

УДК 547.979.733

**СИНТЕЗ НОВЫХ БЕНЗОЗАМЕЩЕННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОВОГО РЯДА**

Д.Э. ЧУМАКОВ, А.В. ХОРОШУТИН, К.И. КОБРАКОВ, А.В. АНИСИМОВ

(Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина,
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Благодаря своим уникальным оптическим и электрохимическим свойствам порфирины, фталоцианины и соединения на их основе имеют очень широкий спектр применения и являются объектами интенсивного изучения в течение многих лет. Порфирины интересны как элементы ионных и молекулярных сенсоров, систем, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, лекарств для фотодинамической терапии рака [1]. Фталоцианиновые красители и пигменты обладают комплексом свойств (высокая устойчивость к действию света и другим физико-химическим воздействиям, чистые цвета широкой световой гаммы и др.), определяющих их востребованность рядом отраслей промышленности: текстильная и легкая, полиграфическая, лакокрасочная, промышленность резин и пластических масс и т.д. [2].

Тетрабензопорфирины, порфирины с расширенной ароматической системой, совмещающие в себе структурные особенности порфиринов и фталоцианинов, являются малоисследованными объектами с интересными оптическими свойствами и поэтому представляют собой перспективные объекты для изучения.

В настоящей статье представлен метод региоселективного бромирования тетрафенилтетрабензопорфирината палладия (далее PdPh₄TBP или порфирин, 1) и пока-

зана возможность его дальнейшего модифицирования в реакциях палладий-катализируемого кросс-сочетания.

Ранее нами была показана возможность использования системы тетраметиламмоний бромид/бром в качестве бромирующего агента для проведения селективного бромирования тетрафенилтетрабензопорфирината палладия и получения октабром-замещенного производного (1, R₁-R₈ = Br) [3].

На рис. 1 представлены производные PdPh₄TBP, полученные в ходе работы¹.

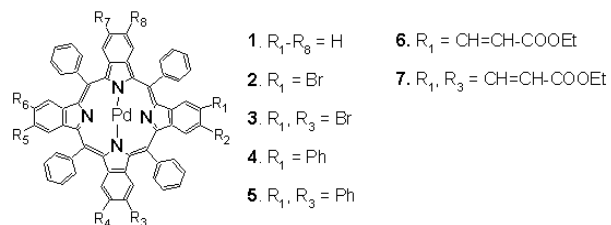


Рис. 1

Введение бромид-заместителя происходило исключительно в бензокольца, аннелированные к основному порфириновому ядру. Образование октазамещенного производного достигалось введением в реакцию большого избытка брома. Целью данной работы явилось исследование взаимодействия порфирина с чистым тетраметиламмоний трибромидом.

¹ Здесь и далее под дизамещенными соединениями 3, 5 и 7 следует понимать смеси всех возможных дизамещенных изомеров с соответствующим заместителем. В каждом случае на рисунке изображен только один из возможных пяти изомеров.

Бромирование проводили при кипячении исходного вещества в выбранном растворителе, варьируя количество бромирующего агента, время реакции и способ прибавления растворителя.

По данным масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией (ЛДИ), во всех опытах образовывалась смесь исходного порфирина и его моно- и дизамещенных производных (соединения 2 и смесь соединений 3 соответственно), что вытекает как из пиков в масс-спектре, так и из их изотопного распределения, полностью совпадающего с расчетным.

Предполагая, что в условиях измерения испарение и ионизация бромидов, обладающих близкими электронными спектрами поглощения и молекулярными массами, одинаковы, мы измеряли количества веществ в смеси исходя из площадей соответствующих пиков в масс-спектре.

Полученные результаты показали, что, в отличие от системы тетрабутиламмоний бромид – бром [3], реакция протекает в основном как монобромирование. Наибольшее содержание монобромпроизводного достигается при использовании избытка бромирующего агента, в 2...4 раза превышающего количество порфирина, а также при его постепенном прибавлении. При использовании хлористого метилена вместо хлороформа происходило резкое снижение скорости реакции.

Высокие выходы данной реакции позволяют считать предложенный метод бромирования перспективным для получения монобромированных тетрабензопорфиринов как синтетических блоков при получении более сложных тетрабензопорфирин-содержащих систем или модифицированных тетрабензопорфиринов, так как последовательность бромирования/палладий-катализируемое кросс-сочетание является одной из наиболее часто используемых при получении новых молекул и молекулярных систем, содержащих порфириновые фрагменты [4], [5].

