

Диазотирование 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфо-фенил)порфина в воде. Синтез конъюгата с Аш-кислотой

Д. А. Иванов,^a В. Б. Шейнин,^{a@} А. В. Любимцев,^b О. М. Куликова,^a
О. И. Койфман^{a,b}

^aИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045 Иваново, Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

@E-mail: vbs@isc-ras.ru

Водорастворимый 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфин получен трехстадийным синтезом из тетрафенилпорфина в условиях супрамолекулярного контроля региоселективности электрофильного замещения. В кислой среде ($pH \approx 2$) трианион $H_2P(PhSO_3^-)_3(PhNH_2)$ протонируется по порфириновой платформе и аминогруппе с образованием аквакомплекса цвиттер-иона $[H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2](H_2O)_2$, который самособирается в порфириновые нанотрубки (ПНТ), внешняя поверхность которых покрыта положительно заряженными группами $-PhNH_3^+$, а внутренняя – электронейтральными $-PhSO_3H$. Действием азотистой кислоты получены стабильные диазотированные ПНТ. Самосборка ингибирует реакцию азосочетания тектонов $H_4P^{2+}(PhN_2^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2$ с Аш-кислотой в кислой среде. Аш-конъюгат был получен азосочетанием в щелочной среде ($pH \approx 10$), где диазотированные ПНТ разрушаются с образованием диазосоединения $H_2P(PhN_2^+)(PhSO_3^-)_3$. Полученный продукт охарактеризован 1H ЯМР, электронной спектроскопией и масс-спектрометрией.

Ключевые слова: Водорастворимые порфирины, аминофенилпорфирины, сульфофенилпорфирины, J-агрегаты, порфириновые нанотрубки, диазотирование, азосочетание, Аш-кислота.

Diazotization of 5-(4'-Aminophenyl)-10,15,20-tris(4'-sulfophenyl) porphine in Water. Synthesis of Conjugate with H-Acid

Dmitriy A. Ivanov,^a Vladimir B. Sheinin,^{a@} Alexey V. Lyubimtsev,^b Olga M. Kulikova,^a
and Oscar I. Koifman^{a,b}

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

^bIvanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: vbs@isc-ras.ru

Water-soluble 5-(4'-aminophenyl)-10,15,20-tris(4'-sulfophenyl)porphine was obtained by three-stage synthesis from tetraphenylporphyrin under conditions of supramolecular control of regioselectivity of nitration and sulfonation reactions. In acidic medium ($pH \approx 2$) the trianion $H_2P(PhNH_2)(PhSO_3^-)_3$ is protonated at the porphyrin platform and the amino group to form the aqua complex of the zwitterion $[H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2](H_2O)_2$, which is self-assembled into porphyrin nanotubes (PNTs), the outer surface of which is covered with positively charged groups $-PhNH_3^+$, and the inner surface with electroneutral groups $-PhSO_3H$. By the action of nitrous acid, stable diazotized PNTs were obtained. Supramolecular self-assembly inhibits the azo coupling reaction of $H_4P^{2+}(PhN_2^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2$ tectons with H-acid in an acidic medium. H-Conjugate was obtained by azo coupling in an alkaline medium ($pH \approx 10$), where diazotized PNTs are destroyed with formation of the diazocompound $H_2P(PhN_2^+)(PhSO_3^-)_3$. The resulting product was characterized by 1H NMR, MS MALDI-TOF and UV-Vis spectra.

Keywords: Water-soluble porphyrins, aminophenylporphyrins, sulfophenylporphyrins, J-aggregates, porphyrin nanotubes, diazotization, azo coupling, H-acid.

Введение

Водорастворимый 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфин ($H_2P(PhNH_2)(PhSO_3H)_3$) является потенциальным прекурсором для получения функциональных производных 5-(4'-фенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфина с использованием двухступенчатой стратегии диазотирования аминогруппы и последующего многовариантного замещения диазогруппы, либо азосочетания с образованием различных конъюгатов. Это первое сообщение, посвященное особенностям диазотирования 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфина, который в кислой среде самособирается в супрамолекулярные *J*-агрегаты, и синтезу Аш-конъюгата с 4-амино-5-гидрокси-2,7-нафталиндисульфокислотой.

Результаты и обсуждение

Синтез Аш-конъюгата и промежуточных соединений

Аш-конъюгат был получен пятистадийным синтезом из 5,10,15,20-тетрафенилпорфина ($H_2P(Ph)_4$) и динатриевой соли 4-амино-5-гидрокси-2,7-нафталиндисульфокислоты (Аш-кислота) (Схема 1).

I. 5-(4'-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин $H_2P(PhNO_2)(Ph)_3$ получали нитрованием $H_2P(Ph)_4$ в трифторуксусной кислоте при соотношении $H_2P(Ph)_4$ и нитрата натрия 1:1.^[1] Движущей силой растворения $H_2P(Ph)_4$ в трифторуксусной кислоте является дипротонирование порфириновой платформы $H_4P^{2+}(Ph)_4$, обладающей свойствами анионного рецептора, и последующее образование ацидокомплекса $[H_4P^{2+}(Ph)_4](CF_3COO^-)_2$ с трифторацетатом, который активирует протонированный порфирин к электрофильному замещению в 4-положение одного из четырех фенильных колец (супрамолекулярный контроль региоселективности^[2]). Электроноакцепторный эффект первой нитрогруппы тормозит дальнейшее нитрование и обеспечивает максимальный выход целевого $H_2P(PhNO_2)(Ph)_3$, при следовых количествах продуктов дальнейшего нитрования. Непрореагировавший $H_2P(Ph)_4$ отделялся на стадии хроматографирования и использовался в последующих синтезах.

