

Synthesis of Metallated (Cu, Pd) Crown Substituted Tetracyclohexenoporphyrins. Crown-Containing Pd Tetrabenzoporphyrin and Its Phosphorescence

Ksenia V. Tikhomirova, Denis E. Chumakov, Andrey V. Khoroshutin,[@] and Alexander V. Anisimov

M. V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: khorosh@petrol.chem.msu.ru

Palladium and copper tetracyclohexenoporphyrins (cyclohexano rings annelated to pyrrole rings), tri-meso-phenylsubstituted and mono-meso-substituted with benzo-15-crown-5 ether moiety (PdPh₃[benzo-15-crown-5]TCP and CuPh₃[benzo-15-crown-5]TCP) have been synthesized. Coupling of 1,1-(arylmethylene)bis-4,5,6,7-tetrahydro-2H-isindole with the corresponding aldehyde in Lindsey conditions has been used. Two variations of the reagents combinations have been tested. Phenyl substituted dipyrromethane reacted with the mixture of m-formylbenzo-15-crown-5 and benzaldehyde gave the best cyclization results. Separation of the mixture of the scrambled products was greatly enhanced by metallation prior to column chromatography, thus rendering the yields of PdPh₃[benzo-15-crown-5]TCP and CuPh₃[benzo-15-crown-5]TCP 16% and 18% respectively. An alternative combination of the reagents, i.e. benzo-15-crown-5-substituted isindole and benzaldehyde, afforded no porphyrin products besides H₂Ph₄TCP. Oxidation of PdPh₃[benzo-15-crown-5]TCP by DDQ yielded the corresponding tetrabenzoporphyrin (PdPh₃[benzo-15-crown-5]TBP) in 71%. Phosphorescence spectrum of the latter has been studied.

Keywords: Synthesis, tetracyclohexenoporphyrin, tetrabenzoporphyrin, 15-crown-5, palladium, copper, dipyrromethanes, phosphorescence.

Синтез металлизированных (Cu, Pd) краунсодержащих тетрациклогексенопорфиринов. Синтез и фосфоресценция краунированного тетрабензопорфирина Pd

К. В. Тихомирова, Д. Э. Чумаков, А. В. Хорошутин,[@] А. В. Анисимов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

@E-mail: khorosh@petrol.chem.msu.ru

На основе реакций конденсации тетрагидроизоиндола и производных дипиррометанов с ароматическими альдегидами синтезированы новые мезо-бензокраунтетрациклогексенопорфирины палладия и меди, а также синтезирован неизвестный ранее мезо-бензокраун-тетрабензопорфирин палладия. Исследованы оптические свойства полученных соединений.

Ключевые слова: Синтез, тетрациклогексенопорфирин, тетрабензопорфирин, 15-краун-5, палладий, медь, дипиррометаны, фосфоресценция.

Введение

Тетрабензопорфирины (ТБП), в которых присутствуют ароматические фрагменты, аннелированные к пиррольным кольцам порфирина, представляют интерес в связи со значительно смещёнными в красную область полосами Сорэ и Q-полосами и многократным

увеличением коэффициента экстинкции последней. Интересные фотофизические свойства таких молекул дают им преимущество в ряде приложений.^[1-4] Внимание к этим соединениям во многом обусловлено развитием новых методов их синтеза на основе низкотемпературной циклизации,^[5-8] в дополнение к развивающимся «высокотемпературным» методам.^[9-12] Низкотемпера-

турные методы дают дополнительные возможности варьирования в широком пределе арилзаместителей в *мезо*-положениях.

Среди примеров таких заместителей, однако, отсутствуют краунсодержащие, несмотря на то, что аналогичные нерасширенные краун-порфирины довольно давно известны.^[13,14] Последние обладают способностью образовывать комплексы с катионами металлов и органическими молекулами по двум координационным центрам: порфириновому ядру и краун-эфирному фрагменту, что отражается в изменении ряда их свойств. Эта особенность открывает возможности для их применения в качестве сенсоров на катионы щелочных и щелочноземельных металлов^[15] и органические молекулы,^[16] компонентов каталитических систем,^[17] моделей для изучения процессов переноса электронов и энергии,^[18] фотосинтеза,^[19] а также для создания высокоупорядоченных самоорганизующихся супрамолекулярных систем.^[20,21]

Целью данной работы являлся синтез тетрабензопорфиринов и их предшественников – тетрациклогексенопорфиринов, содержащих бензо-краун-эфирные фрагменты в *мезо*-положениях, а также исследование их оптических свойств.

Экспериментальная часть

Растворители, а также эфират трёхфтористого бора и моногидрат ацетата меди, приобретали у фирмы Реахим. Растворители предварительно перегонялись согласно стандартным методикам. Бензальдегид, *n*-толуолсульфокислоту и 4-формилбензо-15-краун-5 **2** приобретали у фирмы Aldrich. Хлорид тетрабутиламмония, DDQ, триэтиламин и хлорид палладия были приобретены у Acros Organics. Этиловый эфир 4,5,6,7-тетрагидро-2*H*-изоиндол-1-карбоновой кислоты получали, как указано в ^[7].

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400 МГц для ядер ¹H и 100 МГц для ядер ¹³C. Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д., а KCCB с точностью до 0.1 Гц.

Масс-спектры с лазерной десорбционной ионизацией (LDI-TOF) регистрировали на приборе Bruker Daltonics Autoflex II при облучении азотным лазером на частоте 337 нм и ускоряющем напряжении 19 кВ. Масс-спектры с ионизацией электрораспылением (ESI-MS) и фотоионизацией были получены на приборе Agilent 1100 Series LC/MSD Tramp SL, спектры с фотоионизацией записывали, испаря вещества из растворов в CH₂Cl₂ с добавлением толуола и CH₃CN. Теоретический расчет распределения интенсивности изотопных пиков проводился при помощи программы IsotopeViewer Version 1.0.

Оптическая спектроскопия. Электронные спектры поглощения были получены на спектрофотометре Agilent-8453, рабочий диапазон 190-1100 нм. Управление спектрофотометром, сбор данных и их простейшую математическую обработку проводили с помощью программы UV-Visible Chem.Station Rev. A.10.01. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлюориметре Элюмин-2М в 2-метилтетрагидрофуране при 77 К. Измерения проводили при ортогональном расположении детектора (ФЭУ-39А). Ширина спектральной щели составляла 10 нм.

