

Производные тетрафенилпорфирина с терминальным стирильным фрагментом на полиметиленовом спейсере

В. В. Березовский,^a Ю. В. Ишков,^{a,@} и А. В. Мазепа^b

^aОдесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина

^bФизико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины, 65080 Одесса, Украина

@E-mail: jvi@eurocom.od.ua

Новые производные тетрафенилпорфирина, содержащие в β -положении макроцикла стирильный фрагмент на ди- и пентаметиленовых спейсерах получены исходя из медного комплекса 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина при помощи последовательности реакций, включающих образование олефинов по Виттигу и восстановление экзоциклических двойных связей диимидом.

Ключевые слова: Порфирин, мономер, альдегид, диоксолан, диимид, восстановление, стирил, спейсер.

Derivatives of Tetraphenylporphyrin with a Terminal Styryl Fragment on a Polymethylene Spacer

V. V. Berezovskii,^a Yu. V. Ishkov,^{a,@} and A. V. Mazepa^b

^aOdessa I. I. Mechnikov National University, 65026 Odessa, Ukraine

^bA. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, 65080 Odessa, Ukraine

@Corresponding author E-mail: jvi@eurocom.od.ua

New derivatives of tetraphenylporphyrin containing in a β -position of the macrocycle a styryl fragment attached by di- and pentamethylene spacers were obtained from the Cu^{II} complex of 2-formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphine using Wittig reaction with consequent reduction of the exo-cyclic double bonds by diimide.

Keywords: Porphyrin, monomer, aldehyde, dioxolan, diimide, reduction, styryl, spacer.

Введение

Порфирин- и металлопорфиринсодержащие полимеры широко изучаются в качестве катализаторов разнообразных химических, электро- и фотохимических реакций, хемосенсоров, материалов для оптоэлектроники, препаратов для фотодинамической терапии и диагностики онкологических заболеваний, систем для моделирования фотосинтеза, а также обратимого связывания и переноса кислорода, окислительно-восстановительных ферментативных систем, устройств, предназначенных для накопления и утилизации солнечной энергии.^[1-5] Для большинства из вышеперечисленных целей наибольший интерес представляют ковалентно связанные линейные иммобилизованные порфирины

(КСЛИП), которые можно получить либо полимераналогичными превращениями активных гетероатомных функциональных групп тетрапиррольных макроциклов и подходящих реакционных центров готовых полимеров, либо гомополимеризацией порфиринов, содержащих в молекуле одну экзоциклическую кратную, обычно двойную, углерод-углеродную связь, или, чаще, их сополимеризацией с мономерами непорфириновой природы.

Второй путь относительно редко используется для получения КСЛИП из-за весьма ограниченного ассортимента синтезированных или выделенных из природных объектов исходных винилпорфиринов. Для получения КСЛИП методами радикальной гомо- или сополимеризации с оптимальным для эффективного функционирования содержанием порфирина, винильная группа в пор-

фирина-мономере должна быть отделена от макроцикла спейсером достаточной длины и активирована соседней арильной, гетерильной, карбонильной или другими группами, причем для достижения конформации, наиболее благоприятной для полимеризационных превращений, связывающий мостик (или часть его) должен быть достаточно гибким.^[1,3,5,6] Устойчивость спейсеров, связывающих тетрапиррольный макроцикл с основной полимерной цепью в сильно кислых или сильно щелочных агрессивных средах, в присутствии активных нуклеофильных или электрофильных реагентов, в том числе и при повышенных температурах, необходима для многих областей практического применения порфириновых катализаторов. Всем перечисленным выше требованиям удовлетворяют лишь спейсеры, состоящие исключительно из метиленовых и фениленовых звеньев. В продолжение наших исследований по разработке способов получения новых винилпорфириновых мономеров^[7] – производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина (ТФП), мы осуществили синтез свободных оснований и медных комплексов ТФП, содержащих в β -пиррольном положении заместитель, состоящий из стирильного фрагмента, связанного с макроциклом спейсером из двух и пяти метиленовых групп.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре Bruker DPX-300 с рабочей частотой 300.13 МГц, внутренний стандарт – ТМС, растворитель – CDCl_3 . Масс-спектры FAB записаны на приборе VC 7070 EQ. Десорбция ионов осуществлялась пучком атомов ксенона с энергией 8 кВ из матрицы, представляющей собой раствор исследуемого соединения в 3-нитробензиловом спирте. Точные массы молекулярных ионов определялись при разрешающей силе масс-спектрометра 10000. Электронные спектры поглощения сняты на спектрофотометре Specord M-40 в CHCl_3 (c 10^{-5} моль/л). ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254 и Alufol, для определения R_f медных комплексов порфиринов (б) использовали систему бензол-четырёххлористый углерод, 1:1, для свободных оснований порфиринов (а) – бензол. Для колоночной хроматографии использовали адсорбенты фирмы Merck – силикагель 60 тип 9385 (40–63 μm) и нейтральный оксид алюминия 60G тип 1090 (5–40 μm) III степени активности. Все синтезы за исключением диимидного восстановления осуществляли в атмосфере аргона.

