

Г. В. Пономарев

ПОРФИРИНЫ

27*. СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
цис-1,2-бис(ОКТАЭТИЛПОРФИРИНИЛ-5)ЭТИЛЕНА
И ИХ ТРАНСФОРМАЦИЯ В *транс*-ИЗОМЕРЫ

Осуществлен синтез Cu-, Ni- и Zn-комплексов *цис*-1,2-бис(октаэтилпорфинил-5)этилена и исследована их трансформация в соответствующие *транс*-изомеры в различных условиях. Для Ni-комплекса *транс*-1,2-бис(октаэтилпорфинил-5)этилена определена кристаллическая и молекулярная структура методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что Zn- и Ni-комплексы *цис*-изомера легко превращаются в хлороформе в *транс*-изомеры. Обнаружено ступенчатое введение атомов никеля в *транс*-димер при его нагревании с Ni(OAc)₂ в ДМФА. Для Zn-комплекса *цис*-димера процесс превращения в *транс*-димер облегчается при добавлении пиридина.

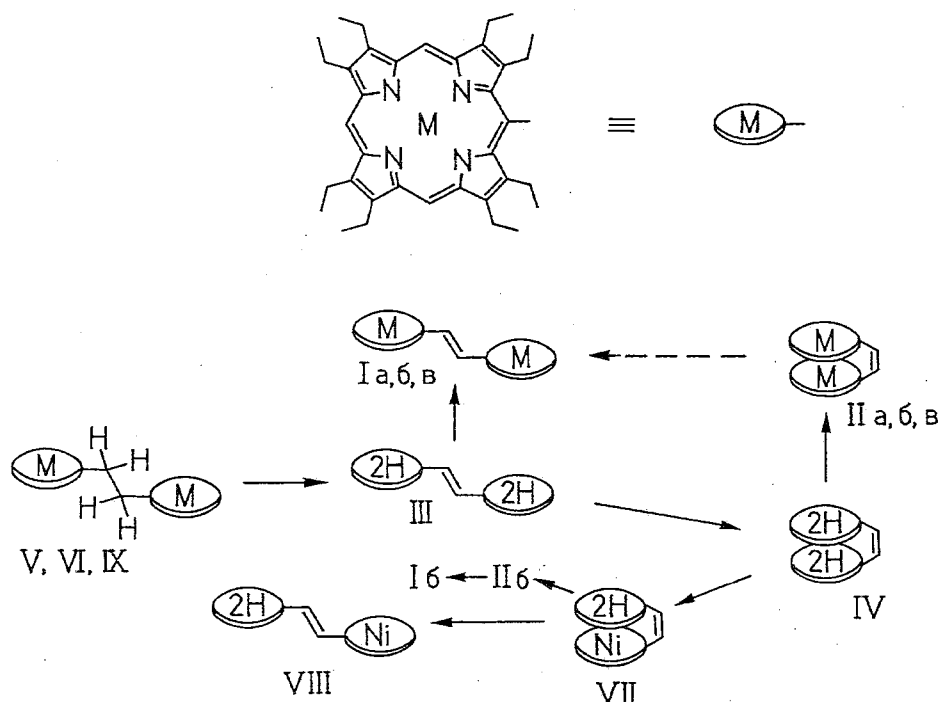
Недавно было показано, что восстановительная димеризация Cu- и Ni-комплексов *мезо*-формилоктаэтилпорфирина в условиях реакции МакМурри [2], т. е. обработка порфиринов в диметоксиэтаноле (1 : 1,5) в присутствии пары Zn—Cu, приводит не к ожидаемым *транс*-этиленам [3] Ia и Ib, а к смесям *транс*-Ia или Ib и *цис*-димеров IIa или IIб [4]. В случае димеризации Zn- и Cu-комплексов β -формил-*мезо*-тетрафенилпорфирина в сходных условиях — под действием TiCl₄/LiAlH₄ в кипящем ТГФ — образуются исключительно комплексы *транс*-бис(*мезо*-тетрафенилпорфинил-2)этилена [5, 6]. В то же время димеризация Ni-комплекса 2-формил-3,7,8,12,13,17,18-гептаэтилпорфирина TiCl₃ в диметоксиэтаноле [4] дает бис(гептаэтилпорфинил-2)карбинол. Таким образом, восстановительная димеризация по МакМурри в каждом конкретном случае приводит к своему набору продуктов.