Элементный анализ был выполнен в лаборатории микроанализа химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Температуры плавления измеряли на приборе Mel-TempII и не корректировали.

Хроматография. Контроль с помощью ТСХ осуществляли на пластинах DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Kieselgel 60 0.063-0.200 мм (Merck).

*Фенил-бис(этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидро-2*H*-изоиндолил)метан (3)*. В 50 мл CH₂Cl₂ растворяли 1 г (5.18 ммоль) этилового эфира 4,5,6,7-тетрагидроизоиндол-2*H*-карбоновой кислоты **1**, 0.26 мл (2.59 ммоль) свежеперегнанного бензальдегида и 0.108 г (0.39 ммоль) хлорида тетрабутиламмония, продували аргоном при перемешивании в течение 30 мин, после чего добавляли 0.066 мл (0.52 ммоль) эфира трехфтористого бора. Перемешивали в атмосфере аргона 6 часов до полного исчезновения бензальдегида в реакционной смеси согласно данным ТСХ, после чего промывали реакционную смесь 10% водным раствором Na₂CO₃, водой и насыщенным раствором NaCl, высушивали над Na₂SO₄. Перекристаллизовывали продукт из гексана, получили 0.91 г (1.9 ммоль, 74%) белого кристаллического вещества с T_{пл} = 158-159 °С. Найдено, %: C 73.09, H 7.02, N 5.41. C₂₉H₃₄N₂O₄. Вычислено, %: C 73.39, H 7.22, N 5.90. *m/z* (LDI-TOF) (%) 473.09 (100) [(M-H)⁺], 497.06 (16%) [(M+Na)⁺], 513.00 (5%) [(M+K)⁺]. ¹H ЯМР (CDCl₃, 298 К) δ_H м.д.: 8.59 (2H, уш.с, NH), 7.24-7.31 (3H, м, *m*-, *n*-ArH), 7.08 (2H, м, *o*-ArH), 5.41 (1H, с, *мезо*-CH), 4.19 (4H, к, *J* = 7.1 Гц, -OCH₂CH₃), 2.77 (4H, м, H-4 или H-7(cyclo-C₆)), 2.17 (4H, м, H-7 или H-4(cyclo-C₆)), 1.63-1.70 (8H, м, H-5,6 (cyclo-C₆)), 1.27 (6H, т, *J* = 7.1 Гц, -OCH₂CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 298 К) δ_C м.д.: 161.76, 139.04, 130.78, 129.22, 128.89, 128.20, 127.26, 119.75, 116.77, 59.71, 40.62, 23.33, 23.16, 21.26, 14.49.

*(2',3',5',6',8',9',11',12'-Октагидро-1',4',7',10',13'-бензопентаоксаациклопентадецин-15'-ил)-бис(этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидро-2*H*-изоиндолил)метан (4)* синтезировали по методике, аналогичной описанной выше для соединения **3**, из 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксаациклопентадецин-15-карбальдегида **2** (0.305 г, 1.03 ммоль), этилового эфира 4,5,6,7-тетрагидроизоиндол-2*H*-карбоновой кислоты **1** (0.398 г, 2.06 ммоль), хлорида тетрабутиламмония (0.042 г, 0.15 ммоль) и BF₃·Et₂O (0.027 мл, 0.21 ммоль) в 25 мл CH₂Cl₂. После очистки методом колоночной хроматографии (силикагель, этилацетат) было получено 0.472 г (0.7139 ммоль, 69%) светло-оранжевого твердого вещества с T_{пл} = 118-119 °С. Найдено, %: C 66.61, H 7.15, N 4.10. C₃₇H₄₈N₂O₉. Вычислено, %: C 66.85, H 7.28, N 4.21. *m/z* (LDI-TOF) (%) 663.14 (100) [(M-H)⁺], 687.13 (52%) [(M+Na)⁺]. ¹H ЯМР (CDCl₃, 298 К) δ_H м.д.: 8.32 (2H, уш.с, NH), 6.79 (1H, д, *J* = 8.8 Гц, H-17 ArH), 6.60 (2H, м, H-14,16 ArH), 5.28 (1H, с, *мезо*-CH), 4.23 (4H, к, *J* = 7.1 Гц, -OCH₂CH₃), 4.11 (2H, м, H-2'), 4.03 (2H, м, H-12'), 3.90 (2H, м, H-3'), 3.86 (2H, м, H-11'), 3.74 (8H, м, H-5',6',8',9'), 2.77 (4H, м, H-4 или H-7(cyclo-C₆)), 2.13 (4H, м, H-7 или H-4(cyclo-C₆)), 1.66 (8H, м, H-5,6 (cyclo-C₆)), 1.30 (6H, т, *J* = 7.1 Гц, -OCH₂CH₃). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 298 К) δ_C м.д.: 161.63, 148.92, 147.90, 131.82, 130.65, 129.38, 121.15, 119.62, 116.54, 113.82, 113.76, 70.60, 70.18, 69.13, 68.62, 68.54, 59.71, 40.51, 23.79, 23.28, 23.08, 21.21, 14.52.

5-(2',3',5',6',8',9',11',12'-Октагидро-1',4',7',10',13'-бензопентаоксаациклопентадецин-15'-ил)-10,15,20-трифенилтетрациклогексенопорфирин (8).

Опыт 1. 0.202 г (0.43 ммоль) дипиррометана **3** и 0.087 г (1.54 ммоль) КОН растворяли при нагревании в 2 мл моноэтиленгликоля в атмосфере аргона. Кипятили реакционную смесь при перемешивании в течение 8 часов, после чего охлаждали до 0 °С и оставляли на ночь в морозильной камере. На следующий день добавляли 15 мл CH₂Cl₂, промывали органическую фазу ледяной водой и насыщенным раствором NaCl, высушивали над Na₂SO₄. Фильтровали раствор через фильтр с силикагелем, добавляли CH₂Cl₂ до объема 200 мл.

К полученному раствору в атмосфере аргона добавляли раствор 0.126 г (0.426 ммоль) *m*-формилбензокраун-эфира **2** в 20 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали реакционную смесь в течение 40 мин, после чего добавляли 0.022 г (0.129 ммоль) TsOH. Перемешивали получившийся раствор в течение 4 часов, предварительно защитив его от света, затем добавляли 0.194 г (0.853 ммоль) DDQ. Продолжали перемешивание в течение 12 ч. После окончания перемешивания промывали реакционную смесь 10% водным раствором NaHSO_3 , 10% водным раствором Na_2CO_3 , 5% водным раствором HCl и насыщенным раствором NaCl, высушивали органическую фазу над Na_2SO_4 .

