

УДК 547.979.733

**Ю. В. Ішков¹, Г. М. Кириченко¹, Т. В. Павловська²,
В. М. Ганевич¹, С. В. Водзінський¹**

¹ Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу
лікарських препаратів (ПНДЛ-5),
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: jvi@eurom.com.ua

² Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,
Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна

СИНТЕЗ ПОРФІРИНІВ З ДОДАТКОВИМИ КООРДИНАЦІЙНИМИ ЦЕНТРАМИ НА ПЕРИФЕРІЇ МАКРОЦИКЛУ

Нітруванням мідних комплексів ізомерних кетопорфіринів сумішшю діоксиду азоту NO_2 та гемітетраоксиду азоту N_2O_4 були отримані металопорфірини, які містять на периферії макроциклу фрагменти 1,3-нітрокетонів. Каталітичне відновлення нітрогрупи цих сполук воднем на паладій-вуглецевому каталізаторі приводить до відповідних 1,3-енамінокетонів, здатних до екзокоординації з іонами перехідних металів.

Ключові слова: порфірин, металокомплекс, екзокоординація, 1,3-енамінокетон.

При отриманні нових матеріалів з заданими властивостями для оптоелектронної промисловості широко використовуються олігомерні та полімерні порфірини [1]. До утворення таких речовин поряд з ковалентним зв'язком може приводити координація металів з екзодентатними лігандами [2], тобто з порфіринами, які мають додаткові координаційні центри на периферії макроциклу. Роботи в цьому напрямку в останній час одержали новий розвиток [3, 4].

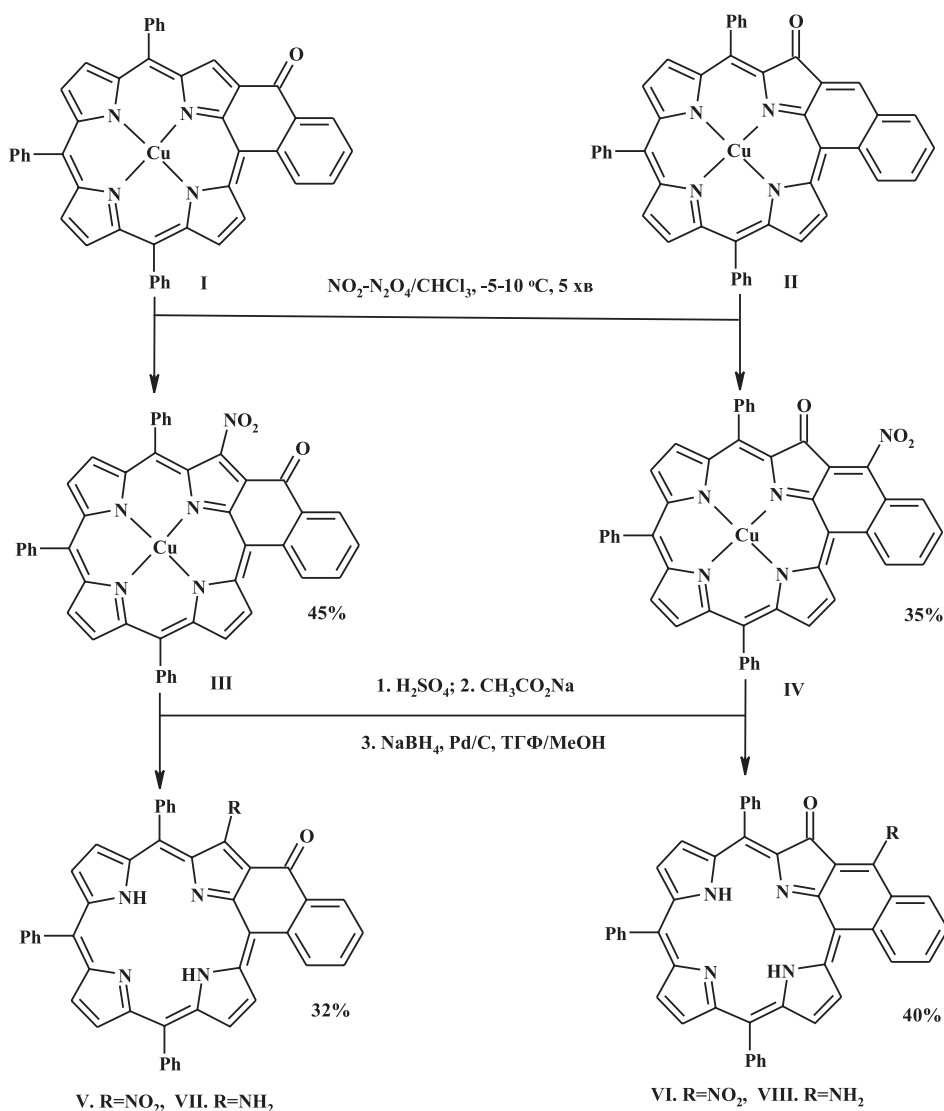
Добре відомо, що різноманітні 1,3-енамінокетони використовуються як комплексоутворюючі реагенти для екстракційно-газохроматографічного визначення перехідних металів [5]. У цій роботі ми повідомляємо про синтез двох ізомерних порфіринів, які мають на периферії макроциклу фрагменти 1,3-енамінокетонів.