Открытый нами способ направленного получения индивидуальных *транс*-димера III [7] и *цис*-димера IV [8] из бис-1,2-(октаэтилпорфинил-5)этана (V) позволил впервые исследовать процесс введения атомов металлов в эти димеры. Комплексообразование в таких жестко связанных димерах типа *цис*-димера представляет большой интерес для создания моделей фотосинтетической «специальной» пары, поскольку в них имеется возможность сильного π, π -взаимодействия близлежащих порфириновых колец. Из данных рентгеноструктурного анализа (РСА), полученных для Cu-комплекса IIa [4], следует, что расстояние между атомами меди составляет 3,36 Å, а порфириновые макроциклы практически плоскопараллельны (угол между ними составляет всего 1,9°). Таким образом, при введении атомов металлов в димер IV их подход возможен только с внешних сторон порфириновых колец.

Получение комплексов осуществляли по традиционной для порфиринов методике, т. е. нагреванием соответствующих димеров III или IV с избытком ацетата металла в смеси хлороформ—метанол или в ДМФА.

Металлокомплексы *транс*-димера III с Cu, Ni, Zn (Ia, Ib, Iв соответственно) образуются с обычной для порфиринов скоростью с количественным выходом. Комплексы Ia и Iв плохо растворимы в хлороформе и других традиционных для порфиринов растворителях,

* Сообщение 26 см. [1].



I, IIa M = Cu; б M = Ni; в M = Zn; V M = M^I = 2H; VI M = M^I = Ni; IX M = 2H, M^I = Ni

особенно после формирования кристаллов. Они были получены в виде очень мелких кристаллов, а их растворимость в хлороформе была достаточна лишь для исследования электронных спектров. Комплекс Iб имел значительно более высокую растворимость в хлороформе. Нам удалось подобрать условия его кристаллизации из смеси хлороформ—метанол и получить кристаллы размером 0,05 × 0,10 × 0,15 мм, пригодные для РСА, который был выполнен в отделе прикладной химии университета г. Осака. Параметры кристаллической ячейки димера Iб, а также условия получения данных РСА приведены в кратком сообщении [9], а атомные координаты и длины связей депонированы в Центре кристаллографических данных в Кембридже.

Комплекс Iб представляет собой центросимметричную молекулу с расстоянием между атомами меди 10,07 Å и между параллельными плоскостями, проведенными через атомы азота в каждом из порфиринов, 4,27 Å. Его параметры близки к параметрам Ni-комплекса этан-бис-порфирина VI [10]. На рис. 1а представлен общий вид комплекса, а на рис. 1б,в — компьютерное отображение направления связей в молекуле относительно мостиковой двойной связи. Из этих рисунков следует, что порфириновые макроциклы в димере не плоские. Диэдрический угол между плоскостями, проведенными через атомы азота в порфиринах, и плоскостью, проведенной через мостиковую двойную связь, составляет 72,5°. Более подробное изложение данных РСА комплекса Iб будет дано в отдельном сообщении.

Комплексообразование для *цис*-димера IV имеет свои особенности. Устойчивый медный комплекс IIa образуется с количественным выходом и не имеет тенденции к самопроизвольному превращению в *транс*-изомер Ia. Цинковый комплекс IIв образуется за 10...15 мин. Он был выделен в индивидуальном состоянии после быстрой хроматографической очистки на

