

Тетрафенилтетрабензопорфирилаты Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV)

О. В. Мальцева, Н. В. Чижова,[@] Р. С. Кумеев, Н. Ж. Мамардашвили

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

[@]E-mail: nvc@isc-ras.ru

Исследована реакция переметаллирования 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирината Cd(II) с хлоридами Ni(II), Pd(II) и Pt(II) в диметилформамиде и феноле. Синтезированы соответствующие порфирилаты Ni(II), Pd(II) и Pt(II). При обработке 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирината Pt(II) бромом в хлороформе получен порфирилат Pt(IV)(Br)₂. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ¹H ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Ключевые слова: Синтез, тетрафенилтетрабензопорфирилат, ¹H ЯМР спектроскопия, электронная абсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ.

Tetraphenyltetrabenzoporphyrinates of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Pt(IV)

Olga V. Maltceva, Natalya V. Chizhova,[@] Roman S. Kumeev
and Nugzar Zh. Mamardashvili

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

[@]Corresponding author E-mail: nvc@isc-ras.ru

The metal exchange reaction of 5,10,15,20-tetraphenyltetrabenzoporphyrinate of Cd(II) with Ni(II), Pd(II) and Pt(II) chlorides in DMF and phenol was investigated. Corresponding porphyrinates of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) were obtained. 5,10,15,20-Tetraphenyltetrabenzoporphyrinate Pt(IV)(Br)₂ was synthesized through direct addition of Br₂ to the porphyrinate Pt(II) in chloroform. The prepared compounds were identified by the methods of electronic absorption, ¹H NMR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis.

Keywords: Synthesis, tetraphenyltetrabenzoporphyrinate, ¹H NMR spectroscopy, electron absorption spectroscopy, mass-spectrometry, elemental analysis.

Введение

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с никелем, палладием и платиной вызван возможностью их применения в качестве молекулярных термометров, сенсоров и молекулярных переключателей.^[1-3] Соединения порфиринов с палладием используются при создании управляемых функциональных материалов.

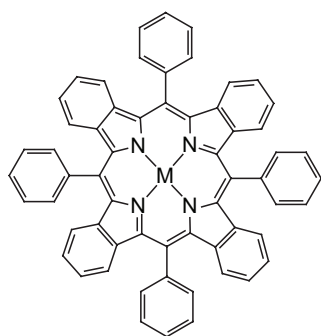
5,10,15,20-Тетрафенилтетрабензопорфирилат Pd(II) синтезирован авторами^[4] при кипячении диметилформамидного раствора порфирина-лиганда с аце-

татом палладия(II). В работе^[5] синтезирован тетрафенилтетрациклогексенопорфирилат Ni(II) при взаимодействии соответствующего порфирина с ацетатом никеля(II) в кипящей смеси хлороформ-метанол-триэтиламин. Окисление полученного соединения с помощью 2,3-дихлор-5,6-дицианбензонитрила (DDQ) в тетрагидрофуране приводило к 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирилату Ni(II). Для получения тетра(4-метоксикарбонилфенил)тетра-циклогексенопорфирината Pd(II) требовалось кипячение соответствующего порфирина с хлоридом палладия в бензонитриле в течение 3–5 мин.^[5] Аналогично, тетра(4-

бутоксикарбонилфенил)тетра-бензопорфирилат Pd(II) получен реакцией комплексообразования порфирина-лиганда с PdCl₂ в кипящем бензонитриле.^[6]

Для синтеза комплексов никеля и палладия с тетрабензопорфирином в работе^[7] использован метод переметаллирования лабильных комплексов порфиринов.^[8] Преимущества метода по сравнению с комплексообразованием: исключается стадия демеаллирования исходного металлопорфирина, сокращается время реакции ~ на порядок.^[7]

В продолжение исследований,^[7] в настоящей работе показана возможность применения метода^[8] для синтеза комплексов никеля, палладия и платины с тетрафенилтетрабензопорфирином. В работе исследованы реакции переметаллирования 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирината Cd(II) (**1**) с хлоридами Ni(II), Pd(II) и Pt(II) в диметилформамиде (ДМФА) и феноле.



- M=Cd(II) (**1**),
 M=Ni(II) (**2**),
 M=Pd(II) (**3**),
 M=Pt(II) (**4**),
 M=Pt(IV) (**5**).

Экспериментальная часть

Спектры ¹H ЯМР записывали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт –TMS). Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi TOF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидрокси-бензойная кислота). Элементный анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112.

