

meso-Tetraaminotetrabenzoporphyrins. Synthesis and Spectral Properties

Leonid A. Yakubov,[@] Nikolay E. Galanin, and Gennady P. Shaposhnikov

Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
153000 Ivanovo, Russia

[@]Corresponding author E-mail: yakubov_leonid@mail.ru

The interaction of the phthalimide with zinc salt of N-carboxymethylphthalimide and the subsequent treatment of the reaction mixture by hydrazine-hydrate lead to the formation of zinc meso-tetraaminotetrabenzoporphyrinate. The corresponding free base was obtained by treatment of the Zn complex by sulfuric acid. The spectral properties of the zinc complex and the free base were studied.

Keywords: meso-Tetraaminotetrabenzoporphyrin, Zn complex, N-carboxymethylphthalimide.

мезо-Тетрааминотетрабензопорфирины. Синтез и спектральные свойства

Л. А. Якубов,[@] Н. Е. Галанин, Г. П. Шапошников

НИИ макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, 153000, Россия

[@]E-mail: yakubov_leonid@mail.ru

Взаимодействием фталимида с цинковой солью N-карбоксиметилфталимида с последующей обработкой реакционной массы гидразингидратом синтезирован мезо-тетрааминотетрабензопорфиринат цинка, деметаллированием которого получен мезо-тетрааминотетрабензопорфирин. Исследованы спектральные свойства синтезированных порфиринов.

Ключевые слова: мезо-Тетрааминотетрабензопорфирин, Zn комплекс, N-карбоксиметилфталимид.

Аминозамещенные порфирины^[1,2] обладают набором важных прикладных свойств. Они способны к флуоресценции в красной области спектра,^[3-5] могут быть использованы в качестве одной из составляющих для изготовления полимерных оптических фильтров,^[6] в качестве электролюминесцентных материалов,^[7-9] катализаторов фотоокисления^[10] и модифицирующих материалов электродов для определения и контроля концентрации пероксида водорода.^[11]

мезо-Аминозамещенные тетрабензопорфирины также могут представлять значительный интерес для исследований в этих и других областях науки и техники, однако эти исследования сдерживаются трудностью этих соединений, связанной со сложностью их синтеза и выделения в индивидуальном виде.

Известный в настоящее время метод синтеза мезо-тетрааминотетрабензопорфирината цинка,^[12] заключающийся в синтезе тетрабензопорфирината цинка

взаимодействием фталимида с ацетатом цинка в присутствии ацетата натрия или малоновой кислоты, нитровании комплекса азотной кислотой в среде трифторуксусной кислоты, хроматографическом разделении смеси образующихся мезо-нитрозамещенных тетрабензопорфиринатов цинка и восстановлении мезо-тетранитрозамещенного порфирина металлическим оловом в среде уксусной кислоты, характеризуется многостадийностью, низким выходом целевого продукта (менее 2 % в расчете на исходный фталимид) и поэтому не может быть признан рациональным. Кроме того, полученный таким образом аминозамещенный порфирин, по данным авторов^[12] оказался неустойчивым, был выделен только в виде ацильных производных.

В этой связи, целью настоящей работы явилась разработка удобного метода синтеза мезо-тетрааминотетрабензопорфирина и его комплекса с цинком и исследование их спектральных свойств.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения полученных соединений измерены на спектрофотометре Hitachi UV-2001, ИК спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 400 – 4000 см^{-1} в тонких пленках и в таблетках с KBr, спектры ^1H ЯМР в CDCl_3 , CD_2Cl_2 и $\text{DMCO}-d_6$ – на приборе Bruker Avance-500. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer.

Квантово-химические расчеты выполнялись с использованием теории функционала плотности (метод DFT), гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G(d,p) с использованием пакета программ PC GAMESS. Оптимизацию проводили в группе симметрии C_1 , до достижения истинного минимума стационарной точки (отсутствие отрицательных частот в ИК спектрах).