2-Формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**1a**) получали как описано в работе^[12], а его медный комплекс (**1б**) – как в работе^[9]. 2-Гидроксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**2a**) синтезировали в условиях, близких к приведенным в работе^[9]. Фосфониевые соли – [4-(1,3-диоксолан-2-ил)бензил]трифенилфосфоний хлорид, [4-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]трифенилфосфоний бромид, метилтрифенилфосфоний иодид получали по методикам, описанным соответственно в работах^[13–15]. При проведении формирования кратной углерод-углеродной связи по Виттигу использовали свежепрокаленный карбонат калия.

Трифенил[(5,10,15,20-тетрафенилпорфин)-2-ил]метилфосфоний хлорид (**4a**). 2.255 г (3.497 ммоль) 2-гидроксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфина (**2a**), 9.180 г (35.0 ммоль) трифенилфосфина и 600 мл ацетонитрила кипятят 1 ч, затем, продолжая кипячение, по каплям добавляли раствор 3.38 мл (5.384 г, 35.0 ммоль) четыреххлористого углерода в 20 мл ацетонитрила, кипятят еще 6 ч, после чего упаривали досуха, а остаток досушивали в вакууме при температуре 100 °С. К остатку добавляли 9.180 г (35.0 ммоль) трифенилфосфина

и 600 мл ацетонитрила, кипятят 30 ч, растворитель упаривали, остаток растворяли в 300 мл хлороформа, промывали охлажденным 5 % раствором бикарбоната натрия (300 мл) и холодной водой (3×400 мл). Хлороформный слой отделяли, сушили сульфатом натрия и упаривали досуха. Остаток растворяли в 200 мл хлороформа без спирта, вносили в колонку с силикагелем (4×80 см), промывали 2 л бензола, 1 л хлороформа без спирта и вымывали основную порфириновую зону смесью хлороформ-метанол, 20:1. Кристаллизовали из смеси хлороформ-ди-*n*-пропиловый эфир-метанол, 1:2:2. Выход 2.525 г (78 %). m/z 889 ([M–Cl]⁺, 100 %), 890 (45 %), 891 (18 %), 627 ([M–CPh₃Cl]⁺, 72 %). ЭСП λ_{max} nm (lg ϵ): 425 (5.14), 522 (4.12), 551 (3.96), 598 (3.86), 655 (3.54). ^1H ЯМР δ_{H} , м.д.: 8.85 д, 8.78 м, 8.45 д, 8.28 д (7H, β -пиррольн.), 8.16 д (4H, *o*-фенил), 7.50–7.85 м (17H, *m*-, *n*-, *o*-фенил, *n*-фенил.фосф.), 7.40 д (2H, *o*-фенил.), 7.27 м (6H, *m*-фенил.фосф.), 7.10 д (6H, *o*-фенил.фосф.), 5.13 д (2H, –CH₂–), –2.75 уш.с. (2H, NH).

Трифенил[(5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь(II)-2-ил)метил]фосфоний хлорид (**4б**). К раствору 2.052 г (2.217 ммоль) свободного основания **4a** в 140 мл хлороформа добавляли раствор 0.885 г (4.433 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) в 80 мл метанола. Смесь кипятят 15 мин, затем охлаждали и выливали в воду. Хлороформный слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли, а остаток кристаллизовали из смеси хлороформ-гексан, 1:5. Выход 2.167 (99 %). m/z 950 ([Porph-2H+⁶³Cu–Cl]⁺, 80 %), 951 (67 %), 952 ([Porph-2H+⁶⁵Cu–Cl]⁺, 69 %), 953 (18 %), 688 ([Porph-2H+⁶³Cu–CPh₃Cl]⁺, 100 %), 689 ([Porph-2H+⁶⁵Cu–CPh₃Cl]⁺, 82 %), 690 (80 %), 691 (24 %). ЭСП λ_{max} nm (lg ϵ): 426 (5.54), 544 (4.38), 588 (4.06).