В настоящем исследовании в реакции кросс-сочетания Сузуки и Хека вводили

неразделенную смесь исходного монобромированного и дибромированного порфиринов, содержащую 67% монобромзамещенного PdPh₄TBP. Это позволяло избежать проведения колоночной хроматографии после стадии бромирования, а также выделить в результате продукты замещения дибромированного порфирина.

Для проведения реакции Сузуки использовали методику, представленную в [6]. В результате реакции бромированного PdPh₄TBP с фенилбороновой кислотой была получена смесь, не содержащая бромированных порфиринов согласно ТСХ. Масс-спектрометрия ЛДИ показала наличие трех молекулярных пиков, соответствующих небромированному порфирину, изначально присутствовавшему в смеси, а также моно- и дифенилзамещенным порфиринам (соединения 4 и 5 соответственно). Изотопное распределение пиков соответствует экспериментально рассчитанному.

В реакцию Хека с бромированным PdPh₄TBP вводили этилакрилат по методике [7], ранее использовавшейся в аналогичной реакции со смесью полибромированных тетрабензопорфиринов [8]. ТСХ и масс-спектрометрия ЛДИ реакционной смеси показали, что в смеси продуктов реакции присутствуют в основном моно- и диакрилзамещенные порфирины (соединения 6 и 7 соответственно).

Изучение спектров электронного поглощения в УФ- и видимой областях PdPh₄TBP(1) и его замещенных производных (2...7) (табл. 1) показывает, что введение электронакцепторных заместителей в бензо-кольца порфирина сдвигает максимумы поглощения в сторону больших длин волн и изменяет соотношения интенсивностей полос Sor_ε/Q.

Таким образом, в данном исследовании показана возможность направленного влияния на оптические свойства тетрабензопорфиринов введением различных заместителей в аннелированные бензольные кольца.

№ соединения	Соединение	λ_{\max}^* (Сорэ, Q)	Отношение интенсивностей λ_{\max} Сорэ/Q
1	PdPh ₄ TBP	441, 627	2,66
2	PdPh ₄ TBP-Br	442, 628	2,94
3	PdPh ₄ TBP-(Br) ₂	443, 628	2,98
4	PdPh ₄ TBP-Ph	444, 631	2,71
5	PdPh ₄ TBP-(Ph) ₂	446, 634	2,42
6	PdPh ₄ TBP-CH=CHCOOEt	449, 639	2,94
7	PdPh ₄ TBP-(CH=CHCOOEt) ₂	455, 644	2,82

П р и м е ч а н и е. * – растворитель CH₂Cl₂

В работе использовали растворители Acros Organics, очищенные при помощи литературных методик [9]. Реагенты были получены в фирмах Sigma-Aldrich, Acros Organics и Реахим, PdPh₄TBP был получен по методике, приведенной в работе [10]. Спектры ЯМР снимали на приборе Bruker Avance-400, спектры поглощения в УФ- и видимой области – на спектрофотометре Agilent 8453, масс-спектры ЛДИ – на приборе Bruker Autoflex II, оснащенный азотным лазером и времяпролетным анализатором.

Синтез 2²-бром-5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирината палладия (2), 2²,7²-дибром-5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирината палладия¹ (3).

В трехгорлой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, растворили 0,053 г (5,7·10⁻⁵ моль) PdPh₄TBP. После начала кипячения добавили 0,045 г (1,4·10⁻⁴ моль, 2,5 экв) Me₄NBr₃ порциями по 3...5 мг каждые 20...40 минут в течение 8 ч. После прибавления последней порции кипятили еще час. После этого промыли реакционную смесь водой и насыщенным водным раствором NaCl и высушили над Na₂SO₄. Получили 0,05 мг смеси, содержащей 67% монобромированного образца. Для получения спектральных данных при помощи колоночной хроматографии (силикагель, CCl₄/гексан : 4/1) были выделены фракции, содержащие моно- и дифе-

нилпорфирины массой 0,005 г и 0,002 г соответственно. МЛДИ, m/z вычислено для 2 998,10, найдено 997,98, m/z вычислено для 3 1076,01, найдено 1075,89. Спектры электронного поглощения приведены в табл. 1, соединения 2, 3.