N-карбоксиметилфталимид, **1**. Раствор 23.0 г (0.16 моль) фталевого ангидрида и 12.7 г (0.17 моль) аминокислотной кислоты в 50 мл ДМФА выдерживали при кипении 6 ч, после чего выливали в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 50 мл воды и высушивали. Выход 30.6 г (96%). Порошок белого цвета, малорастворим в воде, хорошо растворим в ДМФА, ДМСО и пиридине. ИК, ν , см^{-1} : 2933, 1467 (C–H), 1718 (C=O), 1419, 1247 (C=C), 738, 713 (C–C). ^1H ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 7.81–7.79 м (2H, Ar), 7.74–7.72 м (2H, Ar), 4.28 с (2H, CH_2). Найдено, %: C 59.12; N 6.73, H 3.88. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4$. Вычислено, %: C 58.54; N 6.83, H 3.44.

Цинковая соль *N*-карбоксиметилфталимида, **2**. Смесь 15.0 г (0.075 моль) *N*-карбоксиметилфталимида **1** и 3.0 г (0.038 моль) оксида цинка нагревали 10 минут при температуре 120 °С. Выход количественный. Порошок светло-серого цвета, нерастворим в воде, растворим в ДМФА, ДМСО и пиридине. ИК, ν , см^{-1} : 2930, 1465 (C–H), 1721 (C=O), 1419, 1246 (C=C), 735, 712 (C–C). Найдено, %: C 49.87; N 5.54, H 3.07. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Zn}$. Вычислено, %: C 50.71; N 5.91, H 2.55.

мезо-Тетрааминотетрабензопорфирилат цинка, **3**. К расплаву 6.0 г (0.04 моль) фталимида небольшими порциями в течение 2 часов прибавляли 10.0 г (0.02 моль) цинковой соли **2**, повышая при этом температуру реакционной массы с 238 до 320 °С, и выдерживали еще 5 мин. Реакционную массу охлаждали, суспендировали в 50 мл пиридина, добавляли 15 мл 70 %-ного раствора гидразингидрата и выдерживали при кипении 1.5 часа. Растворитель отгоняли, сухой остаток экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета, экстракт хроматографировали на колонке, заполненной оксидом алюминия II степени активности по Брокману (элюент – ацетон), собирая основную зеленую зону. Выход 0.5 г (8%). Порошок зеленого цвета, малорастворим в разбавленных минеральных кислотах, растворим в ацетоне, хлороформе, ДМФА, ДМСО, малорастворим в бензоле. ЭСП (ДМФА), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 426 (4.86), 592 (4.06), 630 (4.36), 645 (4.70), 669 (4.18). ИК, ν , см^{-1} : 3420 (N–H), 2933, 1467 (C–H), 1419, 1247 (C=C), 738, 713 (C–C). ^1H ЯМР ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 8.04–8.02 д (4H, NH_2), 7.87–7.86 д (4H, NH_2), 7.49–7.46 м (8H, Ar), 7.41–7.37 м (8H, Ar). Найдено, %: C 67.58; H 4.03; N 17.61. $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Zn}$. Вычислено, %: C 68.20; H 3.82; N 17.67.

мезо-Тетрааминотетрабензопорфирин, **4**. 0.2 г (0.03 ммоль) комплекса **3** растворяли в 50 мл конц. серной кислоты

и выдерживали 2 ч при температуре 20 °С, выливали в 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и промывали последовательно 50 мл 20%-го раствора аммиака, 50 мл воды и высушивали. Остаток растворяли в ацетоне и хроматографировали на колонке, заполненной оксидом алюминия II степени активности по Брокману (элюент – ацетон), собирая основную зеленую зону. Выход 0.18 г (90%), темно-зеленый порошок, растворим в ацетоне, хлороформе, ДМФА, ДМСО, бензоле. ЭСП (ДМФА), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ): 388 (4.50), 415 (4.85), 418 (4.84), 424 (4.80), 432 (4.87), 434 (4.89), 574 (4.03), 611 (4.40), 618 (4.41), 644 (4.34), 665 (4.77). ИК, ν , см^{-1} : 3415 (N–H), 2932, 1468 (C–H), 1410, 1243 (C=C), 736, 709 (C–C). ^1H ЯМР (CD_2Cl_2), δ , м.д.: 8.83–8.82 д (6H, NH_2), 8.37–8.35 д (2H, NH_2), 7.68–7.59 м (16H, Ar), –2.72 с (NH). Найдено, %: C 75.12; H 4.69; N 19.51. $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_8$. Вычислено, %: C 75.77; H 4.59; N 19.64.