II. 5-(4'-Аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин $H_2P(PhNH_2)(Ph)_3$ получали восстановлением $H_2P(PhNO_2)(Ph)_3$ двухлористым оловом в соляной кислоте.^[3–11]

III. 5-(4'-Аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфин $H_2P(PhNH_2)(PhSO_3H)_3$ получали сульфированием $H_2P(PhNH_2)(Ph)_3$ в концентрированной серной кислоте. Движущей силой растворения $H_2P(PhNH_2)(Ph)_3$ в концентрированной серной кислоте является протонирование аминогруппы и дипротонирование порфириновой платформы, которая обладает свойствами анионного рецептора. В серной кислоте образуется ониева соль и ацидокомплекс $[H_4P^{2+}(PhNH_3^+HSO_4^-)(Ph)_3](HSO_4^-)_2$ с гидросульфат-анионами, которые активируют протонированный порфирин к электро-

фильному замещению в *para*-положения фенильных колец (супрамолекулярный контроль региоселективности^[12]). Суммарный электроноакцепторный эффект трех сульфогрупп останавливает дальнейшее сульфирование в концентрированной серной кислоте и обеспечивает максимальный выход трисульфопроизводного $H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3^-)_3$.

IV. Диазотированные ПНТ/ $H_4P^{2+}(PhN_2^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2$ получали из ПНТ/ $H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2$ (Схема 2).

Диазотирование ароматических аминов проводят в сильноокислой среде при $pH \approx 2$. В этих условиях $H_4P^{2+}(PhSO_3^-)_3(PhNH_2)$ протонируется с образованием аквакомплекса цвиттер-иона $[H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2](H_2O)_2$,^[13,14] выступающего в качестве мономера самосборки порфириновых нанотрубок (ПНТ). Движущей силой самосборки $[H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2](H_2O)_2$ является межмолекулярное замещение связанных молекул воды бис-сульфонатными группами мономеров с образованием спиральных *J*-агрегатов, которые формируют однослойную стенку ПНТ.^[16,17] Благодаря спиральной структуре ПНТ обладают супрамолекулярной хиральностью. Однослойные ПНТ на основе 5,10,15-трис(4'-сульфофенил)-20-фенилпорфина и его функциональных производных, к которым относится и $H_2P(PhSO_3^-)_3(PhNH_2)$, представляют собой дискретные наночастицы со средним диаметром около 25 нм и длиной до 1000 нм.^[17] Мономеры $[H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2](H_2O)_2$ собираются в ПНТ, внешняя поверхность которых покрыта положительно заряженными группами $-PhNH_3^+$, а внутренняя – электронейтральными $-PhSO_3H$.^[15] Эти ПНТ характеризуются *J*-полосами поглощения при 415, 486 и 695 нм (Рисунок 1), обусловленными экситонным взаимодействием тектонов $H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2$, и соответствующими сигналами в спектрах кругового дихроизма, обусловленными хиральностью.^[16,18] В результате диазотирования поверхностных аминогрупп образуются стабильные при комнатной температуре диазотированные ПНТ с максимумами поглощения при 492 и 716 нм. Свежая суспензия диазотированных ПНТ находится в равновесии с мономером $[H_4P^{2+}(PhN_2^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2](H_2O)_2$, который имеет максимумы поглощения при 436, 650 нм и максимум флуоресценции при 674 нм.

V. Азосочетание. Самосборка $H_4P^{2+}(PhN_2^+)(PhSO_3H)_3(PhSO_3^-)_2$ ингибирует азосочетание с Аш-кислотой из-за низкой реакционной способности катионов диазония $H_4P^{2+}(PhN_2^+)(SO_3H)(PhSO_3^-)_2$ в составе ПНТ. Медленная нейтрализация суспензии диазотированных ПНТ вначале приводит к разрушению их структуры до аквакомплекса $[H_4P^{2+}(PhN_2^+)(PhSO_3^-)_3](H_2O)_2$ и затем к депротонированию порфириновой платформы с образованием новых катионов диазония $H_2P(PhN_2^+)(PhSO_3^-)_3$ (Схема 3, Рисунок 2), которые были использованы для азосочетания с Аш-кислотой в щелочной среде карбоната натрия. В этих условиях ($pH \approx 10$) основная часть Аш-кислоты ($pK_a = 8.83$)^[19] находится в активной нафтолятной форме (1) с реакционным центром в шестом положении нафталинового кольца.