2-[2-(4-Формилфенил)этен-1-ил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (**5б**). Смесь 1.512 г (1.532 ммоль) порфиринфосфониевой соли **4б**, 0.616 г (4.592 ммоль) терефталевой альдегида, 2.117 г карбоната калия, 0.081 г (0.306 ммоль) 18-краун-6 в 300 мл бензола кипятят 11 ч, затем охлаждали, фильтровали через слой оксида алюминия (3×5 см), упаривали до объема 70 мл и добавляли 140 мл метанола. Полученную суспензию охлаждали до 50 °С, приливали к ней при перемешивании раствор 0.5 г хлорида аммония в 90 мл воды нагретый до 50 °С, перемешивали при этой температуре 30 мин, затем охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали его на фильтре 50 мл 50 % водного этанола, 200 мл воды, нагретой до 50 °С, сушили 5 ч при 110 °С, растворяли в минимальном объеме смеси бензол-четырёххлористый углерод, 1:1 и хроматографировали на силикагеле (3.5×70 см). Элюировали смесью бензол-четырёххлористый углерод, 1:1. Кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:2. Выход 1.037 г (84 %). R_f 0.19. m/z 805 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 806 (78 %), 807 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 80 %), 808 (42 %), 809 (14 %). ЭСП λ_{max} nm (lg ϵ): 425 (5.55), 547 (4.51).

2-[2-{4-(1,3-Диоксолан-2-ил)фенил}этен-1-ил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (**6б**). Метод а. Раствор 1.195 г (1.363 ммоль) альдегида **5б**, 7.68 мл (8.55 г, 0.137 ммоль) этиленгликоля, 4.87 мл (4.34 г, 0.291 ммоль) триэтилортоформиата и 0.133 г (0.683 ммоль) моногидрата *para*-толуолсульфокислоты в 240 мл 1,4-диоксана после выдерживания в течение 12 ч при комнатной температуре кипятят в течение 3 ч. Затем этилформиат и этанол отгоняли в виде азеотропа с 1,4-диоксаном до температуры 101 °С, кубовый остаток охлаждали до комнатной температуры, добавляли 5.182 г (0.375 ммоль) карбоната калия, перемешивали 12 ч и выливали в 800 мл 5 % водного раствора карбоната калия. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (3×100 мл), сушили 3 ч при 110 °С. Затем растворяли в 160 мл бензола, фильтровали через слой оксида алюминия (10×5 см) и кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:3. Выход 1.113 г (96 %).

Метод б. Смесь 1.649 г (2.341 ммоль) альдегида **1б**, 3.237 г (7.023 ммоль) [4-(1,3-диоксолан-2-ил)бензил]-

трифенилфосфоний хлорида, 3.236 г (0.234 моль) карбоната калия и 0.124 г (0.469 ммоль) 18-краун-6 в 330 мл бензола, кипятили в течение 10 ч. Затем охлаждали, фильтровали через слой оксида алюминия (3×5 см), упаривали до минимального объема, добавляли двухкратный объем четыреххлористого углерода и дважды хроматографировали на оксиде алюминия (3.5×80 см). Элюент бензол-четырехлористый углерод, 1:1. Кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:3. Выход 1.732 г (87 %). R_f 0.21. m/z 849 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 850 (83 %), 851 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 85 %), 852 (46 %), 853 (16 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 426 (5.46), 548 (4.39), 585 (4.02).

2-[3-(1,3-Диоксолан-2-ил)-пропен-1-ил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (7a). Смесь 0.673 г (1.0 ммоль) формилпорфирина **1a**, 2.217 г (5.0 ммоль) [2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил] трифенилфосфоний бромида, 1.383 г (10.0 ммоль) карбоната калия и 0.053 г (0.20 ммоль) 18-краун-6 в 110 мл бензола кипятили в течение 10 ч, охлаждали, фильтровали через слой оксида алюминия (3×5 см), упаривали до минимального объема и хроматографировали на силикагеле (3.5×45 см), элюент бензол. Кристаллизовали из смеси бензол-гексан, 1:3. Выход 0.589 г (81 %). R_f 0.18; m/z 726 ([M]⁺, 68 %), 727 ([M+H]⁺, 100 %), 728 (64 %), 729 (15 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 422 (5.26), 521 (4.28), 555 (3.94), 596 (3.91), 657 (3.89). ¹H ЯМР δ_H м.д.: 8.94 с, 8.82 м, 8.74 м (β-пиррольн.), 8.15 м, 8.03 д (о-фенил), 7.74 м (м-, п-фенил), 6.93 д, 6.15 дм ($J_{\text{винс}}$ 7.9 Гц), 6.47 д, 6.28 д м ($J_{\text{транс}}$ 16.3 Гц, -CH=CH-), 3.73 м, 3.67 м (CH₂ диоксолан), 3.52 м (-CH₂-), -2.57 уш. с., -2.67 уш. с. (NH).