Результаты и обсуждение

Одним из наиболее распространенных методов получения мезо-замещенных тетрабензопорфиринов является темплатная конденсация фталимида с замещенными уксусными кислотами. Этот удобный одностадийный метод имеет, однако, существенный недостаток – низкую устойчивость многих замещенных уксусных кислот к высоким температурам. Это определяет невозможность использования аминокислоты^[13] для синтеза мезо-аминозамещенных тетрабензопорфиринов.

Одним из методов защиты первичных аминогрупп от окисления является ацилирование, причем, в зависимости от природы ацилирующего агента, в результате образуются как вторичные, так и третичные ациламины. Последние более устойчивы к нагреванию, поэтому в настоящей работе в качестве ацилирующего агента был использован фталевый ангидрид.

Взаимодействие аминокислоты с фталевым ангидридом в растворе ДМФА приводит к образованию *N*-карбоксиметилфталимида (**1**), который, после выделения, подвергался нейтрализации оксидом цинка с образованием соли **2** (Схема 1).

Кислота **1** представляет собой белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде, хорошо растворимое в пиридине, ДМСО и ДМФА, растворимое в щелочах с разложением. Ее состав и строение подтверждены данными элементного анализа, колебательной и ЯМР ^1H спектроскопии. В спектре ЯМР ^1H соединения **1** (Рисунок 1), измеренном в $\text{DMCO}-d_6$, в слабом поле присутствуют два мультиплета при 7.81–7.79 и 7.74–7.72 м.д., соответствующие резонансу четырех протонов бензольного кольца соответственно в 3, 6 и 4, 5 положениях. В более сильном поле обнаружен синглет при 4.28 м.д., характеризующий резонанс двух протонов метиленовой группы.

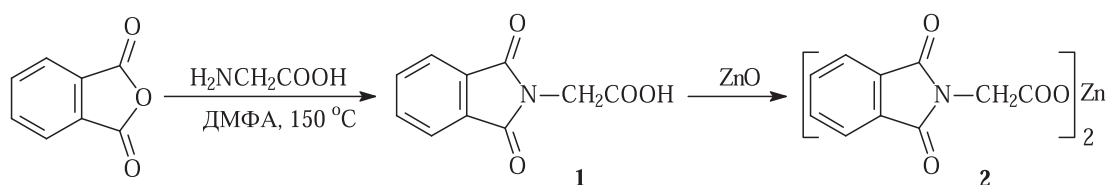


Схема 1.

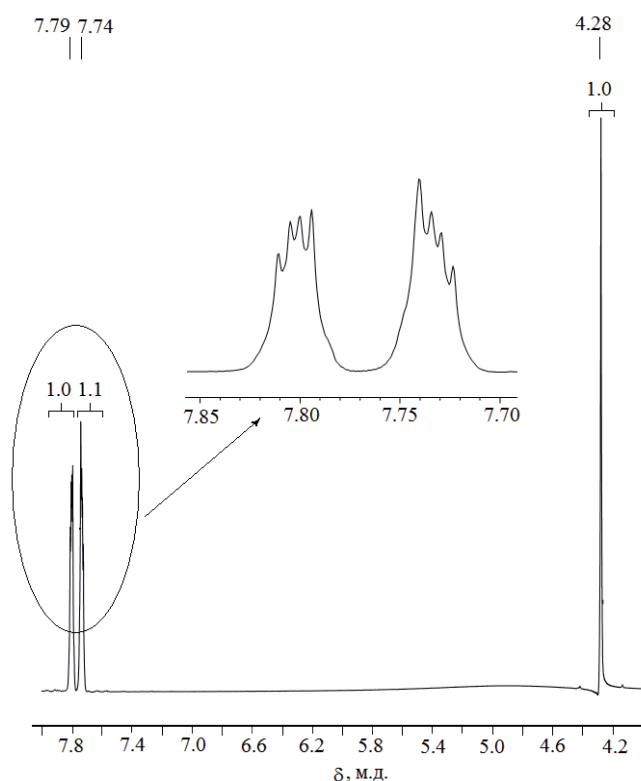


Рисунок 1. Спектр ^1H ЯМР *N*-карбоксиметилфталимида (**1**) в $\text{DMSO}-d_6$.