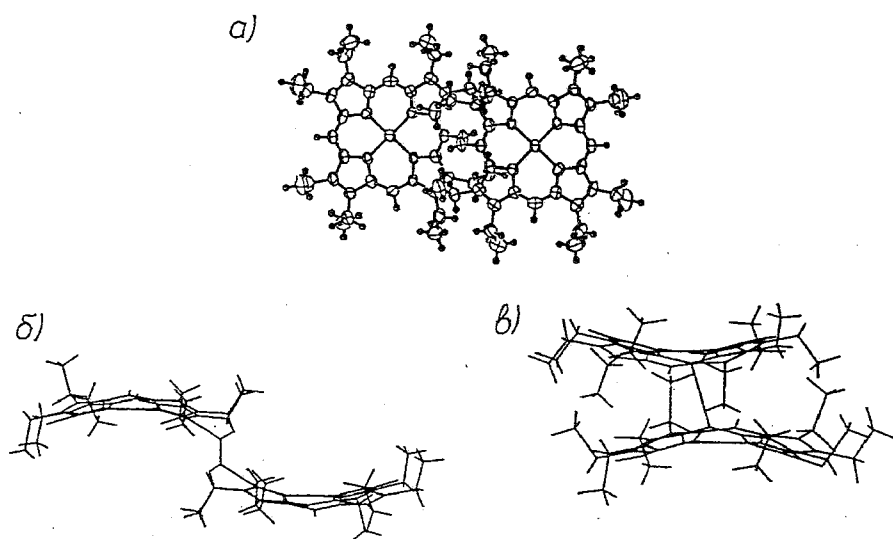


Рис. 1. Молекулярная структура Ib: а — общий вид; б, в — вид сбоку по взаимно перпендикулярным направлениям

колонке с силикагелем в хлороформе и упаривания раствора. Однако при попытке кристаллизации из хлороформа комплекс Ib постепенно за несколько дней количественно превращается в малорастворимый *транс*-изомер Ib. В смеси хлороформ—пиридин, 10 : 1, трансформация *цис*-изомера в *транс*-изомер протекает уже за несколько минут, без сомнения, благодаря экстраординации центральных атомов цинка с пиридином.

Образование Ni-комплекса Ib при нагревании порфирина IV в смеси хлороформ—метанол с $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ не происходит, но при нагревании при 110°C в ДМФА происходит постепенное введение атомов никеля вначале до промежуточного комплекса VII, а затем и до комплекса Ib. Комплексы VII и Ib выделены хроматографией на колонке с силикагелем, но при рехроматографировании комплекса VII методом препаративной ТСХ на пластинках с силикагелем он количественно превращается в более устойчивый *транс*-изомер VIII.

Несмотря на лабильность комплексов Ib и Ib удалось получить их спектры ПМР, характерной особенностью которых явилось сильное межплоскостное взаимодействие порфириновых макроциклов. Это взаимодействие проявляется при сопоставлении спектров ПМР, например, комплексов Ib и Ib в заметном (до 1,32 м. д.) сдвиге в сильное поле $10,10',20,20'$ -мезо-протонов и в значительном (до 1,23 м. д.) сдвиге в слабое поле сигналов мостиковых этиленовых протонов при переходе от *транс*-изомера Ib к *цис*-изомеру Ib. Кроме того, обнаруженное для порфирина IV сильное пространственное взаимодействие периферийных заместителей [8] характерно также и для металлокомплексов Ib и Ib. Поэтому в спектрах ПМР метиленовые протоны этильных заместителей проявляются в виде восьми секстетов, каждый из которых образуется наложением дублетов и квартетов с $J_1 = 15$ Гц и $J_2 = 7,5$ Гц (рис. 2а,б).

Электронные спектры металлокомплексов *цис*- и *транс*-изомеров полученных димеров имеют ряд существенных различий. Так, для *цис*-комплексов характерно смещение полосы Соре в коротковолновую