Согласно данным LDI-TOF, продукты реакции представляли собой порфирины со всеми возможными сочетаниями фенильных и бензокраун-эфирных заместителей (см. Схема 3). При помощи колоночной хроматографии (силикагель, ТГФ/гексан 1:1, с постепенным добавлением метанола до 20%) удалось выделить 5 мг тетрафенилтетрациклогексенопорфирина **7** и 3 мг моно-*мезо*-бензокраун-замещенного порфирина **8**, содержащего значительное количество примесей согласно ТСХ. Остальные вещества не удалось выделить в индивидуальном виде – выделялись их смеси в различных соотношениях. Ввиду значительной трудоемкости разделения и незначительного содержания порфиринов дальнейшая очистка выделенных фракций не проводилась.

ЭСП (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{макс}}$ нм (отн. инт.): 468 (9.8), 673 (1). *m/z* (LDI-TOF): вычислено 1020.52, найдено 1021.21, изотопное распределение пиков полностью совпадает с расчетным.

Опыт 2. 0.197 г (0.296 ммоль) дипиррометана **4** и 0.060 г (1.07 ммоль) KOH растворяли при нагревании в 4 мл моноэтиленгликоля в атмосфере аргона. Кипятили реакционную смесь при перемешивании в течение 9.5 ч, после чего охлаждали до 0°C, добавляли 15 мл CH_2Cl_2 , промывали органическую фазу ледяной водой и насыщенным раствором NaCl, высушивали над Na_2SO_4 . Фильтровали раствор через фильтр с силикагелем, добавляли CH_2Cl_2 до объема 150 мл. К полученному раствору в атмосфере аргона добавляли раствор 0.126 г (0.031 ммоль) бензальдегида в 20 мл CH_2Cl_2 . Перемешивали реакционную смесь в течение 40 мин, после чего добавляли 0.016 г (0.09 ммоль) TsOH. Перемешивали получившийся раствор, предварительно защитив его от света, в течение 4 часов, затем добавляли 0.068 г (0.853 ммоль) DDQ. Продолжали перемешивание в течение 12 ч. После окончания перемешивания промывали реакционную смесь 10% водным раствором NaHSO_3 , 10% водным раствором Na_2CO_3 , 5% водным раствором HCl и насыщенным раствором NaCl, высушивали органическую фазу над Na_2SO_4 .

Согласно данным LDI-TOF, в полученном продукте содержались следы некраунированного порфирина **7** и не содержалось следов краун-порфиринов.

5-(2',3',5',6',8',9',11',12'-Октагидро-1',4',7',10',13'-бензопентаоксациклопента-децин-15'-ил)-10,15,20-трифенилтетрациклогексенопорфирин палладия (**8-Pd**).

а) 0.5 г (1.05 ммоль) дипиррометана **3** и 0.21 г (3.8 ммоль) KOH в атмосфере аргона растворяли в 7 мл моноэтиленгликоля. Кипятили реакционную смесь в течение 8.5 часов, образовавшийся темно-коричневый раствор оставляли в инертной атмосфере на ночь в морозильной камере. На следующий день добавляли к раствору CH_2Cl_2 , промывали ледяной водой, насыщенным раствором NaCl. Высушивали органическую фазу над Na_2SO_4 . Полученный раствор пропускали через короткую хроматографическую колонку (силикагель, CH_2Cl_2), получив оранжево-красный раствор. К 200 мл полученного раствора в атмосфере аргона добавляли раствор 0.056 г (0.53 ммоль) бензальдегида и 0.156 г (0.53 ммоль) формилбензокраун-эфира **2** в 50 мл CH_2Cl_2 . Защитив колбу от света, перемешивали раствор в течение 40 минут, после чего добавляли 0.055 г (0.32 ммоль) TsOH. Перемешивали

реакционную смесь в течение 16 часов, затем добавляли 0.478 г DDQ (2.107 ммоль), растворенного в CH_2Cl_2 , и перемешивали при комнатной температуре еще 15 часов. После окончания перемешивания промывали реакционную смесь 10% водным раствором NaHSO_3 , 10% водным раствором Na_2CO_3 , 5% водным раствором HCl и насыщенным раствором NaCl, высушивали органическую фазу над Na_2SO_4 . Растворитель упаривали, получив твердое вещество черно-зеленого цвета. Согласно данным масс-спектрометрии с фотоионизацией, в полученном продукте кроме низкомолекулярных примесей содержались тетрафенилтетрабензопорфирин **7** и моно-*мезо*-бензокраун-замещенный порфирин **8**.

б) Полученную смесь порфиринов (0.0556 г) растворяли в 80 мл смеси ТГФ: CH_3CN (1:1), добавляли 0.2 г (2 ммоль) NEt_3 , 0.04 г (0.2 ммоль) PdCl_2 . Кипятили реакционную смесь в течение 40 мин, после чего добавляли еще 0.02 г (0.1 ммоль) PdCl_2 и кипятили еще 1.5 часа. После окончания кипячения фильтровали реакционную смесь через фильтр с силикагелем, упаривали растворитель. Полученное темно-красное вещество разделяли методом колоночной хроматографии (силикагель, толуол/ТГФ 3:1). Собирали две красные фракции. Согласно данным LDI-TOF, первая фракция являлась тетрафенилтетрациклогексенопорфирином **7-Pd**. Упаривали растворитель, содержащий вторую красную фракцию, получили 0.0095 г (0.0084 ммоль, 16%) твердого красного вещества, являющегося целевым соединением **8-Pd**.

ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$ нм (отн. инт.): 426 (14.1), 537 (1.43), 572 (1). ^1H ЯМР ($[\text{D}_6]\text{ацетон}$, 298 К) δ_{H} м.д.: 8.06 (6H, м, *o*-PhH), 7.63 (11H, м, *m,n*-PhH, H-14', H-16'), 7.12 (1H, д, $J = 8.6$ Гц, H-17'), 4.37 (2H, м, H-2'), 4.23 (2H, м, H-12'), 4.06 (2H, м, H-3'), 3.95 (2H, м, H-11'), 3.87 (4H, м, H-5',9' или 6',8'), 3.83 (4H, уш.с., H-6',8' или 5',9'), 2.39 (4H, уш.с., H-2',7' (cyclo- C_6)), 2.27 (12H, уш.с., H-2',7', 12',12',17',17' (cyclo- C_6)), 1.44 (16H, м, H-2',2',7',7',12',12',17',17' (cyclo- C_6)). *m/z* (LDI-TOF): вычислено 1124.40, найдено 1124.69, изотопное распределение пиков представляет собой наложение спектров [M] и [M+H].