Цинковая соль **2** представляет собой светло-серый порошок, нерастворимый в воде, растворимый в ДМФА, ДМСО, пиридине. В ИК спектре соединения **2** присутствует интенсивная полоса поглощения при 1721 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы, а также полоса при 2930 см^{-1} , характеризующая колебания связей C–H метиленовых групп.

Было установлено, что нагревание смеси фталимида и соли **2** до 320°C и выдержка реакционной массы при этой температуре в течение 1 ч приводит к образованию лишь следовых количеств тетрабензопорфирина. Причиной этого, по нашему мнению, является высокая скорость декарбоксилирования аниона *N*-карбоксиметилфталимида. Образующийся при этом *N*-метиленфталимид-анион способен реагировать как с фталимидом с образованием 3-*N*-фталимидилметиленфталимидина (**5**), так и с про-

тоном с образованием *N*-метилфталимида (**6**) (Схема 2), причем скорость второй реакции, очевидно, значительно выше. Возможность протекания реакции по двум указанным направлениям подтверждается присутствием в масс-спектре реакционной массы сигналов с m/z 290 и 162, соответствующих молекулярным ионам соединений **5** и **6**.

Для смещения равновесия в сторону образования соединения **5**, являющегося одним из промежуточных продуктов в формировании тетрабензопорфиринового макроцикла, необходимо присутствие в реакционной массе значительного избытка фталимида. Поэтому, в дальнейшем процесс получения порфирина **3** осуществляли путем постепенного добавления к расплаву фталимида эквимольного количества соли **2** малыми порциями в течение 2 ч, постепенно повышая при этом температуру от 238 до 320°C . В этом случае выход образующегося в результате реакции мезо-тетра(*N*-фталимидил)тетрабензопорфирината цинка (**7**) значительно увеличивается.

Комплекс **7** обладает крайне низкой растворимостью в большей части органических растворителей, обусловленной, очевидно, сильным межмолекулярным взаимодействием с образованием водородных связей с участием атомов кислорода карбонильных групп заместителей, что делает его выделение и очистку весьма затруднительными. Поэтому, по завершении процесса конденсации реакционную массу суспендировали в пиридине и обрабатывали гидразингидратом. В результате отщепления четырех фталильных групп от молекулы **7** образуется мезо-тетрааминотетрабензопорфиринат цинка (**3**), обработкой которого серной кислотой синтезирован мезо-тетрааминотетрабензопорфирин (**4**). Таким образом, синтез соединений **3**, **4** может быть представлен Схемой 3.

Очистку тетрабензопорфиринов **3**, **4** осуществляли методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия с использованием в качестве элюента ацетона. Полученные вполне устойчивые соединения представляют собой вещества темно-зеленого цвета, растворимые в бензоле, хлороформе, ацетоне, а также в растворах минеральных кислот. Их состав и строение подтверждены данными элементного анализа, колебательной, ^1H ЯМР и электронной спектроскопии.