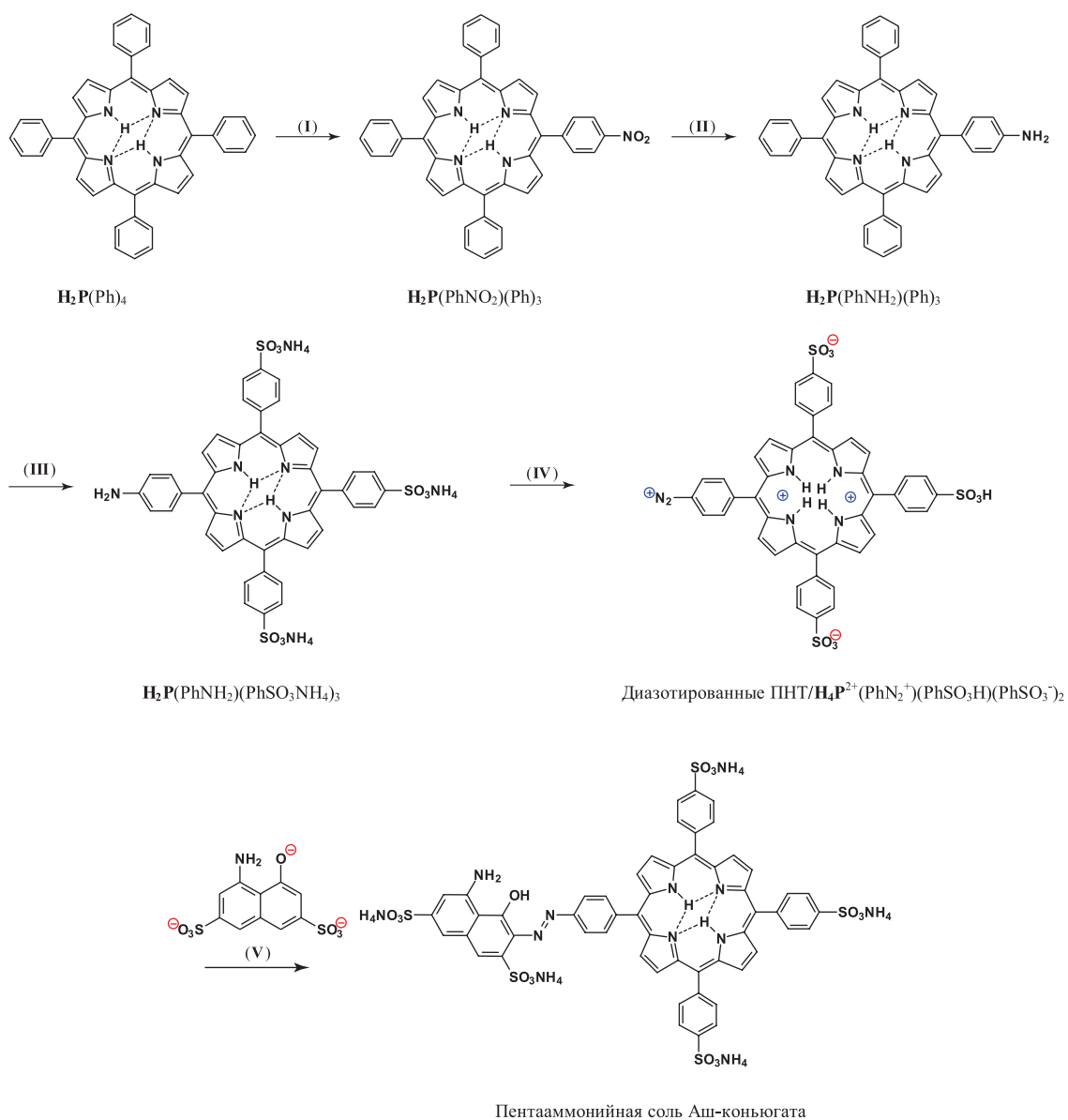
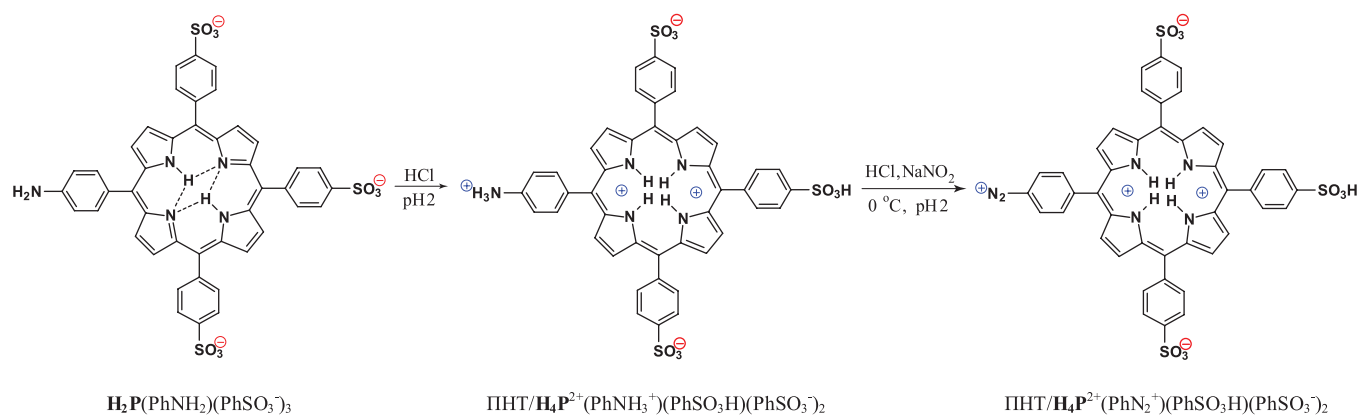


Схема 1. Общая схема синтеза Аш-конъюгата.

Схема 2. Схема диазотирования $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{PhSO}_3\text{H})_3$.