2-(3-Формилпропен-1-ил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (8a). Раствор 0.572 г (0.787 ммоль) диоксолана **7a** в 60 мл бензола кипятили с раствором 1.974 г (8.660 ммоль) иодной кислоты и 2.41 мл (3.588 г, 0.031 моль) трифторуксусной кислоты в 30 мл воды в течение 10 ч. Затем охлаждали, нейтрализовали 10%-ным раствором карбоната натрия, бензольный слой отделяли, пропускали через слой оксида алюминия (3×5 см) и упаривали досуха. Остаток растворяли в минимальном объеме смеси бензол-четырехлористый углерод, 1:1 и хроматографировали на силикагеле (2.5×40 см). Кристаллизовали из смеси бензол-гексан, 1:3. Выход 0.421 г (85 %). R_f 0.15. m/z 682 ([M]⁺, 61 %), 683 ([M+H]⁺, 100 %), 684 (55 %), 685 (17 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 422 (5.31), 521 (4.26), 554 (3.89), 597 (3.77), 657 (3.71). ¹H ЯМР δ_H м.д.: 9.63 т, 9.59 т (СНО), 8.93 с, 8.82 м, 8.73 м (β-пиррольн.), 8.16 м, 8.04 д (о-фенил), 7.75 м (м-, п-фенил), 6.97 д, 6.17 д м ($J_{\text{винс}}$ 7.8 Гц), 6.47 д, 6.31 д м ($J_{\text{транс}}$ 16.3 Гц, -CH=CH-), 3.62 м (-CH₂-), -2.57 уш. с., -2.67 уш. с. (NH).

2-(3-Формилпропен-1-ил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (8b). Получали аналогично медному комплексу **4b** из 0.691 г порфирина **8a** в 60 мл хлороформа и 0.401 г (2.009 ммоль) моногидрата ацетата меди(II) в 30 мл метанола. Выход 0.684 г (99 %). R_f 0.21. m/z 743 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 744 (78 %), 745 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 83 %), 746 (48 %), 809 (18 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 428 (5.37), 551 (4.00).

2-[5-{4-(1,3-Диоксолан-2-ил)фенил}-пентадиен-1,4-ил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (9b). Получали аналогично порфирина **6b** из 0.691 (1.0 ммоль) альдегида **8b**, 1.384 г (3.0 ммоль) [4-(1,3-диоксолан-2-ил)бензил]трифенилфосфоний хлорида, 1.384 г (0.01 моль) карбоната калия и 0.053 г (0.201 ммоль) 18-краун-6 в 140 мл бензола. Выход 0.758 г (85 %). R_f 0.34. m/z 889 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 890 (86 %), 891 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 88 %), 892 (48 %), 893 (19 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 428 (5.31), 551 (4.02).

2-[2-{4-(1,3-Диоксолан-2-ил)фенил}-этил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (11b). Раствор 0.595 г (0.70 ммоль) соединения **6b** и 1.70 мл (1.572 г, 35.0 ммоль) моногидрата гидразина в 40 мл пиридина оставляли стоять на воздухе в темноте при 20 °С в течение 10 суток. Затем реакционную смесь выливали в раствор 5 г хлорида аммония в 800 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали

водой, сушили 4 ч при 110 °С, растворяли в 150 мл бензола, фильтровали через слой оксида алюминия (3×5 см). Фильтрат упаривали до минимального объема, добавляли равный объем четыреххлористого углерода и дважды хроматографировали на оксиде алюминия (3.5×80 см). Элюент бензол-четырехлористый углерод, 1:1. Кристаллизовали из смеси хлороформ: метанол, 1:2. Выход 0.430 г (72 %). R_f 0.29. m/z 851 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 852 (84 %), 853 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 86 %), 854 (41 %), 855 (15 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 426 (5.33), 548 (4.24).

