

С. А. Сырбу, А. С. Семейкин, Т. В. Сырбу

СИНТЕЗ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ
С АКТИВНЫМИ ГРУППАМИ В ФЕНИЛЬНЫХ КОЛЬЦАХ

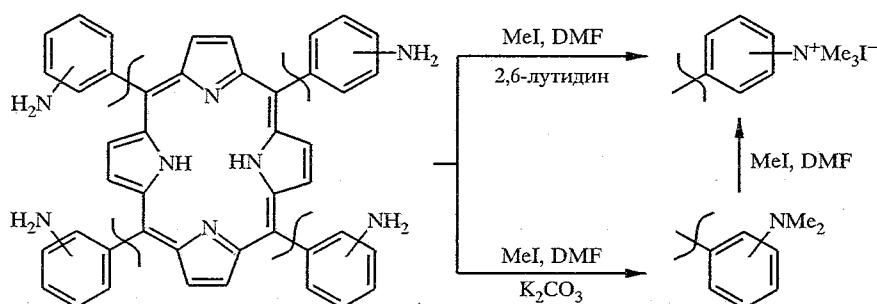
7*. СОЛИ ТЕТРА(N,N,N-ТРИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНОВ

Алкилированием тетра(аминофенил)порфинон йодистым метилом получены тетра(N,N-диметиламинофенил)порфины и водорастворимые соли тетра(N,N,N-триметиламинофенил)порфинон.

В настоящее время большой интерес представляет изучение водорастворимых порфиринов, в связи с возможностью их использования в качестве моделей биологических систем, лекарственных препаратов, а также гомогенных катализаторов в водной среде. Наиболее перспективны водорастворимые порфирины на основе тетрафенилпорфинон, легко получаемых конденсацией пиррола с бензальдегидами и дальнейшей модификацией заместителей в фенильных кольцах.

Ранее мы получали водорастворимые тетра(карбоксиметиленоксифенил)порфины [2]. Основной недостаток этих порфиринов в том, что они растворимы лишь в щелочных средах. Целью настоящей работы было получение порфиринов, растворимых как в кислых, так и в щелочных растворах. К таким соединениям относятся производные порфиринов на основе солей триметиламмония. Из таких производных известны лишь соли тетра(4-N,N,N-триметиламинофенил)порфина, получаемые метилированием тетра(4-N,N-диметиламинофенил)порфина метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты [3]. Однако исходный тетра(4-N,N-диметиламинофенил)порфин образуется с незначительным выходом (~5%) при конденсации *n*-диметиламинобензальдегида с пирролом в пропионовой кислоте [3].

Мы разработали новый метод синтеза йодидов изомерных триметиламинофенилпорфинон кватернизацией доступных тетра(аминофенил)порфинон [4] йодистым метилом в кипящем ДМФА с использованием в качестве основания 2,6-лутидина.



* Сообщение 6 см. [1].

Мы установили, что при использовании в качестве основания поташа реакция останавливается на стадии образования тетра(N,N-диметиламинофенил)порфинов. Кроме того, йодиды тетра(N,N,N-триметиламинофенил)порфинов были нами также получены алкилированием тетра(N,N-диметиламинофенил)порфинов йодистым метилом в кипящем ДМФА.

Мета- и *пара*-изомеры йодидов тетра(N,N,N-триметиламинофенил)порфина растворимы в воде и не растворимы в неполярных органических растворителях. Напротив, перхлораты этих порфиринов практически не растворимы в воде. Все соли *ортого*-изомера в воде также нерастворимы, что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями процесса сольватации.

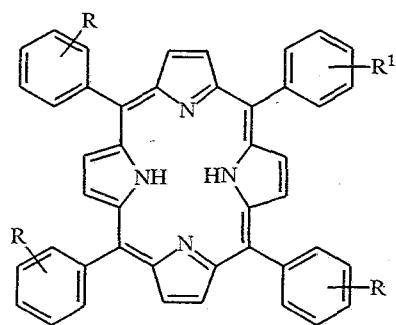
Алкилированием 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина йодистым метилом также получен монотриметиламинофенилзамещенный порфирин. Полученный порфирин не растворим в водных растворах, однако хорошо растворим в органических растворителях.

Выход и некоторые свойства полученных соединений приведены в таблице.

