукьянец Е. А. // ЖОХ. — 1969. — Т. 39. — С. 2536.
14. Гальперн М. Г., Лукьянец Е. А., Гальперн Е. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1973. — С. 1976.
15. Кузьмицкий В. А., Соловьев К. Н., Копраненков В. Н. // ЖПС. — 1988. — Т. 45. — С. 798.
16. Linschitz H., Sarkanen K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1958. — Vol. 80. — P. 4826.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей,
Москва 103787

Поступило в редакцию 24.02.94