5-(2',3',5',6',8',9',11',12'-Октагидро-1',4',7',10',13'-бензопентаоксациклопента-децин-15'-ил)-10,15,20-трифенилтетрабензопорфирин палладия (II) (**12-Pd**).

0.022 г (0.02 ммоль) порфирина **8-Pd** растворяли в 50 мл THF, добавляли 0.073 г (0.32 ммоль) DDQ. Кипятили раствор в течение 40 минут. После окончания кипячения упаривали 2/3 объема растворителя, добавляли CH_2Cl_2 , промывали органическую фазу 10% раствором NaHSO_3 , водой и насыщенным раствором NaCl, высушивали над Na_2SO_4 . Упаривали растворитель, образовавшееся твердое темно-зеленое вещество очищали при помощи колоночной хроматографии (силикагель, толуол/EtOH 10:1), собирая первую зеленую фракцию. Упаривали растворитель, получили 0.0154 г (0.014 ммоль, 71%) фиолетово-зеленого вещества. ЭСП (CHCl_3) $\lambda_{\text{макс}}$ нм (отн. инт.): 442 (2.56), 627 (1). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 298 К) δ_{H} м.д.: 8.24 (6H, м, *o*-PhH), 7.99 (9H, м, *m,n*-PhH), 7.87 (1H, д, $J = 2.1$ Гц, H-14'), 7.72 (1H, дд, $J_1 = 8.1$ Гц, $J_2 = 2.1$ Гц, H-16'), 7.52 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, H-17'), 7.34 (м, H_{benzo}), 7.24 (м, H_{benzo}), 7.14 (м, H_{benzo}) (все H_{benzo} – 16H) 4.51 (2H, м, H-2'), 4.24 (2H, м, H-12'), 4.09 (2H, м, H-3'), 3.82 (10H, м, H-5',6',8',9',11'). *m/z* (LDI-TOF): вычислено 1108.27, найдено 1108.36, изотопное распределение пиков полностью совпадает с расчетным.

5-(2',3',5',6',8',9',11',12'-Октагидро-1',4',7',10',13'-бензопентаоксациклопента-децин-15'-ил)-10,15,20-трифенилтетрациклогексенопорфирин меди (II) (**8-Cu**).

0.047 г смеси порфиринов, полученной в части (а) синтеза тетрафенилтетрациклогексенопорфирина **8-Pd**, растворяли в 50 мл смеси CHCl_3 - CH_3OH (9:1), добавляли 0.566 г (2.83 ммоль)

* Нумерация атомов краун-эфирного фрагмента аналогична приведенной для соед. **4**.

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакционная смесь окрашивалась в черно-коричневый цвет. Оставляли перемешиваться при комнатной температуре. Через 1.5 часа после начала перемешивания добавляли 1 мл (0.716 г, 7.08 ммоль) триэтиламина, при этом не наблюдалось изменения цвета раствора. Перемешивание при комнатной температуре вели еще в течение 1 часа. Промывали реакционную смесь по несколько раз 10% водным раствором уксусной кислоты и 10% водным раствором Na_2CO_3 , водой и насыщенным раствором NaCl . Высушивали над Na_2SO_4 . Упаривали растворитель, полученное твердое вещество черно-коричневого цвета разделяли методом колоночной хроматографии (силикагель, толуол/ТГФ 3:1, затем постепенно повышали содержание ТГФ в элюенте до 100%). Собирали три красно-коричневые фракции. Согласно данным LDI-TOF, вторая фракция являлась целевым соединением - тетрафенилтетрациклогексенопорфирином **8-Cu**. Упаривали растворитель, получили 0.0097 г (0.00896 ммоль, 18%) твердого красного вещества. ЭСП (CH_2Cl_2) λ_{max} нм (отн. инт.): 425 (9.4), 557 (1). m/z (LDI-TOF): вычислено 1081.43, найдено 1081.25, изотопное распределение пиков полностью совпадает с расчетным.

Результаты и обсуждение

Синтез

Существует три основных методики синтеза *мезо*-замещенных порфиринов — Адлера-Лонго^[22] и две разновидности метода Линдси.^[23] Мы исследовали возможность применения этих методик к низкотемпературному синтезу *мезо*-краунированных тетрациклогексено- и тетрабензопорфиринов.

Попытки взаимодействия 4,5,6,7-тетрагидро-2*H*-изоиндола с *мета*-формилбензо-15-крауном-5 в условиях реакций Адлера-Лонго и Линдси не привели к образованию продукта, который можно было бы выделить в виде индивидуального вещества.

Поэтому было решено использовать разновидность метода Линдси — конденсацию альдегидов с производными дипиррометанов в кислой среде с последующим окислением. Такая синтетическая последовательность приводила ранее к успеху в случае порфиринов, в которых одинаковые заместители сгруппированы попарно в противоположных *мезо*-положениях (Схема 1,а), и, в частности, при синтезе диарилзамещенных тетрабензопорфиринов.^[6] Данная методика позволяет также проводить синтез порфиринов с одним *мезо*-заместителем, отличающимся от трех остальных (Схема 1,б).

В рамках данного подхода возможны два варианта синтеза *мезо*-бензокраун-тетрациклогексенопорфиринов: через конденсацию соединения **5** (Схемы 2 и 3) с *м*-формилбензокраун-эфиром или через конденсацию соединения **6** с бензальдегидом.