ИК спектры соединений **3**, **4** схожи между собой по характеру и содержат полосы в области $3420 - 3415\text{ см}^{-1}$,

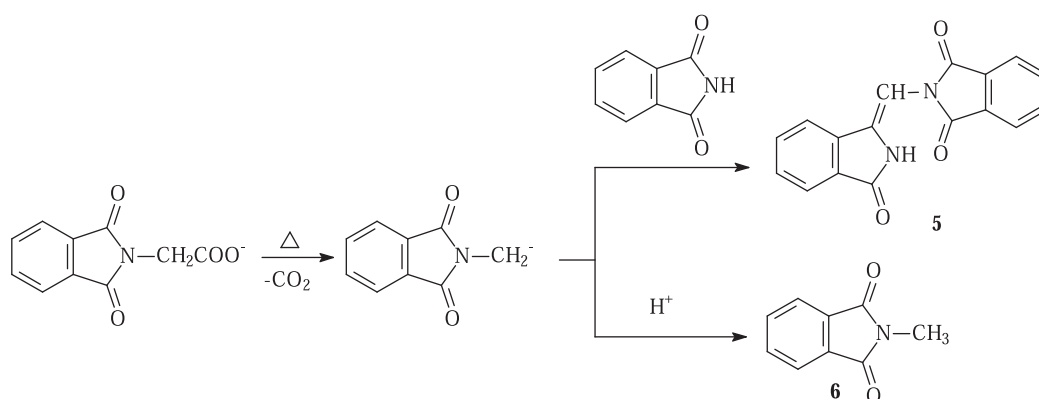


Схема 2.

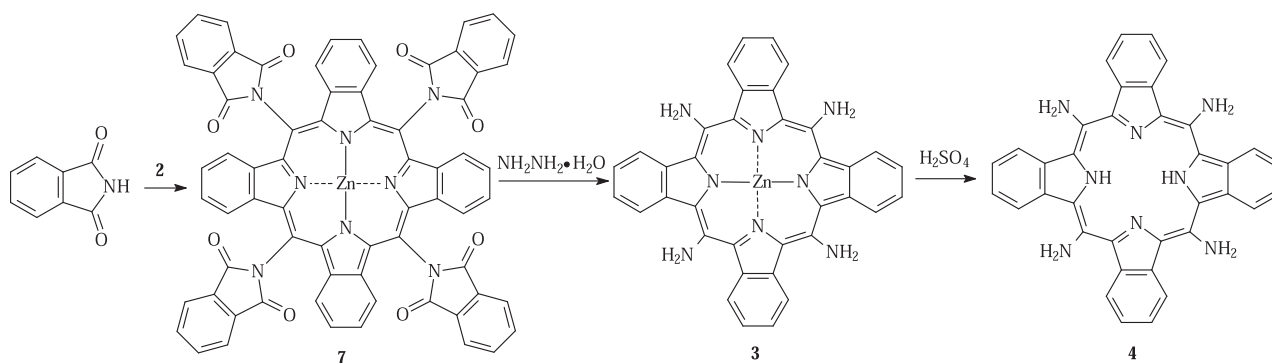


Схема 3.

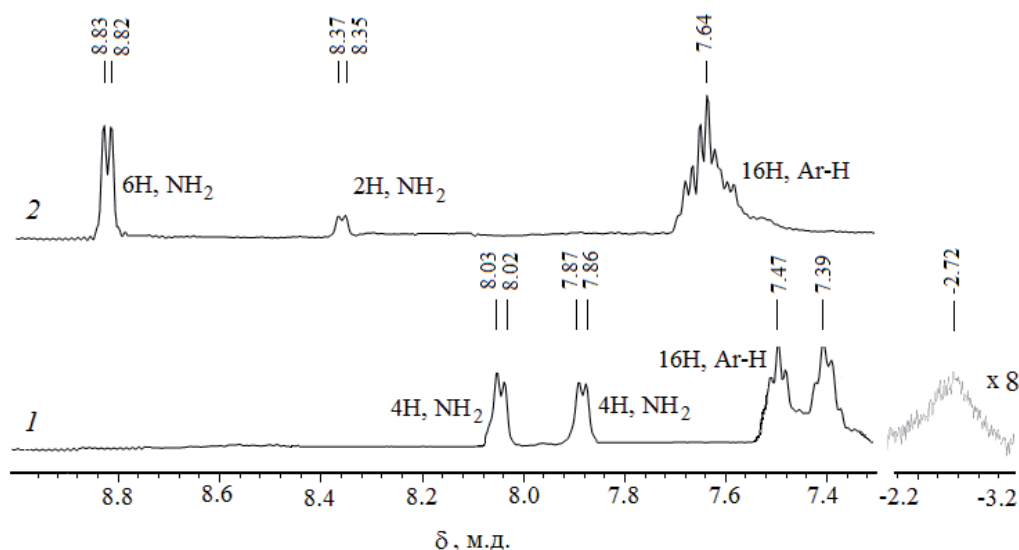


Рисунок 2. Спектры ^1H ЯМР комплекса **3** в $\text{DMSO}-d_6$ (1) и лиганда **4** в CD_2Cl_2 (2).