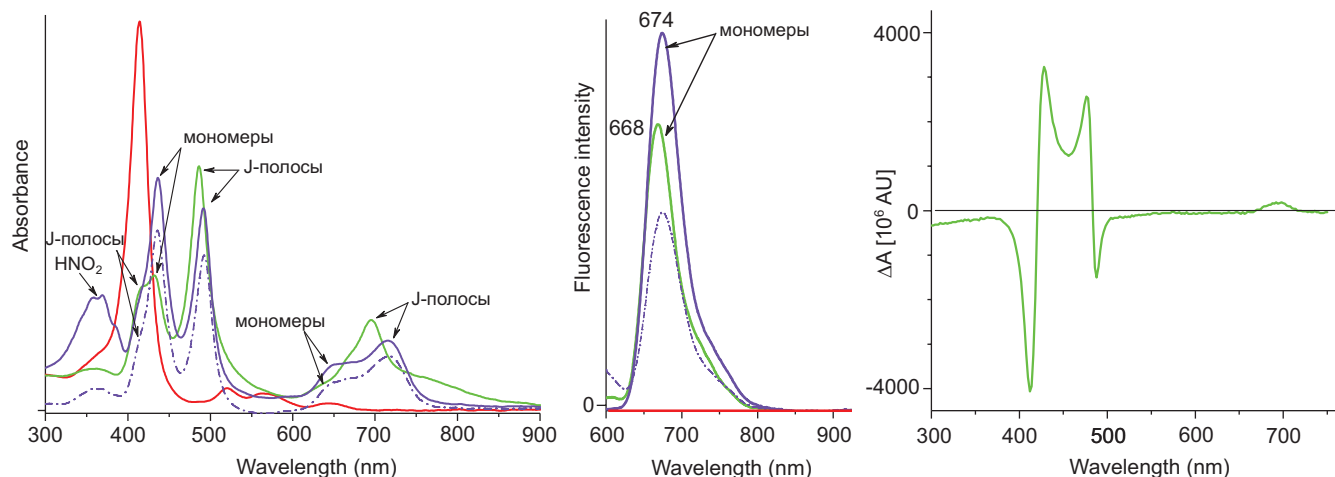


Рисунок 1. Изменение оптических спектров водного раствора $\text{H}_2\text{P}(\text{PhNH}_2)(\text{PhSO}_3\text{NH}_4)_3$ при диазотировании по Схеме 2: (—) $\text{H}_2\text{P}(\text{PhSO}_3^-)_3(\text{PhNH}_2)$, (—) ПНТ/ $\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhNH}_3^+)(\text{PhSO}_3\text{H})(\text{PhSO}_3^-)_2$, (—) ПНТ/ $\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhN}_2^+)(\text{PhSO}_3\text{H})(\text{PhSO}_3^-)_2$ в момент получения и (---) — после выдержки при 25 °C в течение суток. Спектры кругового дихроизма (P)-ПНТ/ $\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhNH}_3^+)(\text{PhSO}_3\text{H})(\text{PhSO}_3^-)_2$, записанные в присутствии (D)-хитозана.

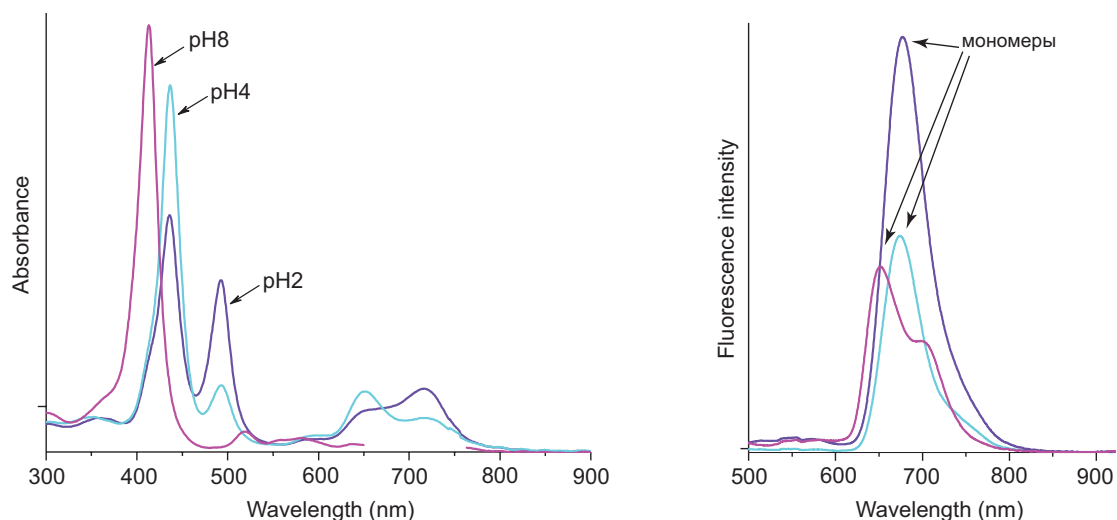
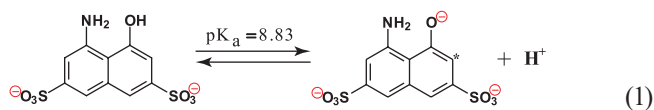
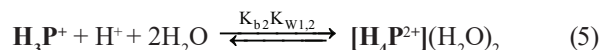


Рисунок 2. Оптические спектры водных растворов (—) ПНТ/ $\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhN}_2^+)(\text{PhSO}_3\text{H})(\text{PhSO}_3^-)_2$, (—) $[\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhN}_2^+)(\text{PhSO}_3^-)_3](\text{H}_2\text{O})_2$ и (—) $\text{H}_2\text{P}(\text{PhN}_2^+)(\text{PhSO}_3^-)_3$ при 1 °C.