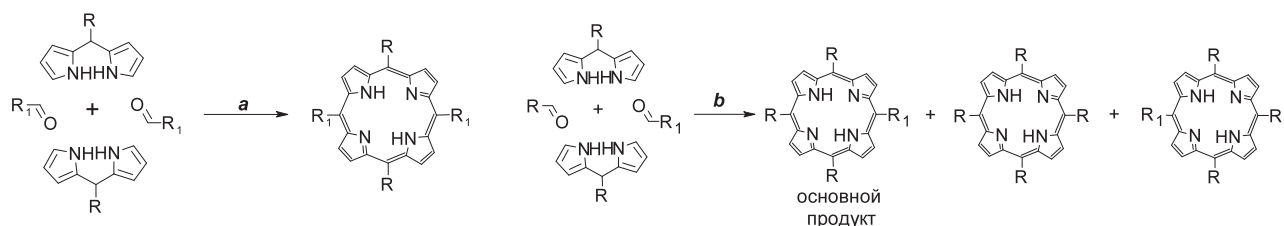


Схема 1. Получение порфиринов методом Линдси на основе дипиррометана.

Для синтеза соединений **3** и **4** мы использовали литературные методики,^[6] взяв в качестве катализатора эфират трехфтористого бора.

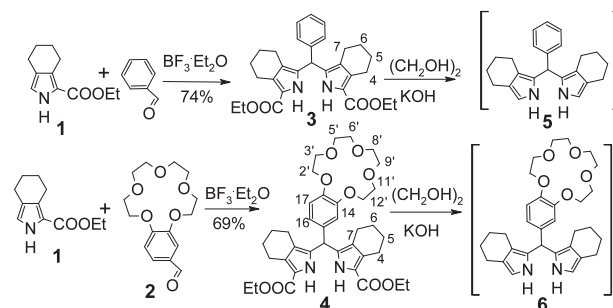


Схема 2. Синтез дипиррометанов **3-6**.

Полученные дипиррометаны **3-4** были подвергнуты декарбоксилированию с образованием соединений **5-6**. Последние неустойчивы, поэтому реакцию декарбоксилирования проводили в ходе синтеза порфиринов, непосредственно перед конденсацией.

При конденсации дипиррометана **5** с *м*-формилбензокраун-эфиром **2** (соотношение реагентов 1:1, катализатор TsOH, окислитель DDQ) вместо ожидаемого 5,15-дифенил-10,20-дибензокраун-тетрациклогексенопорфирина **9**, согласно данным LDI-TOF, в реакционной смеси присутствовали тетрациклогексенопорфирины со всеми возможными комбинациями фенильных и бензокраун-эфирных заместителей в *мезо*-положениях (Схема 3, Рисунок 1).

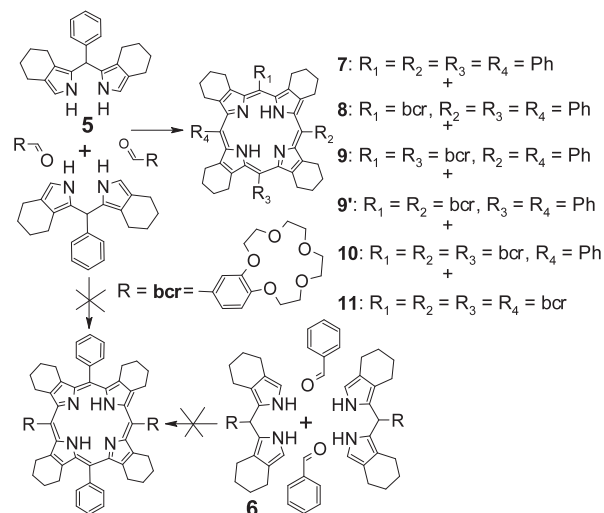


Схема 3. Синтез порфиринов **7-11**.

При помощи колоночной хроматографии из реакционной смеси были выделены фракции, содержащие

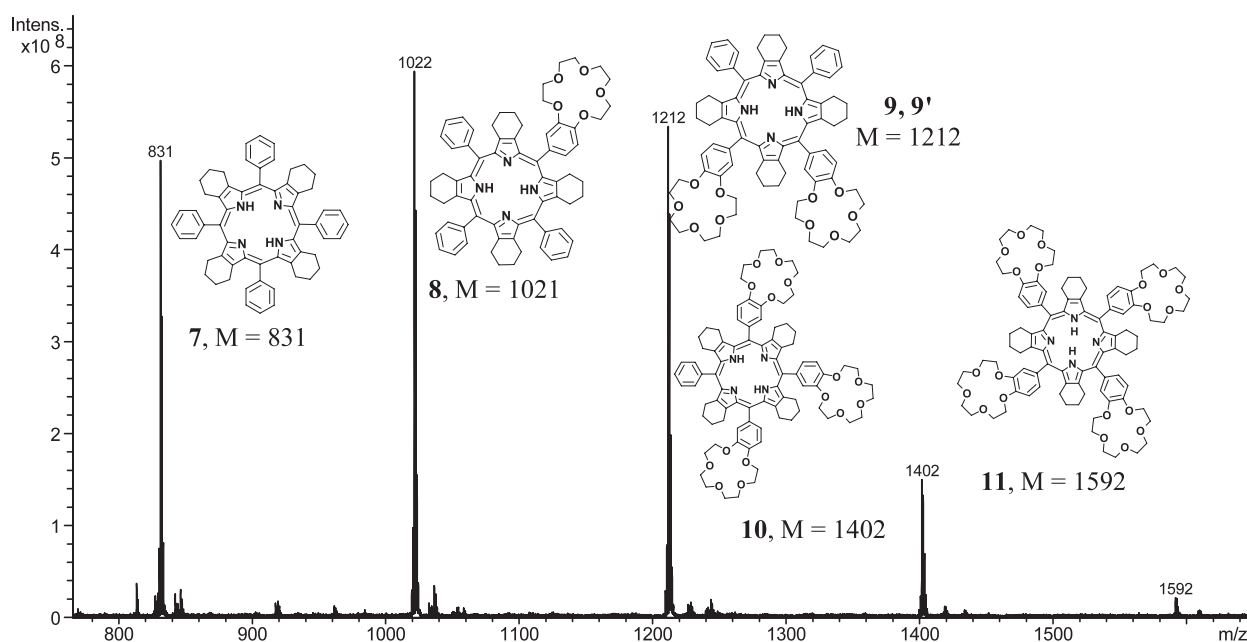


Рисунок 1. Спектр LDI-TOF продуктов конденсации дипиррометана **5** с *m*-формилбензокраун-эфиром **2**.

тетрафенилтетрациклоксенопорфирин **7** и монобензокраун-тетрациклоксенопорфирин **8**. Остальные вещества не удалось выделить в индивидуальном виде – как правило, выделялись их смеси в различных соотношениях.