соответствующие колебаниям связей N–H первичных аминогрупп.

В спектре ^1H ЯМР комплекса **3**, измеренном в $\text{DMSO}-d_6$ (Рисунок 2, 1), в области наиболее слабого поля зарегистрированы два дублета при 8.03–8.02 и 7.87–7.86 м.д. соответствующие резонансу восьми протонов четырех аминогрупп. В области более сильного поля зарегистрирован мультиплет 7.47–7.39 м.д. характеризующий ароматические протоны изоиндольных фрагментов.

В спектре ^1H ЯМР лиганда **4** (Рисунок 2, 2), измеренном в CD_2Cl_2 , отмечено смещение сигналов протонов как аминогрупп (0.5–0.8 м.д.), так и изоиндольных фрагментов (~0.2 м.д.) в слабое поле. Причиной этого следует считать значительное искажение, в отличие от плоского комплекса **3**, молекулы безметалльного порфирина **4**, подтвержденное данными квантово-химических расчетов (Рисунок 3), результатом чего является некоторое уменьшение сопряжения аминогрупп с макроциклом и, следовательно, меньшее влияние их +C-эффекта. Кроме того, влияние на положение сигналов может оказывать и специфическая сольватация порфиринов. Вероятно, молекулы растворителя способны к образованию водородных связей с атомами водорода аминогрупп, причем характер и количество этих связей зависит от природы

растворителя, что и определяет различное положение и интенсивность сигналов протонов аминогрупп. Резонанс протонов внутрициклических иминогрупп в спектре ^1H ЯМР порфирина **4** зарегистрирован в области сильного поля при -2.72 м.д.

Электронный спектр поглощения комплекса **3** содержит полосу Соре с максимумом при 427 нм, и Q полосу, причем последняя расщеплена на три компонента с максимумами при 629, 645 и 669 нм. По нашему мнению, полоса при 645 нм соответствует $\pi - \pi^*$ переходу ($A_{1g} \rightarrow E_u^*$), полосу при 629 нм следует отнести к $n - \pi^*$ переходам с участием несвязывающих орбиталей атомов азота аминогрупп, а полоса при 669 нм является полосой переноса заряда с донорных заместителей на макроцикл.

Что касается электронного спектра поглощения лиганда **4** (Рисунок 4, 2), то в нем происходит расщепление полосы Q на две компоненты с максимумами при 618 и 655 нм, причем интенсивность последней значительно возрастает. Полоса, находящаяся в спектре комплекса **3** при 629 нм при переходе к спектру лиганда **4** претерпевает батохромный сдвиг до 644 нм, что связано, вероятно, с искажением его молекулы. Полоса Соре в спектре порфирина **4** также расщеплена на компоненты с макси-

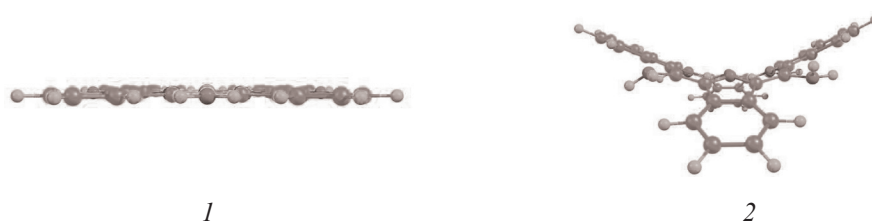


Рисунок 3. Геометрическое строение порфиринов **3** (1) и **4** (2) по данным квантово-химических расчетов методом DFT B3LYP/6-31G(d,p).