Ізомерні кетопорфірини (I, II) були синтезовані шляхом внутрішньомолекулярної конденсації мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину в умовах, описаних в роботі [6].

Нітрування кетопорфіринів (I) та (II) сумішшю діоксиду азоту NO_2 та гемітетраоксиду азоту N_2O_4 в хлороформі при температурі -5 -10 °C приводило до суміші продуктів, серед яких у кожному випадку можна було виділити по дві основні фракції — з високою та низькою хроматографічною рухомістю. Ці фракції були розділені колонковою хроматографією на силікагелі та деметальовані концентрованою сірчаною кислотою до відповідних вільних основ (V, VI). За результатами ПМР спектроскопії вільних основ менш полярні фракції були ідентифіковані як складна суміш регіоізомерів нітро-кетопорфіринів, а більш полярні фракції як індивідуальні 1,3-нітрокетопорфірини (III, IV).

Відновлення нітрогрупи у сполуках (V, VI) проводили борогідридом натрію на паладійовому каталізаторі у суміші ТГФ/етанол, 3:1 при кімнат-

ній температурі, вихід 1,3-енамінокетонів (VII, VIII) складав, відповідно, 32 % та 40 %.



Таким чином, ми отримали два ізомерних порфірини з фрагментами 1,3-енамінокетону, які здатні утворювати металокомплекси не тільки по координаційному центру макроциклу, але й на його периферії.

Експериментальна частина

Спектри ПМР вимірювали на спектрометрі DPX-300 фірми «Brucker» з робочою частотою 300.13 МГц, внутрішній стандарт — ТМС, розчинник CDCl₃. Мас-спектри FAB записані на приборі VC 7070 EQ. Десорбцію іонів здійснювали пучком атомів ксенону з енергією 8 kV з матриці, яка

є розчином сполуки, яка досліджується, у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних іонів визначалися при роздільній здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 (с 10^{-5} моль/л). ТШХ здійснювали на платівках Silufol UV-254. Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100. Ізомерні кетопорірини (I, II) отримували згідно з методиками, описаними у роботі [6].

2-Нітро-10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфінатомідь (III). До охолодженого до -10 °C розчину 0.27 г ($3.85 \cdot 10^{-4}$ моль) сполуки (I) у 30 мл абсолютного хлороформу при постійному перемішуванні додавали 3.5 мл ($8.40 \cdot 10^{-4}$ моль) 0.24 М розчину N_2O_4 у хлороформі. Суміш перемішували 15 хв, додавали 10 мл 3 % водного розчину NaHCO_3 , перемішували ще 15 хв, органічний шар відділяли, промивали водою (2×20 мл) та упарювали досуха. Залишок розчиняли у 10 мл бензолу та поміщали у колонку з силікагелем (2×25 см). Елюювали бензолом, першою з колонки вимивали нероздільну суміш ізомерних нітропродуктів, потім більш полярний продукт (III). Розчинник упарювали досуха, залишок кристалізували у суміші хлороформ-метанол, 1:5. Вихід сполуки (III) 0.130 г (45.0 %), R_f 0.32 (толуол). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 699 (4.18), 660 (4.24), 610 (4.15 пл), 472 (5.12). Мас-спектр, m/z : (M^+) 747.280.

2-Оксо-10,15,20-трифеніл-1-нітронафто-[2,3,4-с,d]порфінатомідь (IV). Одержували аналогічно нітросполуці (III) з 0.22 г ($3.14 \cdot 10^{-4}$ моль) кетону (II) та 2.9 мл ($6.90 \cdot 10^{-4}$ моль) 0.24 М розчину N_2O_4 в хлороформі. Вихід нітрокетону (IV) 0.082 г (35.0 %), R_f 0.33 (толуол). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 709 (4.28), 652 (4.14), 488 (4.34) 461 (4.35), 408 (4.85). Мас-спектр, m/z : (M^+) 747.280.