Образование смеси порфиринов с различными заместителями в *мезо*-положениях объясняется процессом перетасовки заместителей («скрэмлинга») – обмена заместителями между различными молекулами – линейными предшественниками порфириногена.

Протекание «скрэмлинга» зависит от большого количества параметров, и подбор условий, его

минимизирующих, является трудоёмкой задачей.^[24-26]

Мы предположили, что, вследствие статистического характера распределения заместителей, образование порфиринов с двумя и более краун-эфирными фрагментами будет подавлено в случае использования смеси бензальдегида и формилбензокраун-эфира **2**. Облегчению хроматографического разделения, по нашему мнению, могло бы способствовать также введение в него смеси металлированных порфиринов, поскольку в последних отсутствовали бы NH- и N: фрагменты центральной части молекулы порфиринов, взаимодействующие с сорбентом.

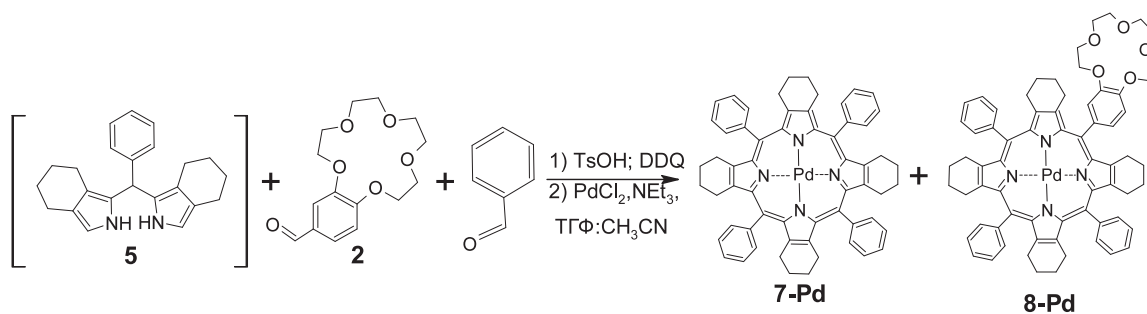


Схема 4. Синтез порфиринов палладия **7-Pd** и **8-Pd**.

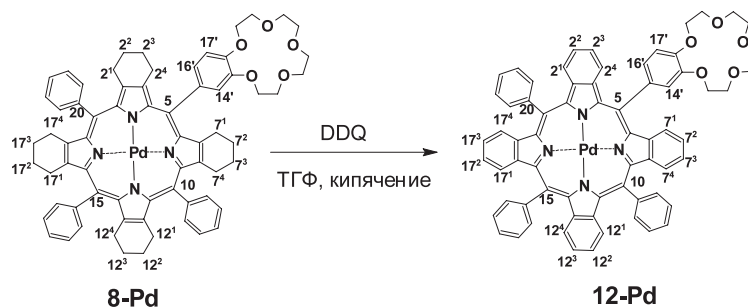
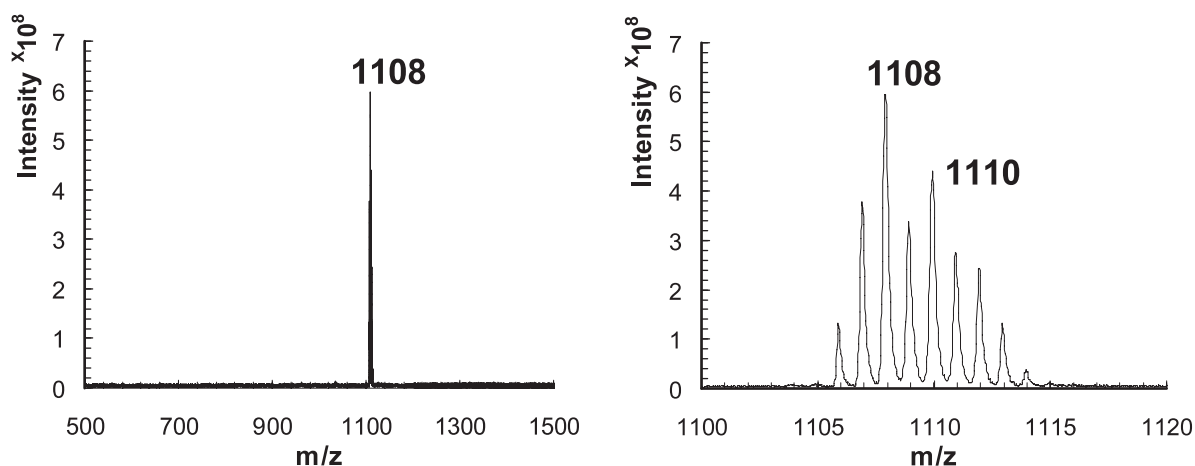
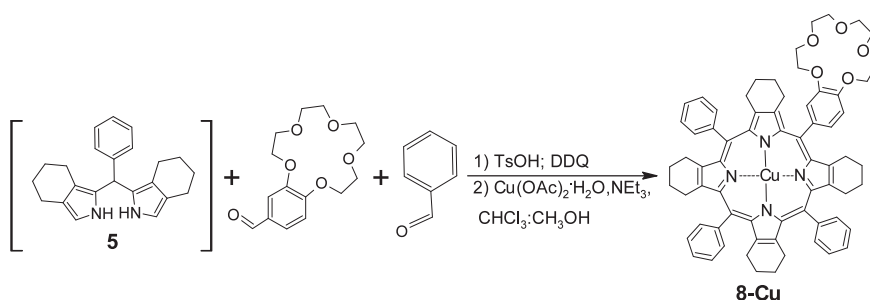


Схема 5. Синтез тетрабензопорфирина **12-Pd** (нумерация атомов проведена согласно номенклатуре IUPAC).

Рисунок 2. Масс-спектр LDI-TOF порфирина **12-Pd**.Схема 6. Синтез порфирина **8-Cu**.

Действительно, введение в конденсацию с дипиррометаном **5** смеси бензальдегида и формилбензокраун-эфира в соотношении 1:1 привело к образованию смеси, содержащей тетрафенилтетрациклогексенопорфирин **7** и моно-бензокраунтетрациклогексенопорфирин **8** согласно данным масс-спектрометрии с электрораспылением-фотоионизацией. Металлирование получившейся смеси привело к образованию соединений **7-Pd** и **8-Pd**, которые были успешно выделены при помощи колоночной хроматографии (с суммарным выходом последнего 16%) (Схема 4).