Синтез 2²-фенил-5,10,15,20-тетра-енилтетрабензопорфирината палладия (4) и 2²,7²-дифенил-5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирината палладия (5)

В 5-мл колбе смешали 0,05 г (5·10⁻⁵ моль) PdPh₄TBP-Br, 0,03 г (2,5·10⁻⁵ моль) Pd(PPh₃)₄, 0,07 г (5·10⁻⁴ моль) K₂CO₃, 0,122 г (0,001 моль) фенилбороновой кислоты. Продули колбу азотом, добавили 5 мл толуола. Перемешивали при 90°C в течение 48 ч. После этого добавили 10 мл хлороформа, промыли водой и насыщенным водным раствором NaCl, высушили над Na₂SO₄. Получили 0,048 г смеси, содержащей 70% монофенил- и 3%-дифенилзамещенных порфиринов. Для получения спектральных данных при помощи колоночной хроматографии (силикагель, CCl₄/гексан : 4/1) были выделены фракции, содержащие моно- и дифенилпорфирины массой 0,007 г и 0,006 г соответственно. МЛДИ, m/z вычислено для 4 994,22, найдено 994,15, m/z вычислено для 5 1070,25, найдено 1070,41. Спектры электронного поглощения представлены в табл. 1, соединения 4, 5.

¹Здесь и в следующем синтезе отображены названия только одного из пяти возможных изомеров дизамещенного PdPh₄TBP, вероятно, присутствующих в смеси продуктов реакции.

Синтез 2²-(3-этокси-3-оксо-проп-2-ен-1-ил)-5, 10, 15, 20-тетрафенилтетрабензопорфирина палладия (6), 2²,7²-ди(3-этокси-3-оксо-проп-2-ен-1-ил)-5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирина палладия (7)

В 5-мл колбе смешали 0,023 г ($2,3 \cdot 10^{-5}$ моль) PdPh₄TBP-Br, 0,001 г ($4,6 \cdot 10^{-5}$ моль) Pd(OAc)₂, 0,170 г ($5,3 \cdot 10^{-4}$ моль) NBU₄Br, 0,168 г ($1,2 \cdot 10^{-3}$ моль) K₂CO₃. Продули колбу азотом, добавили 4 мл ДМФ, перемешивали при продувании азотом 10 минут. Затем добавили 0,122 г ($1,2 \cdot 10^{-3}$ моль) этилакрилата и поместили в предварительно разогретую до 85°C баню. Подняли температуру до 105°C, перемешивали при данной температуре 72 ч. После окончания реакции добавили 10 мл хлороформа, промыли водой и насыщенным водным раствором NaCl, высушили над Na₂SO₄. Получили 0,18 г смеси, содержащей 74% моноакрилзамещенного и 13% диакрилзамещенного порфиринов. При помощи колоночной хроматографии (силикагель, CCl₄/гексан : 4/1) были выделены фракции, содержащие моноакрилпорфирин массой 0,013 г и диакрилпорфирин массой 0,005 г. МЛДИ, m/z вычислено для 6 1016,23, найдено 1016,14, вычислено для 7 1114,26 найдено 1114,07. Спектры электронного поглощения представлены в табл. 1, соединения 6, 7.

ВЫВОДЫ

Разработан метод получения монобромованного PdPh₄TBP и показана возможность синтеза на его основе новых производных реакциями палладий-катализируемого кросс-сочетания с высоким выходом. Установлено, что замещение

атома брома на органические радикалы в синтезированных производных приводит к смещению максимумов в электронных спектрах поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kadish K.M., K.M. Smith and Guillard R. The Porphyrin Handbook. Volume 6 / Applications: Past, Present and Future. – 2000, San Diego: Academic Press.
2. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1971.
3. Хорошутин А.В. и др. Региоселективное бромирование тетрафенилтетрабензопорфирина палладия. Синтез нового октабромида ряда тетрафенилтетрабензопорфирина // Журнал общей химии. – 2007, №77. С.1909...1914.
4. Setsune J.-i. Palladium chemistry in recent porphyrin research // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 8, 2004. P.93...102.
5. Sharman W.M. and J.E. Van Lier. Use of palladium catalysis in the synthesis of novel porphyrins and phthalocyanines // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 4, 2000. P.441...453.
6. Chan K.S. et al. Synthesis of Beta-Aryl Substituted Porphyrins by Palladium Catalyzed Suzuki Cross-coupling Reaction. Tetrahedron. – 51(11), 1995. P. 3129...3136.
7. Jeffrey T. Highly stereospecific palladium-catalysed vinylation of vinylic halides under solid-liquid phase transfer conditions. Tetrahedron Letters. – 26(22), 1985. P. 2667.
8. Khoroshutin A.V., S.A. Vinogradov and D.F. Wilson. ACS National Meeting. – 1998: Dallas, US. P.49.
9. Armarego W.L.F. and K.L.L. Chai. Purification of Laboratory Chemicals. – 2003, Bodmin, Cornwall: MPG Books Ltd.
10. Finikova O.S. et al. An expedient synthesis of substituted tetraaryltetrazobenzoporphyrins // Chemical Communications. – 3, 2001. P. 261.

Рекомендована кафедрой органической химии и химии красителей. Поступила 01.02.08.