2-Нітро-10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфірин (V). 0.155 г ($2.07 \cdot 10^{-4}$ моль) мідного комплексу 2-нітровердину (III) струшували з 3 мл концентрованої сірчаної кислоти до повного розчинення порфірину (10—15 хв). Розчин виливали при перемішуванні у 100 мл крижаної води та нейтралізували розчином аміаку. Осад, який випадав, відфільтровували, сушили, розчиняли у 5 мл хлороформу та поміщали у колонку з силікагелем (1×20 см). Елюент — хлороформ. Збирали зелену зону нітропорфірину, розчинник упарювали досуха, залишок кристалізували з суміші хлороформ-метанол, 1:5. Вихід сполуки (V) 0.121 г (85.3 %), R_f 0.29 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.71 д, 8.98 д, 8.82 д, 8.79 д, 8.71 д, 8.59 д (6H, β -пірол.), 8.72 т (2H, *m*-, *p*-феніл), 8.18 м, 8.13 м (6H, *o*-феніл), 7.91 м (3H, *m*-, *p*-феніл), 7.84 д (1H, *o*-феніл), 7.79 м (6H, *m*-, *p*-феніл), 7.71 т (1H, *m*-феніл), -0.35 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 724 (4.19), 636 (3.18), 590 (3.99), 509 (3.88), 465 (5.17). Мас-спектр, m/z : ($M+1$) 686.75.

2-Оксо-10,15,20-трифеніл-1-нітронафто-[2,3,4-с,d]порфірин (VI). Одержували аналогічно нітропорфірину (V) з 0.132 г ($1.76 \cdot 10^{-4}$ моль) нітрокетону (IV) та 2.5 мл концентрованої сірчаної кислоти. Вихід нітрокетону (VI) 0.111 г (91.7 %), R_f 0.30 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.49 д, 9.34 д, 8.79 д, 8.72 д, 8.54 д, 8.28 д (6H, β -пірол.), 8.39 м, 8.24 м, 8.16 м (6H, *o*-феніл), 7.94 т, 7.89 д, 7.86 д, 7.65 т (4H, феніл), 7.78 м (9H, *m*-, *p*-феніл), 0.51 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 722 (4.23), 684 (4.07), 650 (3.78), 515 (4.51), 468 (4.54), 406 (4.82). Мас-спектр, m/z : ($M+1$) 686.75.

2-Аміно-10,15,20-трифеніл-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфірин (VII). 0.142 г ($2.07 \cdot 10^{-4}$ моль) 2-нітровердину (V) розчиняли у суміші 15 мл ТГФ

та 5 мл метанолу. Потім додавали до розчину 0.088 г 10 % Pd/C та протягом 20 хв маленькими порціями 0.22 г ($5.79 \cdot 10^{-3}$ моль) борогідриду натрію. Суміш виливали у 200 мл води, осад, який випадав, відфільтровували, сушили, розчиняли у 25 мл хлороформу та вносили у колонку з силікагелем (2×15 см). Елюент — хлороформ. Найбільш полярну зелену зону збирали, упарювали до 15 мл та додавали 60 мл теплого метанолу. Вихід порфірину (VII) 0.043 г (32.0 %). R_f 0.12 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.41 д, 8.72 д, 8.56 д, 8.50 д, 8.43 д, 8.31 д (6H, β -пірол.), 8.99 уш. с, 5.48 уш. с (2H, NH₂), 8.61 т (2H, *m*-, *p*-феніл), 8.08 м, 8.02 м (6H, *o*-феніл), 7.87 м (3H, *m*-, *p*-феніл), 7.83 д (1H, *o*-феніл), 7.72 м (6H, *m*-, *p*-феніл), 7.59 т (1H, *m*-феніл), —0.64 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 709 (4.34), 614 (4.30), 568 (4.15), 451 (5.55). Мас-спектр, m/z : (M+1) 656.75.

2-Оксо-10,15,20-трифеніл-1-амінонафто-[2,3,4-с,d]порфірин (VIII). Одержували аналогічно амінопорфірину (VII) з 0.098 г ($1.43 \cdot 10^{-4}$ моль) нітрокетону (VI), 0.078 г 10 % Pd/C и 0.19 г ($5.0 \cdot 10^{-3}$ моль) борогідриду натрію. Вихід амінокетону (VIII) 0.037 г (40.0 %). R_f 0.14 (толуол). ПМР спектр (δ , м. д.): 9.37 д, 9.21 д, 8.64 д, 8.56 д, 8.39 д, 8.14 д (6H, β -пірол.), 8.27 м, 8.11 м, 8.04 м (7H, *o*-феніл, NH₂), 7.71 т, 7.69 д, 7.66 д, 7.48 т (4H, феніл), 7.59 м (9H, *m*-, *p*-феніл), 5.62 уш. с (1H, NH₂), 0.33 уш. с (2H, NH). Електронний спектр, $\lambda_{\text{макс}}$ (lg ϵ): 724 (4.24), 685 (4.09), 646 пл (4.05), 512 (4.37), 466 (4.58), 406 (4.96). Мас-спектр, m/z : (M+1) 656.75.