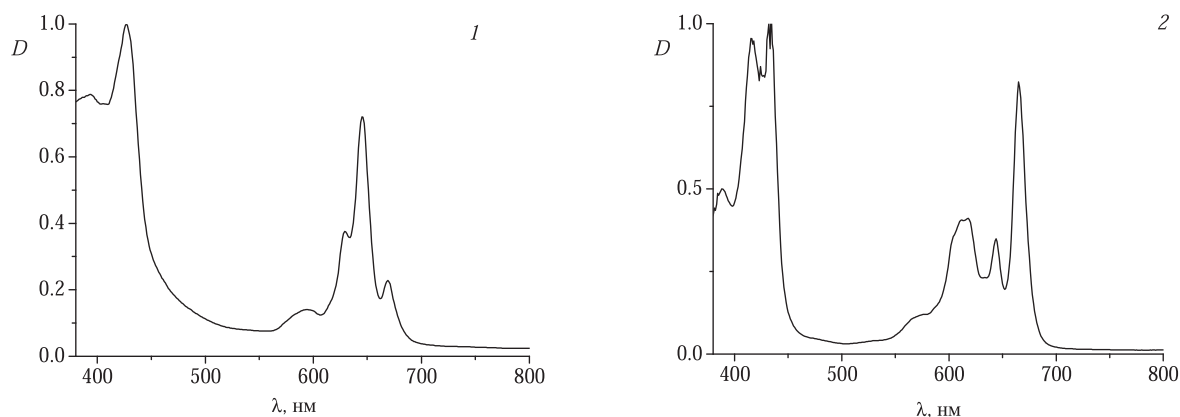


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения в ДМФА. 1 – комплекс **3**, 2 – лиганд **4**.

мурами при 416 и 434 нм, что обусловлено понижением степени симметрии молекулы.

Выводы

Таким образом, разработан рациональный метод синтеза *мезо*-тетрааминотетрабензопорфиринов и исследованы спектральные свойства. Установлено, что характер электронных спектров поглощения *мезо*-тетрааминотетрабензопорфиринов отличен от характера спектров незамещенных тетрабензопорфиринов, что обусловлено влиянием сильных электронодонорных заместителей в *мезо*-положениях макроцикла.

Список литературы

References

1. Shishkin V.N., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2004**, 47, 14-17 (in Russ.).
2. Achar B.N., Lokesh K.S. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3357-3361.
3. Chen X.L., Yang H.H., Zhu Q.Z., Zheng H., Xu J.G., Li D.H. *Analyst* **2001**, 126, 523-527.
4. Zhan X.Q., Li D.H., Zhu Q.Z., Xu J.G., Zheng H. *Analyst* **2000**, 125, 2330-2334.
5. Chen X.L., Li D.H., Yang H.H., Zhu Q.Z., Zheng H., Xu J.G. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 434, 51-58.
6. Qui L., Zhai J.F., Shen Y.Q., Guo L.J., Ma G.H., Liu Y., Mi J., Qian S.X. *Thin Solid Films* **2005**, 471, 96-99.
7. Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R. *Displays* **2006**, 27, 2-18.
8. Jung S.H., Choi J.H., Yang S.M., Cho W.J., Ha C.S. *Mater. Sci. Eng., B* **2001**, 85, 160-164.
9. Mortimer R.J. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 2971-2981.
10. Wen-Xing C., Shi-Liang C., Shen-Shui L., Yu-Yuan Y., Min-Hong X.U. *Sci. China, Ser. Biol. Chem.* **2007**, 50, 379-384.
11. Mashazi P., Togo C., Limson J., Nyokong T. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, 14, 252-263.
12. Kopranenkov V.N., Makarova E.A., Luck'yanets E.A. *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1986**, 1189-1193 (in Russ.).
13. Yablokov V.Ya., Smel'tsova I.L., Tselyaev I.A., Mitrofanova S.V. *Zh. Obshch. Khim.* **2009**, 79, 1344-1346 (in Russ.).

Received 18.05.2011

Accepted 16.06.2011