2-[5-{4-(1,3-Диоксолан-2-ил)фенил}пентил]тетрафенилпорфинатомедь (12b). Получали аналогично соединению **11b** из 0.623 г (0.70 ммоль) медного комплекса порфирина **9b**, 3.41 мл (3.512 г, 70.156 ммоль) моногидрата гидразина в 40 мл пиридина. Сырой продукт (**12b**) растворяли в 150 мл толуола, добавляли 1.352 г (5.492 ммоль) *пара*-хлоранила и кипятили 30 ч. После охлаждения к реакционной массе добавляли раствор 15.430 г (0.275 моль) гидроксида калия в 100 мл воды и перемешивали при комнатной температуре 8 ч, затем органический слой отделяли, промывали водой (3×100 мл), упаривали досуха, остаток растворяли в 150 мл бензола, пропускали через слой оксида алюминия (3×5 см), упаривали до минимального объема, добавляли равный объем четыреххлористого углерода и дважды хроматографировали на оксиде алюминия (3.5×80 см). Кристаллизовали из смеси бензол-метанол, 1:2. Выход 0.482 г (77 %). R_f 0.78. m/z 893 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 894 (81 %), 895 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 80 %), 896 (42 %), 897 (17 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 428 (5.28), 550 (3.98).

2-[2-(4-Формилфенил)этил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (13b). Получали аналогично соединению **8a** при кипячении смеси растворов 0.597 г (0.70 ммоль) диоксолана **11b** в 60 мл бензола и 0.958 г (4.20 ммоль) иодной кислоты и 2.14 мл (3.186 г, 0.027 моль) трифторуксусной кислоты в 30 мл воды в течение 5 ч. Кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:3. Выход 0.521 г (92 %). R_f 0.27. m/z 807 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 808 (81 %), 809 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 84 %), 810 (43 %), 811 (16 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 425 (5.51), 547 (4.45).

2-[2-(4-Формилфенил)этил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (13a). Смесь 0.505 г медного комплекса **13b** и 25 мл концентрированной серной кислоты перемешивали до полного растворения комплекса, затем выливали на лед, нейтрализовали 10 % раствором карбоната натрия. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, растворяли в минимальном объеме бензола и хроматографировали на силикагеле (3×30 см). Элюент бензол. Кристаллизовали из смеси бензол-метанол, 1:3. Выход 0.425 г (91 %). R_f 0.24. m/z 746 ([M]⁺, 72 %), 747 ([M+H]⁺, 100 %), 748 (63 %), 749 (15 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 426 (5.47), 524 (4.47), 561 (4.34), 601 (3.85), 655 (3.46). ¹H ЯМР δ_H м.д.: 9.51 с (1H, СНО), 8.81 м, 8.74 м, 8.52 м (7H, β-пиррольн.), 8.17 м, 7.99 м (8H, о-фенил), 7.75 м (12H, м-, п-фенил), 7.49 д, 7.37 д (4H, фенилен), 3.85 т, 2.69 т (4H, -CH₂-), -2.60 уш. с (2H, NH).

2-[5-(4-Формилфенил)пентил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (14b). Получали аналогично альдегиду **13b** из 0.626 г (0.70 ммоль) диоксолана **12b** в 60 мл бензола, 0.958 г (4.20 ммоль) иодной кислоты и 1.1 мл (1.638 г, 0.014 ммоль) трифторуксусной кислоты в 30 мл воды. Выход 0.566 г (95 %). R_f 0.71. m/z 849 ([Porph-2H+⁶³Cu]⁺, 100 %), 850 (83 %), 851 ([Porph-2H+⁶⁵Cu]⁺, 83 %), 852 (43 %), 853 (15 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 428 (5.27), 551 (4.04).

2-[5-(4-Формилфенил)пентил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (14a). Получали аналогично порфирина **13a** из 0.638 г (0.750 ммоль) медного комплекса (**14b**) и 30 мл концентрированной серной кислоты. Выход 0.556 г (94 %). R_f 0.47. m/z 788 ([M]⁺, 67 %), 789 ([M+H]⁺, 100 %), 790 (53 %), 791 (17 %). ЭСП λ_{\max} nm (lgε): 426 (5.31), 524 (4.17), 556 (4.04), 601 (3.79), 650 (3.52). ¹H ЯМР δ_H м.д.: 9.49 с (1H, СНО), 8.81 м, 8.72 м, 8.54 м (7H, β-пиррольн.), 8.13 м, 7.98 м (8H, о-фенил),

7.73 м (12Н, *m*-, *p*-фенил), 7.45 д, 7.36 д (4Н, фенилен), 3.85 т, 2.71 т, 2.48 м, 2.16 м, 1.86 м (10Н, -CH₂-), -2.60 уш. с (2Н, NH).