Кисотно-основные свойства Аш-конъюгата в воде

В pH нейтральном водном растворе Аш-конъюгат диссоциирует по сульфоаммонийным группам с образованием пентааниона. Уменьшение pH раствора приводит к синхронному дипротонированию (2), (3) порфириновой платформы H_2P Аш-конъюгата с образованием (4) аквакомплекса $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{H}_2\text{O})_2$ (Рисунок 3) порфиринового дикатиона H_4P^{2+} , который является анионным и молекулярным рецептором, селективным к атому кислорода с конфигурацией AX2E2.^[12,15,20–22]



Большой избыток растворителя, выступающего в качестве реагента, полностью сдвигает ступенчатые равновесия протонирования в сторону аквакомплекса $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{H}_2\text{O})_2$, в результате чего экспериментальные кривые титрования в координатах $A_\lambda = f(\text{pH})$ утрачивают ступенчатый характер. Значения $\lg K_{b1} = 5.31 \pm 0.01$ и $\lg(K_{b2}K_w) = 1.39 \pm 0.01$ были вычислены по уравнению спектропотенциметрической кривой титрования (6) на максимумах полосы Соре $\text{H}_2\text{P}/413 \text{ nm}$ и $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{H}_2\text{O})_2/434 \text{ nm}$.

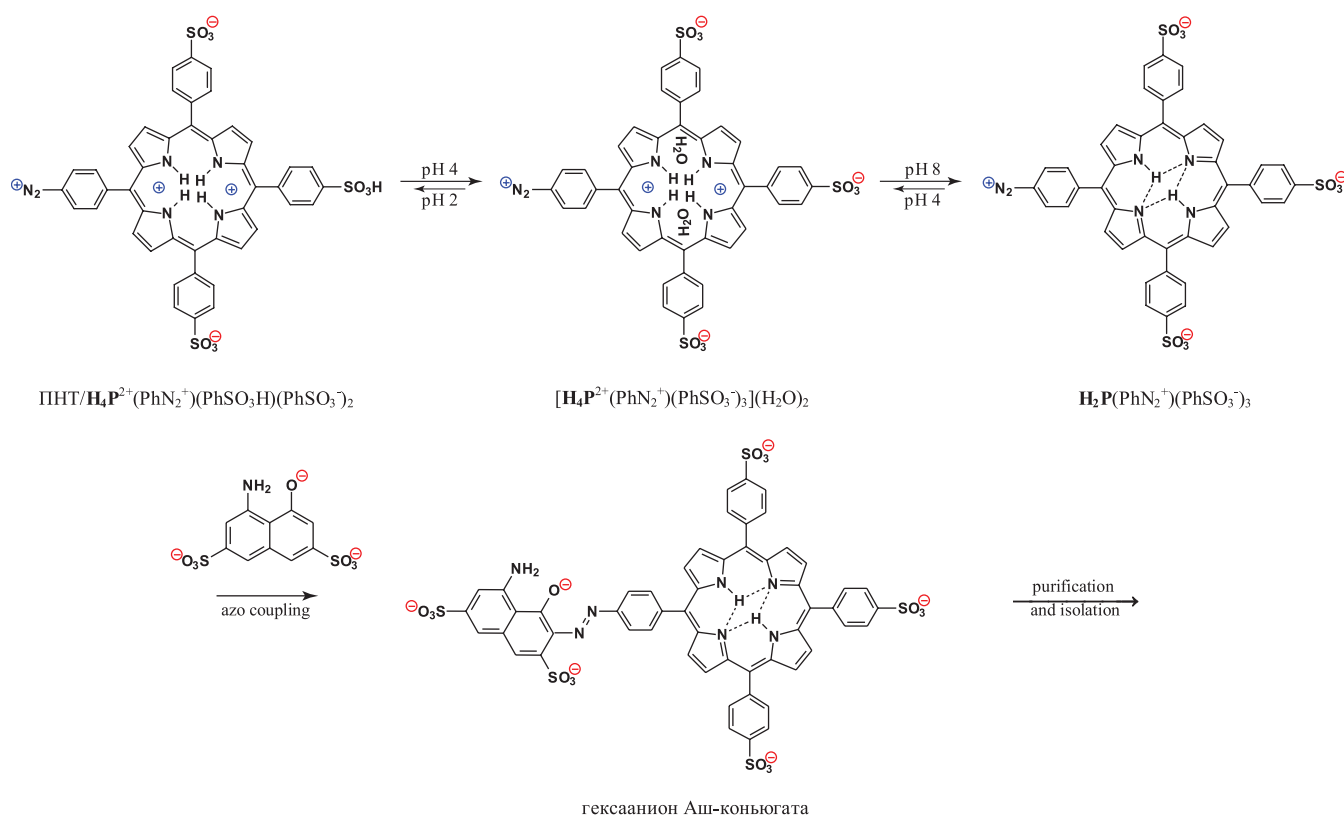


Схема 3. Азосочетание.