Ароматизация **8-Pd** при помощи DDQ привела к образованию моно-бензокраун-тетрабензопорфирина палладия **12-Pd** (Схема 5, Рисунок 2).

Та же смесь порфиринов, полученная при конденсации дипиррометана **5** и смеси бензальдегида с формилбензокраун-эфиром **2**, была подвергнута металлизации ацетатом меди. Как и в случае комплекса с палладием, методом колоночной хроматографии удалось выделить моно-бензокраунтетрациклогексенопорфирин меди **8-Cu** с общим выходом 18% (Схема 6).

Спектры ПМР всех полученных соединений отвечают синтезированным структурам. Так, во всех соединениях, содержащих бензокраун-эфирный фрагмент, сигналы метиленовых групп краун-эфирного фрагмента располагаются в более сильном поле по мере увеличения расстояния от бензольного кольца. Различимы лишь сигналы тех протонов, которые находятся либо в непосредственной близости (H-2',12'), либо соседние с ними (H-3', 11'). Резонансы более

отдалённых ядер ^1H (H-5',6',8',9'), как правило, либо сливаются в неразрешённый мультиплет, либо наблюдаются как синглет. Циклогексановые протоны **8-Pd** суммарно дают интегральную интенсивность, согласующуюся с предполагаемой структурой. Интересно, что метиленовые группы, ближние к порфириновому ядру, наблюдаются в виде двух сигналов в соотношении 12 (2.27 м.д.) : 4 (2.39 м.д.). Вероятно, последний сигнал относится к метиленовым группам, соседним к «особенному» бензольному кольцу, аннелированному к краун-эфирному фрагменту. В спектре ПМР **12-Pd**, аналогично, хорошо различимы сигналы мезо-фенильных колец и бензокраун-фенильного кольца, последние представляют собой АМХ систему, характерную для тризамещённого бензола. Спектр бензопротонов данного соединения распадается на более сложный набор сигналов, в котором видны изменённые мультиплеты AA'BB' бензо-колец, удалённых от краун-эфирного заместителя, а также несколько мультиплетов, обусловленных неодинаковостью мезо-фенильных заместителей. Точное отнесение данных сигналов невозможно без дальнейших исследований, однако все они в результате дают интегральную интенсивность, соответствующую числу бензо-протонов.

Альтернативный подход к синтезу мезо-замещённого порфирина **9**, основанный на конденсации дипиррометана **6** с бензальдегидом (Схема 3), не дал желаемого результата. Масс-спектрометрия LDI-TOF показала присутствие в реакционной смеси некраунированного тетрафенилтетрациклогексенопор-

фирина **7** и отсутствие краунсодержащих порфиринов. По-видимому, в этом случае преобладают побочные процессы: ацидолиз дипиррометана **6**, в результате которого в смеси образуется тетрапиррометаны, не содержащие краун-эфирные фрагменты, а также образование полипирролов, которые не приводят к образованию порфириногенов.

Оптические свойства

Для всех синтезированных порфиринов были измерены электронные спектры поглощения в УФ и видимой областях (Рисунок 3, Таблица 1).

Сравнение полученных спектров с литературными данными^[5,27] показало, что введение краун-эфирных фрагментов незначительно отражается на оптических свойствах рассматриваемых порфиринов (Таблица 1).

Как известно, тетрафенилтетрабензопорфирины палладия, в отличие от их предшественников, тетрациклогексенопорфиринов, обладают ярко выраженной способностью к фосфоресценции.^[28]

Нами был снят спектр испускания впервые синтезированного краунированного тетрабензопорфирина палладия **12-Pd** (Рисунок 4). Сравнение полученного спектра со спектром испускания некраунированного аналога PdPh₄TBP показало, что

Таблица 1. Сравнение ЭСП синтезированных моно-*мезо*-замещенных краун-порфиринов и их некраунированных аналогов (растворитель CH₂Cl₂).^[5,27]

№	Соединение	Полоса Сорэ λ_{max} , нм	Q полоса λ_{max} , нм	Отношение интенсивностей $A_{\text{Сорэ}}/A_Q$
1	H ₂ Ph ₄ TCHP	464	670	11.1
	H ₂ (Ph) ₃ (bcr)TCHP (8)	468	673	9.8
2	CuPh ₄ TCHP	424	557	10
	Cu(Ph) ₃ (bcr)TCHP (8-Cu)	425	557	9.4
3	PdPh ₄ TCHP	426	536	10.2
	Pd(Ph) ₃ (bcr)TCHP (8-Pd)	426	537	9.9
4	PdPh ₄ TBP	441	627	2.7
	Pd(Ph) ₃ (bcr)TBP (12-Pd)	442	627	2.6