ДМФА, CHCl₃, бензол, гексан, марки «х.ч.», PdCl₂ и PtCl₂ фирмы «Acros», использовали без дополнительной очистки. NiCl₂ марки «х.ч.» прокаливали при 200 °C в течение 4 ч. Полученные соединения хроматографировали на оксиде алюминия фирмы «Merck».

5,10,15,20-Тетрафенилтетрабензопорфирилат кадмия (**1**) синтезировали по методике, приведенной в^[9]. Вместо оксида цинка использовали оксид кадмия. Найдено С 77.65, N 6.15, H 3.99 %, для C₆₀H₃₆N₄Cd вычислено С 77.88, N 6.05, H 3.92 %. ¹H ЯМР (C₆D₆) δ м.д.: 8.37 д. (8H, орто-C₆H₅), 7.73 т. (4H, пара-C₆H₅), 7.63 д. (8H, мета-C₆H₅), 7.15–7.08 м. (16H, бензольные кольца).

Контроль реакции металлообмена (**1**) осуществляли спектрофотометрическим методом. Электронные спектры поглощения (ЭСП) записывали на спектрофотометре Cary-100 при комнатной температуре.

5,10,15,20-Тетрафенилтетрабензопорфирилат Ni(II) (**2**). Смесь 0.02 г (0.0216 ммоль) комплекса **1** и 0.028 г (0.216 ммоль) NiCl₂ растворяли в 4 мл ДМФА, нагревали до кипения в течение 30 с, охлаждали, прибавляли воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия (элюент – хлороформ). Получено 0.017 г (0.0195 ммоль) комплекса **2**, 90 %. ЯМР ¹H (CDCl₃) δ м.д.: 8.04 д. (8H, орто-C₆H₅), 7.83 т. (4H, пара-C₆H₅), 7.75 д. (8H, мета-C₆H₅), 7.16–7.08 м. (16H, бензольные кольца). Масс-спектр m/z (I_{отн.}, %): 870 (83) [M]⁺, вычислено для C₆₀H₃₅N₄Ni: 870.

5,10,15,20-Тетрафенилтетрабензопорфирилат Pd(II) (**3**). Смесь 0.02 г (0.0216 ммоль) комплекса **1** и 0.038 г (0.216 ммоль) PdCl₂ растворяли в 4 мл ДМФА, нагревали до кипения, кипятили 30 с. Обрабатывали аналогично **2**. Получено 0.016 г (0.0174 ммоль), 80 %. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ м.д.: 8.26 д. (8H, орто-C₆H₅), 7.92 т. (4H, пара-C₆H₅), 7.85 д. (8H, мета-C₆H₅), 7.23–7.20 м. (8H, бензольные кольца в 3 и 6 положениях), 7.13–7.09 м. (8H, бензольные кольца в 4 и 5 положениях). Масс-спектр m/z (I_{отн.}, %): 918 (98) [M]⁺, вычислено для C₆₀H₃₅N₄Pd: 918.

5,10,15,20-Тетрафенилтетрабензопорфирилат Pt(II) (**4**). Смесь 0.02 г (0.0216 ммоль) комплекса **1** и 0.057 г (0.216 ммоль) PtCl₂ растворяли в 6 г фенола, нагревали до кипения в течение 1 мин, кипятили 2 мин, охлаждали, добавляли ДМФА, дистиллированную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Получено 0.0165 г (0.0164 ммоль), 75 %. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ м.д.: 8.28 д. (8H, орто-C₆H₅), 7.92 т. (4H, пара-C₆H₅), 7.85 д. (8H, мета-C₆H₅), 7.20–7.09 м. (16H, бензольные кольца). Масс-спектр m/z (I_{отн.}, %): 1007 (48) [M]⁺, вычислено для C₆₀H₃₅N₄Pt 1007.

5,10,15,20-Тетрафенилтетрабензопорфирилат Pt(IV)(Br)₂ (**5**). 0.02 г (0.0198 ммоль) комплекса **4** растворяли в 10 мл CHCl₃. К раствору прибавляли бром, приготовленный следующим образом: 12 капель брома растворяли в 5 мл хлороформа, отбирали 25 капель и прибавляли к раствору комплекса при перемешивании. Выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин, промывали водой, упаривали. Получено 0.019 г (0.0163 ммоль) комплекса **5**, 83 %. Найдено С 61.63, N 4.89, H 3.17, Br 13.40 %, для C₆₀H₃₆N₄PtBr₂ вычислено С 61.71, N 4.80, H 3.11, Br 13.68 %. ¹H ЯМР (CDCl₃) δ м.д.: 8.34 уш. с. (8H, орто-C₆H₅), 8.05 уш. с. (4H, пара-C₆H₅), 7.88 уш. с. (8H, мета-C₆H₅), 7.20–7.03 (16H, бензольные кольца).