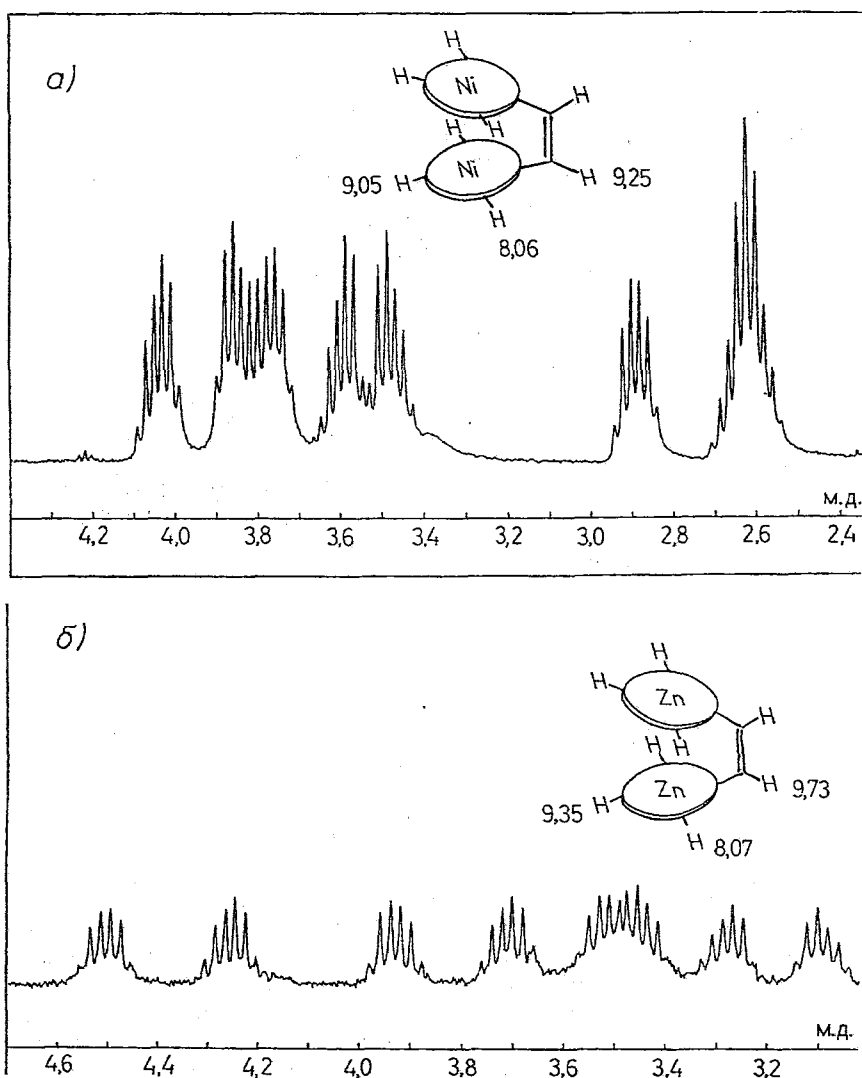


Рис. 2. Спектры ПМР комплексов IIб (а) и IIв (б) в области сигналов метиленовых групп этильных заместителей

область до 293 нм, традиционное для «face-to-face» порфиринов, а для *транс*-изомеров Ia, Ib и Iv — расщепление полосы Соре на две компоненты. В случае комплексов Ia и Iv эти полосы четко разрешены, а у никелевого комплекса Ib коротковолновая полоса проявляется в виде плеча при 405 нм у основной полосы при 417 нм. Кроме того, у комплексов Ib и Iv имеются две новые полосы при 490 и 503 нм соответственно. Такие неординарные электронные спектры возникают, на наш взгляд, благодаря возможности взаимодействия двух порфириновых колец через этиленовый мостик. При этом одновременно возникают два различных электронных состояния. В первом случае порфириновые макроциклы существуют независимо друг от друга из-за возможности вращения вокруг одинарных мостиковых С—С связей и выхода из плоскопараллельного состояния (коротковолновая составляющая полосы Соре), во втором — порфириновые циклы находятся в максимально возможном стэкинг-взаимодействии (длинноволновая составляющая полосы Соре и новая полоса в области 490...500 нм).