2-[2-(4-Винилфенил)этил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (**15б**). К смеси 0.606 г (0.75 ммоль) медного комплекса **13б**, 1.516 г (3.75 ммоль) метилтрифенилфосфоний иодида, 1.037 г (7.503 ммоль) карбоната калия и 0.04 г (0.151 ммоль) 18-краун-6 прибавляли 60 мл бензола и кипятили в течение 12 ч. Затем охлаждали, фильтровали через слой оксида алюминия (3×5 см), упаривали до минимального объема, добавляли равный объем четыреххлористого углерода и хроматографировали на силикагеле (3.5×40 см). Элюент бензол-четырехлористый углерод, 1:1. Кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол, 1:3. Выход 0.514 г (85 %). R_f 0.48. m/z 805 ([Porph-2H⁺63Cu]⁺, 100 %), 806 (76 %), 807 ([Porph-2H⁺65Cu]⁺, 74 %), 808 (44 %), 809 (17 %). ЭСП λ_{max} nm (lgε): 426 (5.28), 548 (4.28).

2-[2-(4-Винилфенил)этил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**15а**). Получали аналогично медному комплексу винилпорфирина **15б** из 0.606 г (0.75 ммоль) альдегида **13а**, 1.516 г (3.75 ммоль) метилтрифенилфосфоний иодида, 1.037 г (7.503 ммоль) карбоната калия и 0.04 г (0.151 ммоль) 18-краун-6 в 70 мл бензола. Выход 0.414 г (81 %). R_f 0.52. m/z 744 ([M]⁺, 69 %), 745 ([M+H]⁺, 100 %), 746 (64 %), 747 (17 %). ЭСП λ_{max} nm (lgε): 426 (5.55), 525 (4.61), 561 (4.38), 601 (3.89), 655 (3.52). ¹H ЯМР δ_H м.д.: 8.82 м, 8.75 м, 8.53 м (7Н, β-пиррольн.), 8.17 м, 8.01 м (8Н, *o*-фенил), 7.76 м (12Н, *m*-, *p*-фенил), 7.26 д, 7.22 д (4Н, фенилен), 6.62 м, 5.67 д, 5.22 д (3Н, винил), 3.84 т, 2.62 т (4Н, -CH₂-), -2.60 уш. с (2Н, NH).

2-[5-(4-Винилфенил)пентил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфинатомедь (**16б**). Получали аналогично соединению **15б** из 0.638 г (0.750 ммоль) альдегида **14б**, 1.516 г (3.750 ммоль) иодида метилтрифенилфосфония, 1.037 г (7.503 ммоль) карбоната калия, 0.04 г (0.151 ммоль) 18-краун-6 в 70 мл бензола. Выход 0.560 г (88 %). R_f 0.80. m/z 847 ([Porph-2H⁺63Cu]⁺, 100 %), 848 (82 %), 849 ([Porph-2H⁺65Cu]⁺, 84 %), 850 (44 %), 851 (16 %). ЭСП λ_{max} nm (lgε): 425 (5.47), 548 (4.36).

2-[5-(4-Винилфенил)пентил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**16а**). Получали аналогично порфирина **15б** из 0.592 г (0.750 ммоль) альдегида **14а**, 1.516 г (3.750 ммоль) иодида метилтрифенилфосфония, 1.037 г (7.503 ммоль) карбоната калия, 0.04 г (0.151 ммоль) 18-краун-6 в 70 мл бензола. Выход 0.508 г (86 %). R_f 0.77. m/z 786 ([M]⁺, 73 %), 787 ([M+H]⁺, 100 %), 728 (59 %), 729 (14 %). ЭСП λ_{max} nm (lgε): 425 (5.19), 524 (4.24), 555 (4.01), 603 (3.81), 651 (3.63). ¹H ЯМР δ_H м.д.: 8.79 м, 8.73 м, 8.54 м (7Н, β-пиррольн.), 8.19 м, 8.02 м (8Н, *o*-фенил), 7.74 м (12Н, *m*-, *p*-фенил), 7.25 д, 7.23 д (4Н, фенилен), 6.62 м, 5.64 д, 5.23 д (3Н, винил), 3.82 т, 2.59 т, 2.47 м, 2.15 м, 1.84 м (10Н, -CH₂-), -2.60 уш. с (2Н, NH).