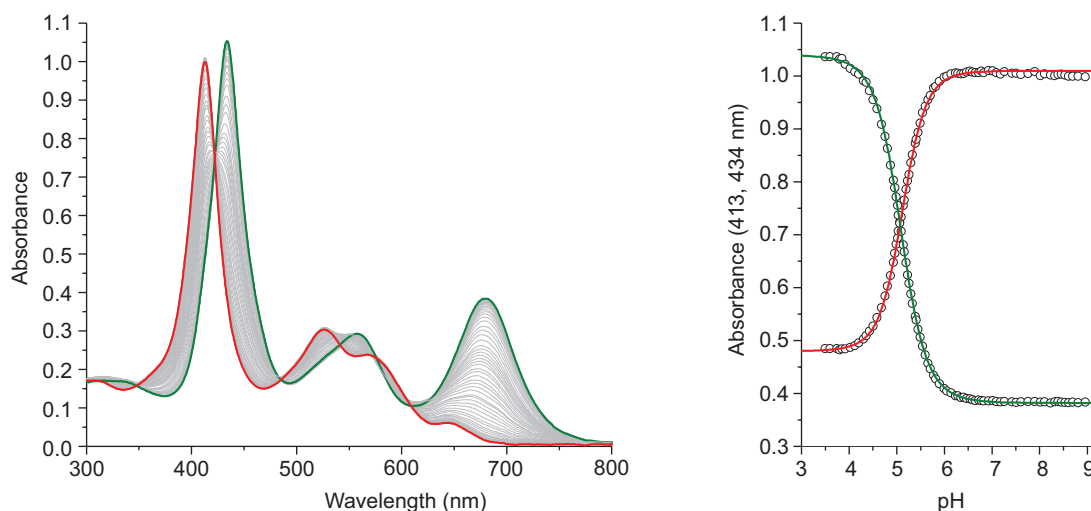


Рисунок 3. Результаты спектропотенциметрического титрования порфириновой платформы Аш-конъюгата хлорной кислотой в воде при 25 °С: (—) исходный спектр пентааниона Аш-конъюгата с платформой H_2P , (—) финишный спектр Аш-конъюгата с дипротонированной платформой $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{H}_2\text{O})_2$.

$$A_\lambda = \frac{A_{0(\text{H}_2\text{P})} + A_{0(\text{H}_3\text{P}^+)} \cdot K_{b1} \cdot 10^{-\text{pH}} + A_{0([\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{H}_2\text{O})_2)} \cdot K_{b1} \cdot \text{Const} \cdot 10^{-2\text{pH}}}{1 + K_{b1} \cdot 10^{-\text{pH}} + K_{b1} \cdot \text{Const} \cdot 10^{-2\text{pH}}} \quad (6)$$

где A_λ — текущее значение оптической плотности, $A_{0(i)}$ — абсорбция i -формы порфирина с концентрацией C_0 на аналитической длине волны λ ; $\text{Const} = K_{b2} \cdot K_{wl,2} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^2$; $C_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация воды в воде (55.42 моль/л, 25 °С).

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование

5,10,15,20-Тетрафенилпорфин, 99 %, PorphyrChem; Аш-кислота (динатриевая соль 4-амино-5-гидрокси-2,7-нафталиндисульфокислоты), 99 %, Xian Health Biochem Technology Co., Ltd.; трифторуксусная кислота, 99 %, Panreac; натрий азотнокислый х.ч., АО «Ленреактив»; аммиак 26 % водный, ч.д.а., ООО «Сигма-Тек»; n -гексан ч., АО

«Химреактив»; дихлорметан х.ч., ООО «Химмед»; соляная кислота 38 %, х.ч., АО «Ленреактив»; олово двухлористое 2-водное, ч., АО «Ленреактив»; хлороформ х.ч., ООО «Химмед»; серная кислота 95.6 %, х.ч., ЗАО «Вектон»; *n*-бутанол ч.д.а, ЗАО «Экос-1»; натрий азотистокислый х.ч., АО «Ленреактив»; натрия гидроокись ч.д.а., ЗАО «Каустик».

ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 500, Bruker Biospin AG, масс-спектрометр Shimadzu Biotech AXIMA Confidence MALDI-TOF, оптоволоконный спектрофотометр-спектрофлуориметр AvaSpec-2048-2, снабженный термостатируемой ячейкой qpod® (Quantum Northwest); дихрометр СКД-2МУФ; pH-метр 150 МИ.

Сопроводительные материалы (СМ) доступны на <https://macroheterocycles.isuct.ru/en/mhc190338s>.

Синтез

5-(4'-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфин $H_2P(PhNO_2)(Ph)_3$ (СМ, I). Смесь 0.86 г (1.39 ммоль) $H_2P(Ph)_4$ и 45 мл трифторуксусной кислоты перемешивали 15 мин при температуре 0–5 °С. К полученному раствору добавляли 0.12 г (1.39 ммоль) нитрата натрия и перемешивали в течение 30 мин. Содержимое колбы выливали на лед и проводили нейтрализацию водным аммиаком до pH 7–8. Осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали водой до pH 6–7, сушили и очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя смесью дихлорметан:гексан (1:1). Выход $H_2P(PhNO_2)(Ph)_3$: 0.35 г (41 %). MS MALDI-TOF: рассчитано $M = 659.75$ для $C_{44}H_{29}N_5O_2$; найдено m/z 659.36 [M]⁺. ЭСП (CH_2Cl_2) λ_{max} нм: 418, 515, 550, 590, 645. ¹H ЯМР ($CDCl_3$) δ_H м.д.: 8.91 (d, ³J = 4.25 Гц, 2H, β -H); 8.88 (s, 4H, β -H); 8.76 (d, ³J = 4.3 Гц, 2H, β -H); 8.66 (d, ³J = 8.55 Гц, 2H, 2',6'-PhNO₂); 8.43 (d, ³J = 8.55, 2H, 3',5'-PhNO₂); 8.24 (d, ³J = 6.7 Гц, 6H, 2',6'-Ph); 7.69–7.83 (m, 9H, 3',4',5'-Ph); –2.75 (br.s, 2H, -NH).