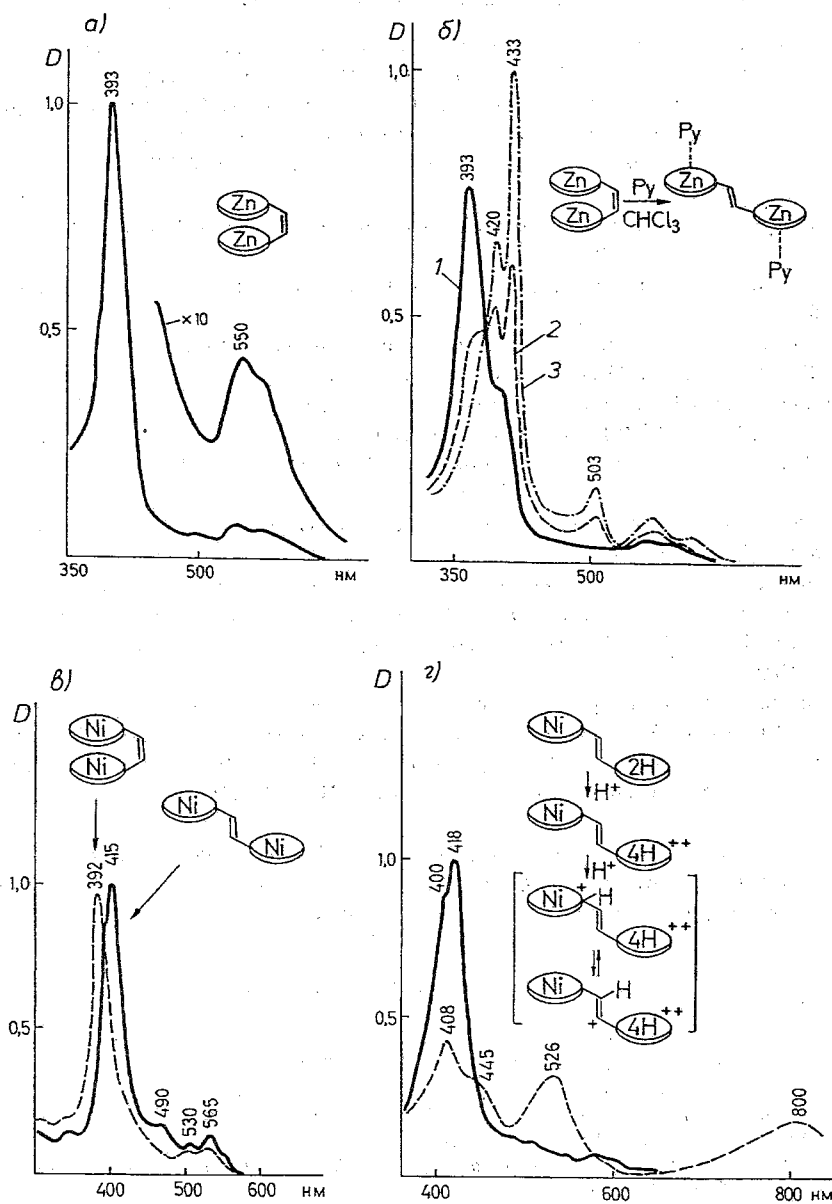


Рис. 3. Электронные спектры: а — комплекса IVb; б — спектральные изменения, наблюдаемые в растворе комплекса IVb в присутствии пиридина и обусловленные его переходом в IVb (1 — через 1 мин, 2 — через 3 мин, 3 — через 5 мин); в — комплексов Ib и IIb; г — комплекса VIII (— в хлороформе, ---- в хлороформе + CF_3COOH)

Ранее [7] на примере комплекса IX мы отмечали, что при его постепенном протонировании происходит образование дикатиона и затем трикатиона, т. е. катионфлорин-дикатиона. Аналогичный процесс протекает при протонировании комплекса VIII. При этом, вероятно, происходит образование новой усредненной формы, для которой форма катионфлорин-дикатиона — только граничное состояние, проявляющееся в электронном спектре наличием интенсивных уширенных полос в области 408, 445, 526 и 800 нм (рис. 3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры сняты на спектрофотометре Hitachi модель 320 для комплексов Ib в хлороформе + 10% пиридина, VIII — в хлороформе + 1% CF_3COOH , для остальных комплексов — в хлороформе, спектры ПМР в CDCl_3 — на приборе Bruker WM-360. Внутренний стандарт ТМС. РСА выполнен на дифрактометре Rigaku AFC5R. Хроматографическая очистка металлокомплексов проведена на колонках с силикагелем (Wakogel), препаративная ТСХ — на пластинках с силикагелем Merck (20×20 см).