Результаты и их обсуждение

Для построения углерод-углеродной связи на периферии порфиринового макроцикла наиболее удобно использовать реакцию Виттига, причем порфирин может находиться в составе как фосфорановой,^[8-10] так и альдегидной^[7,12] компоненты. Для получения целевых стирилпорфиринов мы использовали оба варианта, исходным соединением в обоих случаях был 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**1а,б**) при обработке которого боргидридом натрия в смеси хлороформ-этанол был получен 2-гидроксиметил-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**2а**). Хлорметилпорфирин (**3а**) ранее был описан Officer,^[8,9] который получал это

соединение с выходом 84-94 % при взаимодействии гидроксиметилпорфирина **2а** с хлористым тиониллом в этиловом эфире в присутствии пиридина. Согласно данным этого же автора,^[8] хлорметильное производное **3а** было нестабильно и разрушалось при хроматографировании. Поскольку воспроизвести методику получения соединения **3а** Officer'ом нам не удалось, для получения фосфониевой соли **4а** был использован известный прием синтеза трифенилфосфониевых солей из спиртов, главным образом ароматических и гетероароматических – комбинация реакции Аппеля с кватернизацией избытком трифенилфосфина промежуточно образующегося хлорпроизводного **3а** без выделения последнего.^[11] Особенно полезным этот способ синтеза трифенилфосфониевых солей оказывается в случае нестабильных хлорпроизводных, к которым относится и соединение **3а**, причем его образование достаточно эффективно протекало лишь при использовании 10 мольного избытка PPh₃/CCl₄. По окончании реакции Аппеля все летучие компоненты смеси отгоняли, добавляя для завершения кватернизации еще 10 мольных эквивалентов трифенилфосфина и свежий растворитель. В результате серии экспериментов установлено, что оптимальным является проведение как реакции Аппеля, так и кватернизации в ацетонитриле в течение, соответственно, 6 и 36 ч, что приводило к 78 % выходу порфириналфосфониевой соли **4а**. Следует отметить, что тщательное удаление всех летучих компонентов реакционной смеси по окончании реакции Аппеля является необходимым условием – в противном случае происходило превращение хлорметилпорфирина **3а** и фосфониевой соли **4а** в продукты неустановленной природы.

Выделение и очистку фосфониевой соли **4а** осуществляли хроматографически, хотя для получения олефинов **5а,б** оказалось возможным использовать менее очищенные образцы соединений **4а,б**, полученные трехкратной перекристаллизацией из смеси хлороформ-метанол-ди-*n*-пропиловый эфир. Фосфониевую соль медного комплекса порфирина **4б** получали с выходом 99 % металлизацией соответствующего свободного основания **4а**.

Порфиринальдегид **5а**, образующийся при взаимодействии фосфониевой соли **4а** с избытком терефталевого альдегида ранее был описан Burrell,^[10] однако, приведенная им методика также была не вполне воспроизводима. При комнатной температуре реакция завершалась не за 1 мин, как заявлено автором, а за 4-5 ч, причем наличие в реакционной смеси в качестве основания высокополярного 1,8-диазабисцикло-[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) приводило к затруднениям в хроматографическом разделении продуктов, среди которых благодаря почти эквимолярному количеству терефталевого альдегида (избыток лишь 0.01 моль) было значительное количество димерных порфиринов.

Синтез порфиринальдегида **5б** мы проводили в кипящем бензоле, используя для генерирования ильда из фосфониевой соли **4б** систему карбонат калия – 18-краун-6. Время реакции 10 ч, выход соединения **5б** составил 84 %. Возможному образованию в этой реакции порфириновых димеров препятствовала низкая концентрация ильда в бензоле, которая была следствием

Свободное основание альдегида **8a** переводили в медный комплекс **86**, взаимодействие которого с [2-(1,3-диоксолан-2-ил)бензилиден]трифенилфосфораном, приводило к диоксолану **96**. Последний при хроматографировании на силикагеле в значительной степени подвергался гидролизу до альдегида **106**, поэтому выделение и очистку соединения **96** проводили на нейтральном оксиде алюминия.