Результаты и обсуждение

Исследования показали, что 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирилат Ni(II) (**2**) легко образуется при нагревании диметилформамидного раствора комплекса **1** с NiCl₂ (молярное соотношение 1:10) до температуры кипения в течение 30 с (Уравнение 1).



где CdP – порфирилат кадмия **1**, MX₂(solv)_{n-2} – сольваток-комплекс соли металла, solv – растворитель, MP – металлопорфирин.

В электронном спектре поглощения пробы, взятой из реакционной смеси и растворенной в ДМФА, присутствуют полосы с λ_{max} 642, 591, 446 и 417 нм, исчезают полосы исходного соединения с λ_{max} 654, 618, и 481 нм. В аналогичных условиях тетрабензопорфирилат Ni(II) получен при кипячении тетрабензопорфирината кадмия с хлоридом никеля в ДМФА в течение 30 с.^[7] Увеличение реакционной способности комплекса **1** с NiCl₂ в ДМФА по сравнению с тетрабензопорфирилатом Cd(II) можно объяснить изменением геометрии молекулы при введении объемных фенильных заместителей. В работе^[10] получены рентгеноструктурные данные для комплекса Zn(II) с порфирином **1**. Показано, что порфирилат Zn(II) находится в седлообразной конформации со средним отклонением C_β-атомов молекулы от исходной плоскости макрокольца DС_β=0.765 Å.

При кипячении диметилформамидного раствора **1** и хлорида палладия(II) (мольное соотношение 1:10) в течение 30 с образуется 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфиринат Pd(II) (**3**) (Рисунок 1).

Существенное сокращение времени и температуры реакции металлообмена лабильного комплекса кадмия с PdCl₂ по сравнению с комплексообразованием можно объяснить отсутствием необходимости разрыва NH-связей макроцикла.

Ранее^[11] при взаимодействии замещенных по *мезо*- и β -положениям тетрафенилпорфиринов с PtCl₂ в кипящем феноле синтезированы соответствующие комплексы Pt(II). В аналогичных условиях, реакция комплекса **1** с хлоридом Pt(II) (мольное соотношение 1:10) в кипящем феноле в течение 2 мин приводит к 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфиринату Pt(II) (**4**).

В работе^[12] описано окисление тетрафенилпорфирината Pt(II) \rightarrow Pt(IV) с помощью Br₂ в хлороформе при 0 °C в течение ~2 ч.

Нами показано, что окисление комплекса **4** с помощью брома в CHCl₃ протекает в течение 20 мин при комнатной температуре с образованием 5,10,15,20-тетрафенилтетрабензопорфирината Pt(IV)Br₂ (**5**).

Соединение **5** идентифицировано методами элементного анализа, электронной абсорбционной и ¹H ЯМР спектроскопии. Окисление Pt(II) \rightarrow Pt(IV) приводит к батохромному смещению полос поглощения (Рисунок 2, Таблица 1). В спектре ¹H ЯМР комплекса **5** наблюдается уширение и смещение сигналов *орто*-, *пара*- и *мета*-протонов в слабое поле соответственно на 0.06, 0.13 и 0.03 м.д. по сравнению с порфиринатом Pt(II) (**4**).

При растворении в ДМФА комплекс **5** частично восстанавливается до порфирината Pt(II) **4**, спустя сутки образуется соединение **4**.

В Таблице 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения синтезированных нами порфиринатов Cd(II), Ni(II), Pd(II) и Pt(II) в сравнении с описанными в литературе соединениями. Гипсохромное смещение полос поглощения порфиринатов Ni(II), Pd(II) и Pt(II) по сравнению с порфиринатом Cd(II) объясняется наличием сильного π -дативного взаимодействия между ионом металла и порфириновым макроциклом d _{π} -e _{π} (π^*)

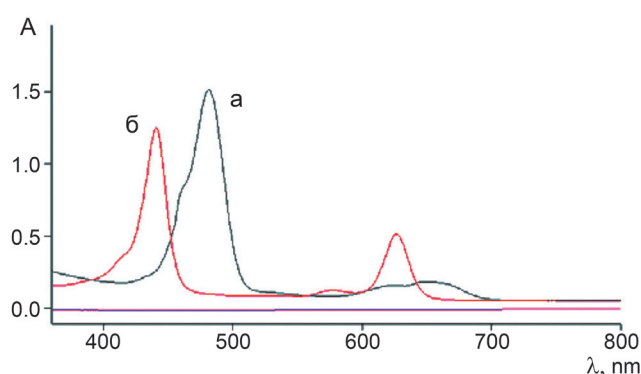


Рисунок 1. ЭСП в ДМФА; а – комплекса Cd(II) **1**, б – комплекса Pd(II) **3**.