Комплекс Ia. УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность): 329 (0,96), 404 (8,47), 418 (12,46), 537 (1,0), 571 нм (1,0).

Комплекс IIa. УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность): 335 (3,0), 391 (20,5), 548 (1,0), 568 нм (1,0).

Комплекс Ib. УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность): 405 пл (10,0), 415 (11,6), 490 (2,5), 532 (1,0), 568 нм (1,23). Спектр ПМР приведен в [8].

Комплекс IIb. УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность): 392 (13,3), 535 (1,0), 570 нм (1,13). Спектр ПМР: 9,29 (2H, с, $\text{CH}=\text{C}-\text{H}$); 9,05 и 8,06 (2H и 4H, два с, *мезо*-H); 4,02, 3,86, 3,76, 3,59, 3,49, 2,89, 2,66, 2,59 (32H, все секстетты, $16 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,81, 1,50, 1,44 и 0,68 м. д. (48H, все т, CH_2CH_3).

Комплекс Ib. УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность): 420 (8,1), 433 (12,3), 503 (1,75), 555 (1,0), 585 нм (0,5).

Комплекс IIb. УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность): 392 (13,3), 535 (1,0), 570 (1,3). Спектр ПМР: 9,73 (2H, с, $\text{CH}=\text{CH}-$); 9,35 и 8,07 (2H и 4H, два с, *мезо*-H); 4,50, 4,25, 3,92, 3,72, 3,52, 3,45, 3,28, 3,09 (32H, все секстетты, $16 \times \text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,84, 1,60, 1,53 и 1,26 м. д. (48H, все т, CH_2CH_3).

Комплекс VIII. УФ спектр, λ_{max} (относительная интенсивность): 408 (2,5), 445 пл (1,7), 526 (1,9), 800 (1,0). Спектр ПМР: 10,08, 9,92, 9,55, 9,54 (2H, 1H, 2H, 1H, все с, *мезо*-H); 8,19 и 8,07 (2H, два д, $J = 15$ Гц, $\text{CH}=\text{CH}$); 4,14...4,04, 4,02...3,82, 3,61...3,49 (10H, 14H, 8H, перекр. к, CH_2CH_3); 2,12...1,83, 1,04, 0,95 (36H, перекр. т, 6H, т, 6H, т, CH_2CH_3); -2,84 м. д. (2H, с, NH).

Автор выражает искреннюю благодарность проф. Y. Sakata за предоставленную возможность провести это исследование, проф. Y. Kai за РСА комплекса Ib, д-ру Y. Takai за съемку спектров ПМР и проф. K. M. Smith за интерес к данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Г. В., Шульга А. М., Розынов Б. В. // ХГС. — 1993. — № 2. — С. 180.
2. McMurry J. E. // Chem. Rev. — 1989. — Vol. 89. — P. 1513.
3. Vicente M. G. H., Smith K. M. // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 4407.
4. Senge M. O., Gerzewske K. R., Vicente M. G. H., Forsyth T. P., Smith K. M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1993. — Vol. 32. — P. 750.
5. Жилина З. И., Ишков Ю. В., Волошановский И. С., Андронати С. А., Фельдман С. В. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 2444.
6. Ишков Ю. В., Жилина З. И., Волошановский И. С., Андронати С. А. // ДАН. — 1988. — Т. 303. — С. 377.
7. Пономарев Г. В., Шульга А. М. // ХГС. — 1986. — № 2. — С. 278.
8. Ponomarev G. V., Borovkov V. V., Sugiura K., Sakata Y., Shul'ga A. M. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 2153.
9. Kitagawa R., Kai Y., Ponomarev G. V., Sugiura K., Borovkov V. V., Kaneda T., Sakata Y. // Chem. Lett. — 1993. — N 6. — P. 1071.
10. Hitchcock P. B. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. — 1983. — N 9. — P. 2127.
11. Шульга А. М., Пономарев Г. В. // ХГС. — 1988. — № 3. — С. 339.