Для *ортого*-изомеров аминофенилпорфиринов и диметиламинофенилпорфиринов при хроматографии на силуфоле имеет место разделение на атропоизомеры, однако нам не удалось разделить на атропоизомеры тетра(2-N,N,N-триметиламинофенил)порфирин, что, по-видимому, связано с сильной полярностью используемого элюента.

Анализ ЭСП показывает, что у *ортого*-замещенных порфиринов полосы электронных переходов имеют сильный гипсохромный сдвиг и значительно меньшую интенсивность по сравнению со спектрами *мета*- и *пара*-изомеров, что указывает на уменьшение планарности порфиринового цикла у *ортого*-изомеров по сравнению с *мета*- и *пара*-изомерами.

В ИК спектрах всех аминопроизводных порфиринов прослеживаются полосы скелетных колебаний связей CN (около 1350 cm^{-1}), однако при алкилировании пропадают полосы валентных колебаний связей NH аминогрупп (около 3350 cm^{-1}), которые присутствуют в ИК спектрах исходных тетра(аминофенил)порфинов.



I $R = R^1 = 2\text{-NH}_2$; II $R = R^1 = 2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; III $R = R^1 = 2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\Gamma$; IV $R = R^1 = 3\text{-NH}_2$;
 V $R = R^1 = 3\text{-N}(\text{CH}_3)_2$; VI $R = R^1 = 3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\Gamma$; VII $R = R^1 = 4\text{-NH}_2$; VIII $R = R^1 = 4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$;
 IX $R = R^1 = 4\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\Gamma$; X $R = \text{H}$, $R^1 = 4\text{-NH}_2$; XI $R = \text{H}$, $R^1 = 4\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\Gamma$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M-400, ИК спектры — на приборе Specord M-80 для таблеток с КВг. Индивидуальность и чистоту соединений устанавливали методом ТСХ на силуфоле.

Данные элементного анализа на C, H, N соединений I—XI соответствуют расчетным.

Тетра(2-N,N-диметиламинофенил)порфин (II). Смесь 0,2 г (0,3 ммоль) тетра(2-аминофенил)порфина I [4], 0,8 г (5,63 ммоль) йодистого метила, 1 г (7,24 ммоль) безводного карбоната калия и 10 мл ДМФА кипятят в колбе с обратным холодильником 1 ч, выливают в 100 мл воды,

Выход и некоторые свойства полученных порфиринов

Порфирин	<i>R_f</i>	ЭСП, λ_{\max} , нм (lg ϵ)						ИК спектр, см ⁻¹		Выход*, %
		I	II	III	IV	Соре	растворитель ^{**}	ν_{C-N}	ν_{NH}	
I	0,8, 0,46, 0,2, 0,04 (A—X, 1 : 10)	627 (3,92)	579 (3,69)	—	—	434 (5,38)	C	1296	3384	62
		653 (3,49)	595 (3,72)	556 (3,76)	519 (4,21)	422 (5,27)	П	—	—	
II	0,18, 0,36 (X)	626 (4,19)	576 (4,18)	—	—	432 (5,41)	C	1320	—	62
		664 (3,75)	606 (3,68)	565 (3,84)	529 (4,14)	432 (5,11)	П	—	—	
III	0,77 (M)	665 (3,77)	610 (3,77)	568 (3,77)	526 (3,97)	426 (4,81)	П	1352	—	60 (A) 68 (Б)
		—	—	—	—	—	—	—	—	
IV	0,68 (П—X, 4 : 1)	643 (4,42)	592 (3,92)	—	—	434 (5,45)	C	1352	3352	79
		649 (3,59)	592 (3,72)	557 (3,85)	518 (4,18)	427 (5,19)	П	—	—	
V	0,66 (X)	600 (4,57)	651 пл (3,95)	—	—	440 (5,54)	C	1352	—	75 (A) 79 (Б)
		652 (3,80)	594 (3,84)	555 (3,88)	520 (4,36)	424 (5,23)	П	—	—	
VI		650 (4,61)	597 пл (3,90)	—	—	440 (5,60)	C	1330	—	75 (A) 79 (Б)
		642 (3,60)	577 (3,79)	550 (3,70)	514 (4,21)	411 (5,54)	В	—	—	
VII	0,47 (A—Г, 2 : 1)	655 (4,53)	595 (3,98)	—	—	433 (5,54)	C	1352	3344	84
		664 (4,05)	—	574 (4,32)	529 (4,10)	437 (5,79)	П	—	—	
VIII	0,53 (X)	650 (4,47)	601 (3,89)	—	—	440 (5,42)	C	1352	—	87 (A) 82 (Б)
		671 (3,91)	—	582 (4,24)	532 (3,91)	445 (5,20)	П	—	—	
IX		650 (4,62)	600 (4,02)	—	—	440 (5,59)	C	1352	—	82 (Б)
		634 (3,72)	578 (3,89)	550 (3,89)	514 (4,23)	412 (5,59)	В	—	—	
X	0,21 (X)	648 (3,98)	592 (3,98)	554 (4,18)	517 (4,42)	421 (5,89)	X	1360	3390	62
XI	0,23 (M—X, 1 : 4)	650 (3,70)	592 (3,77)	554 (3,97)	517 (4,22)	420 (5,56)	X	1360	—	—

