

## ПОРФИРИНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

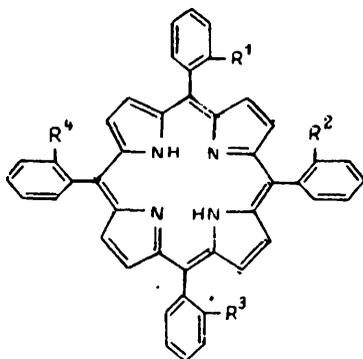
### VI\*. СПЕКТРЫ ПМР ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛ-ПОРФИРИНОВ

А. В. Богатский, К. С. Захаров, З. И. Жилина,  
Р. М. Захарова, Г. В. Федорова

Показана возможность определения степени замещения и положения заместителей в орто-замещенных мезо-тетрафенилпорфиринах по характеристическому расщеплению сигналов  $\beta$ -пиррольных протонов методом ПМР спектроскопии.

В последние годы одним из основных направлений развития химии порфиринов становится синтез модельных соединений гемопротеедов на основе стерически затрудненных порфиринов («частокольных», «покрытых», циклофановых или «мостиковых»), а также ковалентно-связанных димерных и тримерных порфиринов [2]. Получение таких систем в большинстве случаев осуществляется на основе моно-, ди-, три- и орто-замещенных тетрафенилпорфиринов и их атропизомеров. В связи с этим весьма актуален вопрос определения степени замещения и положения заместителей в орто-нитро- и орто-аминозамещенных мезо-тетрафенилпорфиринах методом ПМР спектроскопии.

В настоящей работе мы исследовали спектры ПМР мезо-моно(*o*-нитрофенил)трифенилпорфирина (Iа), мезо-ди(*o*-нитрофенил)дифенилпорфирина (Iб) (цис-изомер), мезо-ди(*o*-нитрофенил)дифенилпорфирина (Iв) (транс-изомер), мезо-три(*o*-нитрофенил)фенилпорфирина (Iг), мезо-моно(*o*-аминофенил)трифенилпорфирина (Iд), мезо-ди(*o*-аминофенил)дифенилпорфирина (Iе) (цис-изомер), мезо-тетра(*o*-аминофенил)порфирина (Iж) (см. таблицу).



Iа-ж

а, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; б, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; в, R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H;  
г, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>4</sup> = H; д, R<sup>1</sup> = NH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; е, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H;  
ж, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = NH<sub>2</sub>.

Из данных таблицы следует, что области сигналов протонов NH ( $\delta$  — 2.60 — 2.66 м. д.) и  $\beta$ -пиррольных протонов ( $\delta$  8.57—9.20 м. д.) соответствуют типичным сигналам мезо-тетрафенилпорфиринов [3].

Из анализа симметрии орто-замещенных мезо-тетрафенилпорфиринов следует, что при комнатной температуре (когда обмен двух центральных атомов водорода между четырьмя атомами азота является быстрым в шкале времени ЯМР [4]) в моно- и три-орто-замещенных мезо-тетрафенилпорфиринах (симметрия C<sub>2</sub>)  $\beta$ -пиррольные протоны становятся магнитно-неэквивалентными. В области сигналов этих соединений должны наблюдаться одна спиновая система АВ с большой и одна спиновая система АВ с малой разностью химических сдвигов ( $\Delta\delta$ ). Для орто-дизамещенных цис-изо-

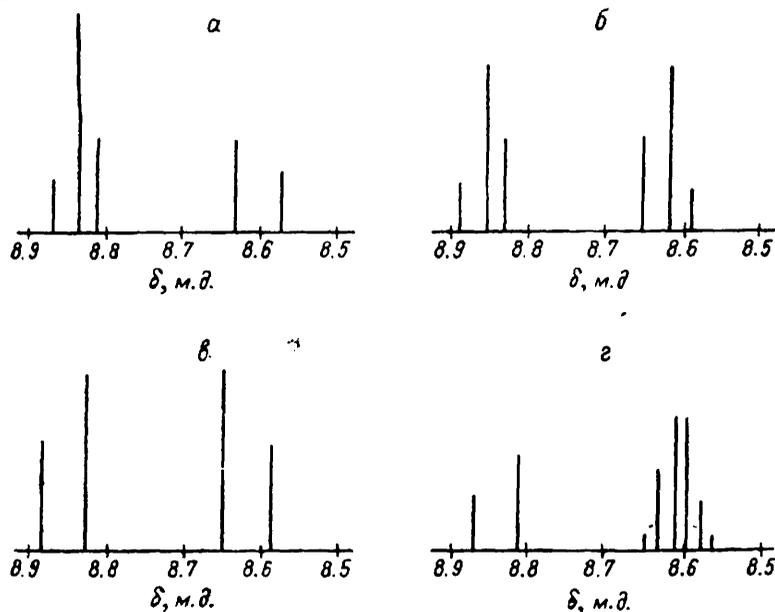
\* Сообщение III см. [1].