5-(4'-Аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин $H_2P(PhNH_2)(Ph)_3$ (СМ, II). К раствору 0.427 г (0.647 ммоль) $H_2P(PhNO_2)(Ph)_3$ в 25 мл конц. соляной кислоты добавляли 1 г (4.43 ммоль) SnCl₂·2H₂O. Реакционную массу нагревали до 100 °С при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Полученный раствор выливали на лед и проводили нейтрализацию раствором водного аммиака до pH 7–8. Сырой продукт отделяли на фильтре Шотта, сушили и хроматографировали на силикагеле, элюируя хлороформом. Выход $H_2P(PhNH_2)(Ph)_3$ 0.362 г (89 %). MS MALDI-TOF: рассчитано $M = 629.76$ для $C_{44}H_{31}N_5$; найдено m/z 629.78 [M]⁺. ЭСП (CH_2Cl_2) λ_{max} нм: 418, 515, 550, 590, 646. ¹H ЯМР ($CDCl_3$) δ_H м.д.: 8.97 (d, ³J = 4.25 Гц, 2H, β -H); 8.86 (s, 6H, β -H); 8.24 (d, ³J = 6.7 Гц, 6H, 2',6'-Ph); 8.02 (d, ³J = 7.95 Гц, 2H, 2',6'-Ph); 7.67–7.82 (m, 9H, 3',4',5'-Ph); 7.08 (d, ³J = 7.95 Гц, 2H, 3',5'-Ph); 4.05 (s, 2H, -NH₂); –2.73 (br.s, 2H, -NH).

5-(4'-Аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфин $H_2P(PhNH_2)(PhSO_3H)_3$ (СМ, III). Смесь 100 мг $H_2P(PhNH_2)(Ph)_3$ с 3 мл конц. H₂SO₄ запаивали в стеклянную ампулу, выдерживали 1.5 ч в ультразвуковой бане при температуре 50 °С и затем 6 ч нагревали на кипящей водяной бане. Содержимое ампулы охлаждали до комнатной температуры, выливали на лед и проводили нейтрализацию концентрированным водным раствором аммиака. Раствор выпаривали до сухого остатка на водяной бане, а порфирин экстрагировали этанолом, который затем отгоняли. Дальнейшую очистку проводили с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия 2-й степени активности по Брокману, элюируя бутанолом, насыщенным аммиаком. Чистый продукт экстрагировали минимальным количеством воды и выделяли выпариванием на водяной бане в форме гидрата аммонийной

соли, который образуется в результате связывания 3 молекул воды с каждой группировкой -SO₃NH₄.^[23,24] Выход в расчете на безводную триаммонийную соль $H_2P(PhNH_2)(PhSO_3NH_4)_3$ 90 мг (65 %). MS MALDI-TOF: рассчитано $M = 869.94$ для $C_{44}H_{31}N_5O_9S_3$; найдено m/z 871.01. ЭСП (H₂O) при pH 8 соответствует литературным данным λ_{max} (ε) нм: 415 (320000), 519 (13400), 560 (9100), 579 (7900), 639 (4100).^[15] ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆) δ_H м.д.: 8.92 (s, 2H, β -H); 8.84 (s, 6H, β -H); 8.19 (m, 6H, 2',6'-PhSO₃H); 8.05 (d, ³J = 7.3 Гц, 6H, 3',5'-PhSO₃-H); 7.87 (d, 2H, ³J = 7.8 Гц, 2',6'-PhNH₂); 7.02 (d, ³J = 7.8 Гц, 2H, 3',5'-PhNH₂); 5.60 (s, 2H, -NH₂(Phenyl)); –2.89 (br.s, 2H, -NH).

Методика диазотирования (СМ, IV). 85 мг (0.092 ммоль) $H_2P(PhNH_2)(PhSO_3NH_4)_3$ в 10 мл водного раствора HCl (pH 1–2) выдерживали 10 мин в ультразвуковой бане, до образования мелкодисперсной суспензии ПНТ/ $H_4P^{2+}(PhNH_3^+)(PhSO_3H)(PhSO_3^-)_2$, которую затем охлаждали в ледяной бане до 0 °С. При интенсивном перемешивании добавляли 32 мг (0.46 ммоль) NaNO₂, выдерживали 1 час и получали диазотированные ПНТ/ $H_4P^{2+}(PhN_2^+)(SO_3H)(PhSO_3^-)_2$. Конец реакции диазотирования определяли по йодкрахмальной бумаге.