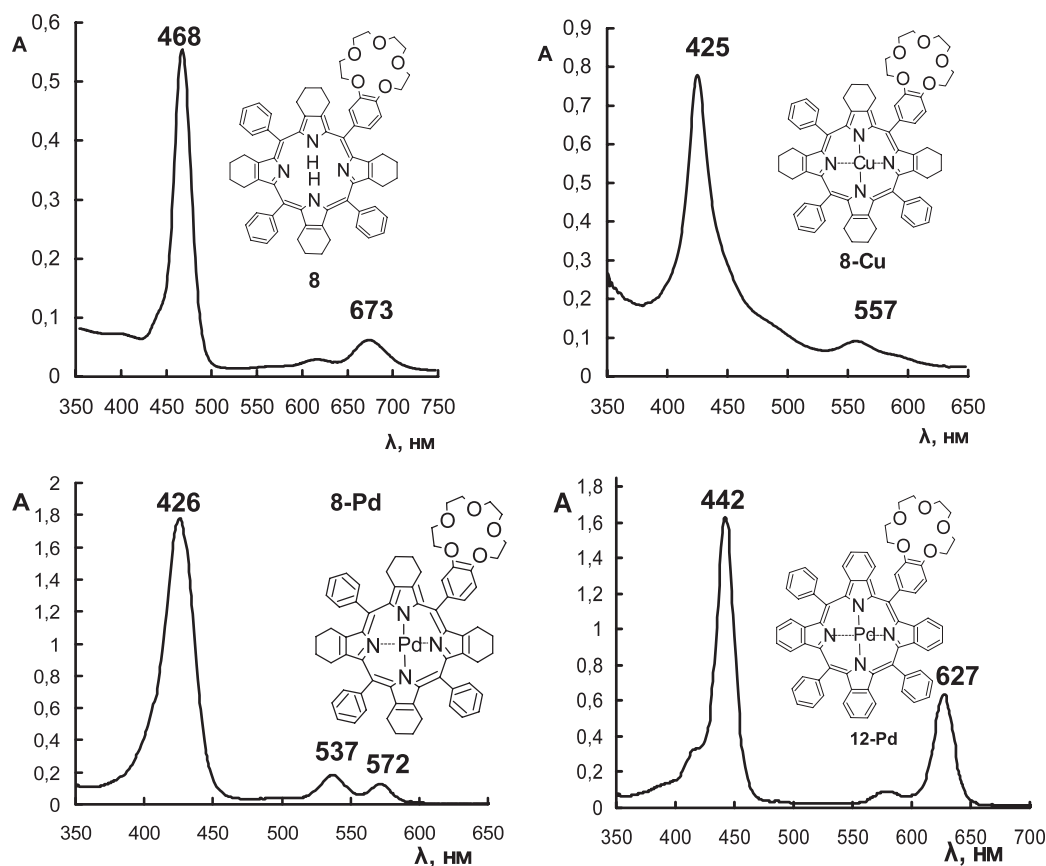


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения синтезированных краун-порфиринов в CH₂Cl₂.

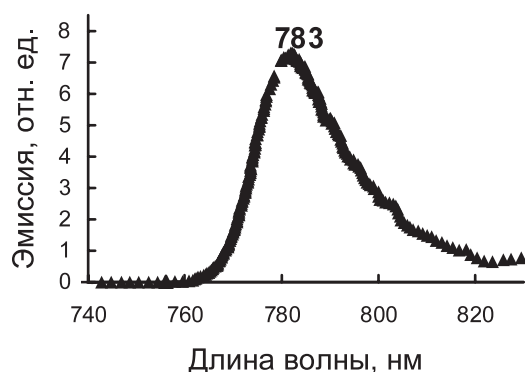


Рисунок 4. Спектр флуоресценции краун-тетрабензопорфирина палладия **12-Pd** в 2-метилтетрагидро-фуране ($\lambda_{\text{возб.}} = 440$ нм, ширина щели 10 нм, 77 К).

введение в структуру порфирина краун-эфирного фрагмента никак не сказывается на положении максимума флуоресценции.

Выводы

В данной работе впервые был проведен поиск условий образования порфиринового кольца при конденсации тетрагидроизоиндола и полученных из него дипирометанов с формилбензокраун-эфиром или его смесью с бензальдегидом и найден способ получения моно-мезо-бензокраун-замещенных тетрациклогексено- и тетрабензопорфиринов исходя из фенил-бис(этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидро-2H-изоиндолил)метана. Показано, что более высокие выходы тетрациклогексенопорфиринов палладия и меди достигаются при металлизации смеси порфиринов без предварительного разделения методом колоночной хроматографии. Получены спектры поглощения всех синтезированных порфиринов, а также спектр флуоресценции краунсодержащего тетрабензопорфирина палладия. Установлено, что введение краун-эфирного фрагмента незначительно отражается на оптических свойствах исследуемых порфиринов по сравнению с их некраунированными аналогами. Впервые полученные бензокраунсодержащие тетрациклогексено- и тетрабензопорфирины могут найти применение в качестве сенсоров на ионы металлов и органические молекулы. Предложенный подход для получения бензо-замещенных тетрафенилтетрабензопорфиринов также может использоваться для синтеза тетрабензопорфиринов с широким спектром заместителей.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-00550а).

Список литературы

References

- Bonnett R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 19-33.
- Brunel M., Chaput F., Vinogradov S.A., Campagne B., Canva M., Boilot J.P., Brun A. *Chem. Phys.* **1997**, 218, 301-307.
- Vinogradov S.A., Wilson D.F. *Adv. Exp. Med. Biol.* **1997**, 411, 597-603.
- Rietveld I.B., Kim E., Vinogradov S.A. *Tetrahedron* **2003**, 59, 3821-3831.
- Finikova O.S., Chernov S.Y., Cheprakov A.V., Filatov M.A., Vinogradov S.A., Beletskaya I.P. *Doklady Akademii Nauk* **2003**, 391, 781-783 (in Russ.).
- Filatov M.A., Lebedev A.Y., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4175-4185.
- Finikova O.S., Cheprakov A.V., Carroll P.J., Vinogradov S.A. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7517-7520.
- Ono N. *Heterocycles* **2008**, 75, 243-284 and references cited therein.
- Kopranev V.N., Vorotnikov A.M., Luk'yanets E.A. *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, 49, 2783-2784 (in Russ.).
- Kopranev V. N., Dashkevich S. N., Luk'yanets E. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 2513-2517 (in Russ.).
- Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2000**, 70, 1292-1295.
- Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 687-688.
- Kobayashi N., Osa T. *Heterocycles* **1981**, 15, 675-678.
- Thanabal V., Krishnan V. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3643-3650.
- Thanabal V., Krishnan V. *Polyhedron* **1983**, 2, 505-507.
- Gunter M.J., Johnston M.R. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1771-1774.
- Sirish M., Schneider H.-J. *Chem. Commun.* **1999**, 907-908.
- Ghiggino K.P., Hutchison J. A., Islan D.-M. S., Araki Y., Ito O., Langford S.J., Lau V.-L., Takezaki M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 1150-1153.
- Sun L., Gersdorff J.V., Sobec J., Kurreck H. *Tetrahedron* **1995**, 51, 3535-3548.
- Shinmori H., Osuka A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8527-8531.
- Noworyta K., Marczak R., Tylanda R., Sobczak J.W., Chitta R., Kutner W., D'Souza F. *Langmuir* **2007**, 23, 2555-2568.
- Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476-476.
- Lindsey J.S., Wagner R.W. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 828-836.
- Geier G.R., Littler B.J., Lindsey J.S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 701-711.
- Geier G.R., Callinan J.B., Rao P.D., Lindsey J.S. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 810-823.
- Littler B.J., Ciringh Y., Lindsey J.S. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2864-2872.
- Finikova O.S., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 522-535.
- Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 7723-7733.

Received 25.10.2011

Accepted 10.12.2011