Наши предыдущие исследования^[7] показали, что восстановление экзоциклической двойной связи лучше проводить на медных комплексах порфиринов. Восстановление экзоциклических двойных связей в медных комплексах **66** и **96** диимидом, генерируемым системой гидразингидрат-кислород воздуха в пиридине при комнатной температуре в условиях, разработанных нами ранее^[7] для синтеза 2-[2-(1,3-диоксолан-2-ил)этил]-5,10,15,20-тетрафенилпорфина и его медного комплекса, привело к медным комплексам диоксолан-фенилэтилпорфина (**116**) и диоксолан-фенилпентилпорфина (**126**) с выходами, соответственно, 72 % и 77 %. В этих условиях диимид частично восстанавливал и криптоолефиновые связи порфиринового макроцикла, поэтому для повышения выходов продуктов восстановления олефинов **66**, **96** их обрабатывали *para*-хлоранилом в кипящем толуоле с целью окисления побочно образующихся хлоринов. Необходимо отметить, что в отличие от продуктов восстановления соединения **96**, при обработке *para*-хлоранилом продуктов восстановления соединения **66**, вместо повышения выхода целевого продукта **116** происходило его окисление в исходный диоксолан **66** с примесью альдегида **56**.

Формилпорфирины **136**, **146** получали гидролизом диоксоланов **116**, **126** с почти количественными выходами в условиях, близких к синтезу альдегида **8a**. Деметаллирование медных комплексов **136**, **146** концентрированной серной кислотой приводило к безметалльным порфиринам **13a**, **14a** с выходами 91 % и 94 %, соответственно.

Целевые стиралкилпорфирины **15a**, **16a** и их медные комплексы **156**, **166** синтезировали с использованием реакции Виттига альдегидов **13a**, **14a** и **136**, **146** с метилентрифенилфосфораном в условиях близких к описанным нами в работе^[7] для получения 2-(3-бутенил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфина и его медного комплекса, с выходами 81 %, 86 % и 85 %, 88 %, соответственно.

Таким образом, в результате проведенной работы получены два ранее неописанных порфирина со

стирильным фрагментом на полиметиленовом спейсере различной длины, а также их медные комплексы.

Благодарности. Авторы благодарят к.х.н., ст.н.с. Водзинского С.В. за помощь в оформлении статьи.

Список литературы

References

1. Koifman O.I., Ageeva T.A. In: *Uspekhi Khimii Porfirinov [Advances in Porphyrin Chemistry]* (Golubchikov O.A., Ed.) Vol. 5, St. Petersburg, NII Khimii SPbGU, **2001**. p. 260-283 (in Russ.).
2. Wöhle D., Pomogailo A.D. *Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Synthesis, Structures and Properties*. Weinheim: Wiley-VCH, **2003**. 667 p.
3. Avlasevich Yu.S.C. In: *Uspekhi Khimii Porfirinov [Advances in Porphyrin Chemistry]* (Golubchikov O.A., Ed.) Vol. 4, St. Petersburg, NII Khimii SPbGU, **2004**. p. 304-326. (in Russ.).
4. Solovieva A.B., Timashev S.F. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 965-984.
5. Chou J.-H., Nalwa H.S., Kosal M.E., Rakow N.A., Suslick K.S. Applications of Porphyrins and Metalloporphyrins to Material Chemistry. In: *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.) New-York: Academic Press, **2000**, Vol. 6, p. 43-132.
6. Koifman O.I., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2004**, *47*, 91-101 (in Russ.).
7. Berezovskii V.V., Ishkov Yu.V., Mazepa A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1409-1413.
8. Bonfantini E.E., Officer D.L. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8531-8534.
9. Bonfantini E.E., Burrell A.K., Campbell W.M., Crossley M.J., Gosper J.J., Harding M.M., Officer D.L., Reid D.C.W. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 708-719.
10. Burrell A.K., Officer D.L., Reid D.C.W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 900-902.
11. Aitken R.A., Karodia N. Applications of Phosphorus(III) and (V) Compounds as Reagents in Synthesis. In: *Organophosphorus Reagents. A Practical Approach in Chemistry*. (Murphy P.J., Ed.) Oxford: University Press, **2004**. p. 51-98.
12. Ishkov Yu.V., Zhilina Z.I., Grushevaya Z.V. *Russ. J. Org. Chem.* **1993**, *29*, 1885-1889.
13. Manecke G., Lüttke S. *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 700-707.
14. Sakata I., Hirano I., Tatemitsu H., Misumi S., Ochiai H., Shibata H. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 4717-4727.
15. Wittig G., Schoellkopf U. *Org. Synth.* **1960**, *40*, 66-69.

Received 01.10.2013

Accepted 18.10.2013