**Химические сдвиги протонов в спектрах ПМР соединений (Ia—ж) в  $CDCl_3$**

№ соедине- ний	δ, м. д.		
	НII (в пирроле)	Н (в фениле)	Н (в пирроле) <sup>a</sup>
Ia	-2.66	7.66—7.90, 8.14—8.26	AB 8.60, 8.15; 8.82 c
Iб	-2.60	7.64—7.76, 8.10—8.22	AB 8.55, 8.79; 8.55 c, 8.78
Iв	-2.60	7.68—7.92, 8.10—8.40	AB 8.59, 8.79
Iг	-2.60	7.60—7.80, 8.20—8.36	AB 8.55, 8.78, A'B' 8.51, 8.53
Iд	-2.66	7.00—7.88	AB 8.80, 8.83; 8.85 c
Iе	-2.70	7.00—7.80, 8.08—8.58	AB 8.87, 8.81; 8.86 c, 8.81 c
Iж	-2.63	6.90—7.80	8.80 c

Примечание. <sup>a</sup> AB [для веществ (Ia—г)], J 0.5 Гц; A'B' [для веществ (Ia—г)], J 1.5 Гц; AB [для веществ (Iд—ж)], J 2.0 Гц.

меров мезо-тетрафенилпорфиринов (симметрия  $C_2$ ) сигналы β-пиррольных протонов представляют одну систему AB с большим значением Δδ и два синглета (со значением Δδ такого же порядка). В наиболее симметричном транс-изомере ди-орто-замещенного мезо-тетрафенилпорфирина (симметрия  $C_{2h}$ ) должна наблюдаться одна система AB с большим значением Δδ.



Характеристическое расщепление сигналов β-пиррольных протонов в спектрах ПМР орто-замещенных мезо-тетрафенилпорфиринов.

а — мезо-моно(о-нитрофенил)трифенилпорфирин (симметрия  $C_2$ ), б — мезо-ди(о-нитрофенил)дифенилпорфирин (симметрия  $C_2$ ), в — мезо-ди(о-нитрофенил)дифенилпорфирин (симметрия  $C_{2h}$ ), г — мезо-три(о-нитрофенил)фенилпорфирин (симметрия  $C_2$ ).

Известно [8], что замещение нитрогруппой приводит к смещению сигналов β-пиррольных протонов в более сильное поле. В спектре моно-орто-нитрозамещенного тетрафенилпорфирина (Ia) (см. рисунок, а) наблюдается одна спиновая система AB — синглет из-за малой величины Δδ A'B' дальних β-пиррольных протонов, в дизамещенном цис-изомере (Iб) (см. рисунок, б) имеется одна система AB и два синглета, в дизамещенном транс-изомере (Iв) (см. рисунок, в) проявляется одна спиновая система AB,

а в тризамещенном порфирине (Iг) (см. рисунок, з) — одна система с большой величиной  $\Delta\delta$  и одна система АВ с малой величиной  $\Delta\delta$ .

Для орто-аминозамещенных мезо-тетрафенилпорфиринов (Iд, е) наблюдается картина расщепления сигналов  $\beta$ -пиррольных протонов зеркально-симметричная описанной выше, так как аминогруппы смещают сигналы  $\beta$ -пиррольных протонов в более слабые поля [3].

Таким образом, по характеристическому расщеплению сигналов  $\beta$ -пиррольных протонов орто-замещенных мезо-тетрафенилпорфиринов можно быстро и надежно определить степень замещения и положение заместителей.

Синтез соединений (Iа—ж) осуществлен по методикам [5, 6]. Спектры ПМР сняты на спектрометре «Tesla BS-497» с рабочей частотой 100 МГц, внутренний стандарт — ТМС, в  $\text{CDCl}_3$ , при 25 °С.

### Литература

- [1] З. И. Жилина, А. В. Богатский, С. В. Водзинский, А. Е. Абрамович, ЖОрХ, 18, 2574 (1982).
- [2] D. Dolphin, J. Hioru, J. B. Paine, Heterocycles, 16, 417 (1981); A. H. Jackson, Arom. Heteroarom. Chem., 7, 319 (1979); А. В. Богатский, З. И. Жилина, Усп. хим., 51, 1034 (1982).
- [3] K. M. Smith. Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam, 399 (1975).
- [4] C. B. Storm, Y. Teklu, E. A. Sokolovski, Lieb. Ann., 631 (1973).
- [5] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. H. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 97, 1427 (1975).
- [6] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Dozse, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. Lamar, J. D. Gaudio, G. Lang, K. Spartalian, J. Am. Chem. Soc., 102, 4182 (1980).

Поступило 5 VIII 1982

Физико-химический институт  
Академии наук Украинской ССР  
Одесса  
Одесский государственный  
университет имени И. И. Мечникова

Журнал органической химии  
том XIX, вып. 8 (1983)

УДК 547.979.733

## ПОРФИРИНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

### V. КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА 5,10,15,20-ТЕТРА-(*o*-АЦЕТАМИДОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА

А. В. Богатский, К. С. Захаров, З. И. Жилина,  
Р. М. Захарова, И. А. Старовойт

Методом динамической ПМР спектроскопии изучена кинетика стереоизомеризации атропоизомеров 5,10,15,20-тетра(*o*-ацетамидофенил)порфирина и его дикатиона и найдены значения свободной энергии вращения арильных колец для стереоизомеров 5,10,15,20-тетра(*o*-ацетамидофенил)порфирина  $\Delta G_{373}^{\#}$  123.4 кДж/моль и соответствующего дикатиона  $\Delta G_{479}^{\#}$  117.8 кДж/моль.

Стереохимия порфиринового макроцикла интенсивно исследовалась рентгеноструктурным методом. Опубликовано более 100 работ по исследованию структуры кристаллов порфиринов, но относительно мало известно о стереохимии и жесткости макроциклов порфирина в растворах [1]. Эта ситуация несколько лучше в случае металлопорфиринов [2-4]. Структура порфиринов в растворах и конформационная динамика порфиринов и их дикатионов также представляют значительный интерес. Эти исследования дают возможность оценить степень планарности порфиринового