Методика азосочетания (СМ, V). Водный раствор 3.6 г Аш-кислоты (1.7 %), карбоната натрия (6.0 %) и хлорида натрия (5.2 %) охлаждали до 0 °С и при интенсивном перемешивании прикапывали взвесь диазотированных ПНТ/ $H_4P^{2+}(PhN_2^+)(SO_3H)(PhSO_3^-)_2$. Реакционную смесь выдерживали 3 ч при 0 °С и оставляли на ночь при комнатной температуре. Раствор выпаривали до сухого остатка на водяной бане, а сырой продукт экстрагировали этанолом, который затем отгоняли. Дальнейшую очистку проводили с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия 2-й степени активности по Брокману, элюируя бутанолом, насыщенным аммиаком. Чистый продукт экстрагировали минимальным количеством воды и выделяли выпариванием на водяной бане в форме гидрата аммонийной соли, который образуется в результате связывания трёх молекул воды с каждой группировкой -SO₃NH₄.^[23,24] Выход Аш-конъюгата в расчете на безводную пентааммонийную соль 23.2 мг (15 %). MS MALDI-TOF: рассчитано $M = 1200.2$ для пентасульфокислоты $C_{54}H_{37}N_7O_{16}S_5$; найдено m/z 1209.7 [M+Li]⁺. ЭСП (H₂O) при pH 8 λ_{max} (ε) нм: 413 (112439), 526 (26894), 566 (24115), 637 (5106). Слабая флуоресценция при 651 и 701 нм. ¹H ЯМР (DMSO-*d*₆) δ_H м.д.: 8.97 (bs, 2H, β -H); 8.84 (bs, 6H, β -H); 8.24 (d, ³J = 8.0 Гц, 2H, 2',6'-Ph-N=N-); 8.20 (d, ³J = 8.0 Гц, 6H, 2',6'-PhSO₃-); 8.13 (d, ³J = 8.0 Гц, 2H, 3',5'-Ph-N=N-); 8.08 (d, ³J = 8.0 Гц, 6H, 3',5'-PhSO₃-); 7.40 (s, 1H, H₃-H-acid); 7.12 (s, 1H, H₁-H-acid); 6.98 (s, 1H, H₈-H-acid); –2.91 (br.s, 2H, -NH).

Выводы

Впервые показана возможность диазотирования и азосочетания 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфина в воде, которая открывает перспективы получения на его основе новых водорастворимых порфиринов с ожидаемой физико-химической и супрамолекулярной функциональностью, а также разнообразных бис- и мультипорфириновых молекулярных систем.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-01025. Исследования ¹H ЯМР и MS MALDI-TOF выполнены с использованием оборудования ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

References

Список литературы

1. Kurek S.S. Catalysis and Electrocatalysis with Polymer Metalloporphyrins. In: *Advances in Porphyrin Chemistry, Vol. 2* (Golubchikov O.A., Ed.), St.-Petersburg: NII Khimii SPbGU, **1999**. p. 223–241 (in Russ.) [Курек С.С. Катализ и электрокатализ полимерными металлопорфиринами. В кн.: *Успехи химии порфиринов, Т. 2* (Голубчиков О.А., ред.), СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, **1999**, с. 223–241].
2. Sheinin V.B., Ivanov D.A., Luchkin N.V., Koifman O.I. Supramolecular Regioselectivity of Electrophilic Substitution Reactions in Porphyrin Ligands. In: *Abstr. 7th EuChemS Conference on Nitrogen Ligands, Lisbon, 2018* (September, 4-7), **2018**. p. 48.
3. Collman J.P., Gagne R.R., Halbert T.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7868–7870.
4. Wu X., Chen Z., Ziang Z. *J. Wuhan Univ. Natur. Sci. Ed.* **1993**, *4*, 30–34.
5. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1985**, *28*(11), 47–51. (in Russ.).
6. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1982**, *10*, 1354–1355 (in Russ.).
7. Phadke A.S., Morgan A.R. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1725–1728.
8. Gribkova S.E., Luzgina V.N., Evstigneeva R.P. *Zh. Org. Khim.* **1993**, *29*(4), 758–762 (in Russ.).
9. Sol V., Blais J.C., Carre V., Granet R., Guilloton M., Spiro M., Krausz P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4431–4444.
10. Kruper W.J., Chamberlin T.A., Kochanny M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2753–2756.
11. Ringot C., Saad N., Granet R., Bressollier P., Sol V., Krausz P. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 925–931.
12. Sheinin V.B., Ivanov D.A., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 487–495.
13. Zurita A., Duran A., Ribo J.M., El-Hachemi Z., Crusats J. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 3353–3357.
14. Synytsya A., Blafkova P., Volka K., Kral V. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *66*, 225–235.
15. Sheinin V.B., Kulikova O.M., Koifman O.I. *J. Mol. Liq.* **2019**, *277*, 397–408.
16. Short J.M., Berriman J.A., Kubel C., El-Hachemi Z., Naubron J.-V., Balaban T.S. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3209–3214.
17. Vlaming S.M., Augulis R., Stuart M.C.A., Knoester J., van Loosdrecht P.H.M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2273–2283.
18. Sheinin V.B., Bobritskaya E.V., Shabunin S.A., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2014**, *7*, 209–217.
19. Smith R.M., Martel A.E. *Critical Stability Constants. Vol. 2. Amines VI. Protonation Values for Other Ligands*. New York: Plenum Press, **1975**. 332 p.
20. Sheinin V.B., Shabunin S.A., Bobritskaya E.V., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 80–84.
21. Sheinin V.B., Shabunin S.A., Bobritskaya E.V., Ageeva T.A., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2012**, *5*, 252–259.
22. Sheinin V.B., Kulikova O.M., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2016**, *9*, 353–360.
23. Fleischer E.G., Palmer J.M., Srivastava T.S., Chatterjee A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3162.
24. Srivastava T.S., Tsutsui M. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2103.

Received 24.03.2019

Accepted 27.11.2019