Література

1. Койфман О. И., Агеева Т. А. Порфиринопolyмеры. — М.: ИФМЛ, 2006. — 194 с.
2. Вацадзе С. З. Полидентатные органические и комплексные лиганды в дизайне и синтезе супрамолекулярных структур: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М., 2008. — 44 с.
3. Michel S. L. J., Barrett A. G. M., Hoffman B. M. Peripheral metal-ion binding to tris(thia-oxocrown)porphyrazines // Inorg. Chem. — 2003. — Vol. 42, № 3. — P. 814—820.
4. Richeter S., Jeandon C., Gisselbrecht J.-P., Graff R., Ruppert R., Callot H. J. Synthesis of new porphyrins with peripheral conjugated chelates and their use for the preparation of porphyrin imers linked by metal ions // Inorg. Chem. — 2004. — Vol. 43, № 1. — P. 251—263.
5. Curtis N. F., Powell H., Kipton J., Puschmann H., Rickard C. E. F. Waters J. M. Some nickel(II) β -amino-ketone and β -amino-imine compounds; the structures of mer-bis(7-amino-4,4-dimethyl-5-azaheptan-2-one)nickel(II) perchlorate, (2,7,9,9-tetramethyl-3,6,10-triazadodeca-2,6-diene-12-amine)nickel(II) tetrachlorozincate water and (4,6,6-trimethyl-3,7-diazanon-3-ene-1,9-diamine)(nitrito-O, O')nickel(II) perchlorate // Inorganica Chimica Acta. — 2003. — Vol. 355. — P. 25—32.
6. Жилина З. И., Ишков Ю. В., Водзинский С. В., Андронати С. А. Новый продукт внутримолекулярной циклизации медного комплекса 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина // Доп. НАН України. — 2000. — № 4. — С. 147—150.

**Ю. В. Ишков¹, А. М. Кириченко¹, Т. В. Павловская²,
В. Н. Ганевич¹, С. В. Водзинский¹**

¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза
лекарственных препаратов (ПНИЛ-5),
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,
e-mail: jvi@eurocom.od.ua

² Физико-химический институт им. А. В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080, Украина

СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ НА ПЕРИФЕРИИ МАКРОЦИКЛА

Резюме

Нитрованием медных комплексов изомерных кетопорфиринов смесью диоксида азота NO₂ и гемитетраоксида азота N₂O₄ были получены металлопорфирины, которые содержат на периферии макроцикла фрагменты 1,3-нитрокетонов. Каталитическое восстановление нитрогруппы в этих соединениях водородом на палладий-углеродном катализаторе приводит к соответствующим 1,3-енаминокетонам, способным к экзокоординации с ионами переходных металлов.

Ключевые слова: порфирин, металлокомплекс, экзокоординация, 1,3-енаминокетон.

**Yu. V. Ishkov¹, G. M. Kirichenko¹, T. V. Pavlovskaya²,
V. N. Ganевич¹, S. V. Vodzinskii¹**

¹ I. I. Mechnikov Odessa National University,
Research Laboratory for Drug Design (PNIL-5),
Dvorjanskaja Str., 2, Odessa, 65082, Ukraine
e-mail: jvi@eurocom.od.ua

² A. V. Bogatsky Physico-Chemical institute NAS Ukraine,
Lustdorfskaya doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine

SYNTHESIS OF PORPHYRINS WITH ADDITIONAL COORDINATION SITES ON PERIPHERY OF MACROCYCLE

Summary

The metalloporphyrins containing fragments of 1,3-nitroketones on periphery of macrocycle was obtained by nitration of copper complexes of isomeric ketoporphyrins by mixture of nitrogen oxide NO₂ and dinitrogen tetroxide N₂O₄. Catalytic reduction of nitro groups in these compounds by palladium on carbon leads to corresponding 1,3-enaminocetones, which capable to exo-coordination with ions of transition metals.

Key words: porphyrin, metallocomplex, exo-coordination, 1,3-enaminocetone.