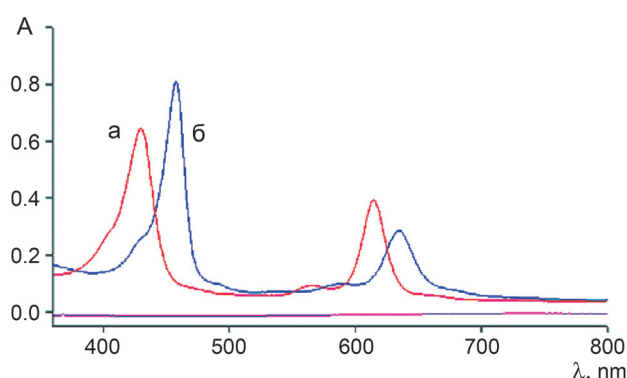


Рисунок 2. ЭСП в хлороформе: а – комплекса Pt(II) **4**, б – комплекса Pt(IV) **5**.

типа. Введение фенильных заместителей в *мезо*-положения тетрабензопорфиринатов Ni(II) и Pd(II) приводит к существенному смещению полос поглощения в длинноволновую область по сравнению с незамещенными комплексами.^[7]

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда №14-13-00232

Таблица 1. Электронные спектры поглощения порфиринатов Cd(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV), λ , нм, (lg ϵ).

Комплекс	Растворитель	Полоса I	Полоса II	Полоса Соре	Литературная ссылка
1	ДМФА	654 (4.20)	618 (4.13)	481 (5.08)	Данная работа
2	CH ₂ Cl ₂	643 (4.73)	591 (4.01)	446 (5.11)	[5]
2	ДМФА	644 (4.42)		447 (4.84)	[9]
2	ДМФА	642 (4.47)	591 (3.94)	446 (4.92), 419 (4.42)	Данная работа
3	ДМФА	628	579	442	[4]
3	ДМФА	628 (4.44)		442 (4.88)	[9]
3	ДМФА	626	578	441	[13]
3	ДМФА	626 (4.46)	578 (3.80)	441 (4.90), 414 (4.27)	Данная работа
4	ДМФА	613 (4.52)	564 (3.78)	429 (4.75), 402 (4.35)	Данная работа
4	CHCl ₃	614 (4.53)	565 (3.77)	430 (4.74), 402 (4.34)	Данная работа
5	CHCl ₃	635 (4.42)	590 (3.82)	458 (4.89), 428 (4.32)	Данная работа

с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Список литературы

References

1. *Porphyryns: Spectroscopy, Electrochemistry, Application* (Enikolopyan N.S., Ed.), Moscow: Nauka, **1987**. 384 p. (in Russ.) [*Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* (Ениколопян Н.С., ред.), М.: Наука, **1987**. 384 с.].
2. Engeser M., Fabbrizzi L., Licchelli M., Sacchi D. *Chem. Commun.* **1999**, 1191.
3. Lupton J.M. *Applied Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2478.
4. Vinogradov S.A., Wilson D.F. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1995**, *2*, 103.
5. Finikova O.S., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P., Carroll P.J., Vinogradov S.A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 522.
6. Rietveld I.V., Kim E., Vinogradov S.A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3821.
7. Chizhova N.V., Romanova A.O. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52*, 1713–1716.
8. Hambright P. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 247–268.
9. a) Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. *Pat. R.F. № 2215003*. **2003**. *B.I. № 30*. p. 233; b) Galanin N.E. *Synthesis and properties of meso-substituted tetrabenzoporphyrins and their structural analogues*. Autoref. diss. doc. chem. sci. Ivanovo: ISUCT, **2010**. 32 p.
10. Cheng R.J., Chen Y.R., Wang S.L. *Polyhedron* **1993**, *12*, 1353.
11. Chizhova N.V., Kulikova O.M., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 2108–2111.
12. Mink L.M., Voce J.W., Ingersoll J.E., Nguyen V.T., Boggess R.K., Washburn H., Grove D.I. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1057.
13. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7723.

Received 27.05.2016

Revised 29.08.2016

Accepted 20.10.2016