* В скобках указан метод синтеза.

** A — ацетон; Г — гексан; М — метанол; П — пиридин; X — хлороформ; С — 0,3 н. HCl; В — вода.

нагревают до кипения, охлаждают и фильтруют. Осадок промывают водой, высушивают при комнатной температуре до постоянной массы, растворяют в 50 мл хлороформа и хроматографируют на колонке (2,5 × 60 см) с окисью алюминия III степени активности, элюируя хлороформом. Собирают первую темно-красную зону порфирина II. Элюат упаривают до 5 мл и порфирин осаждают 30 мл метанола. Выход 0,14 г.

Аналогично получают тетра(3-N,N-диметиламинофенил)порфин (V) из тетра(3-аминофенил)порфина IV [4] (выход 0,18 г) и тетра(4-N,N-диметиламинофенил)порфин (VIII) из тетра(4-аминофенил)порфина VII [4] (выход 0,19 г).

Тетра(2-N,N,N-триметиламинофенил)порфин тетрайодид (III). А. Смесь 0,2 г (0,3 ммоль) порфина I, 0,8 г (5,63 ммоль) йодистого метила, 0,26 г (2,43 ммоль) 2,6-лутидина и 10 мл ДМФА кипятят в колбе с обратным холодильником 1 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок промывают 30 мл ацетона и высушивают при комнатной температуре до постоянного веса. Выход 0,24 г.

Аналогично получают тетра(3-N,N,N-триметиламинофенил)порфин тетрайодид VI из порфина IV (выход 0,30 г) и тетра(4-N,N,N-триметиламинофенил)порфин тетрайодид IX из порфина VII (выход 0,35 г).

Б. Смесь 0,2 г (0,26 ммоль) порфина II, 0,2 г (1,41 ммоль) йодистого метила и 10 мл ДМФА кипятят в колбе с обратным холодильником 1,5 ч. Смесь охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок промывают 30 мл ацетона и высушивают при комнатной температуре до постоянного веса. Выход 0,24 г.

Аналогично получают тетра(3-N,N,N-триметиламинофенил)порфин тетрайодид VI из порфина V (выход 0,28 г) и тетра(4-N,N,N-триметиламинофенил)порфин тетрайодид IX из порфина VIII (выход 0,29 г).

5-(4'-N,N,N-триметиламинофенил)-10,15,20-трифенилпорфин (XI). Смесь (0,32 ммоль) 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина X [1], 0,2 г (1,41 ммоль) йодистого метила, 0,1 г (0,94 ммоль) 2,6-лутидина и 10 мл хлороформа кипятят 2 ч, охлаждают до комнатной температуры и хроматографируют на колонке (2,5 × 60 см) с окисью алюминия III степени активности, элюируя хлороформом. Элюат упаривают до 5 мл и порфирин XI осаждают 30 мл метанола. Выход 0,16 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырбу С. А., Семейкин А. С., Березин Б. Д. // ХГС. — 1990. — № 11. — С. 1507.
2. Сырбу С. А., Семейкин А. С., Березин Б. Д., Койфман О. И. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1373.
3. Krishnamurthy M. // Indian J. Chem. — 1977. — Vol. B15, N 10. — P. 964.
4. Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1985. — Т. 28, № 11. — С. 47.

Ивановская государственная
химико-технологическая академия,
Иваново-центр 153460

Поступило в редакцию 06.12.95