

УДК 547.979.733

Ю. В. Ішков, Н. І. Соловйова

Одеський національний університет, Проблемна науково-дослідна лабораторія синтезу лікарських препаратів, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

ПРОДУКТ ВЗАЄМОДІЇ МІДНОГО КОМПЛЕКСУ 2-ФОРМІЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНІЛПОРФІРИНА З ПЕРХЛОРАТОМ ПІПЕРІДИНУ

Взаємодією мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафеніл-порфірину з перхлоратом піперидина в хлороформі в присутності води або ацетону отримано один і той же продукт - мідний комплекс 2(2'-ацетилвініл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину.

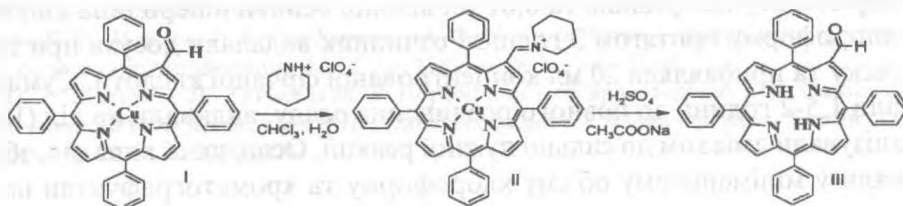
Ключові слова: порфірин, металокомплекс, перхлорат, піперидин

Хімічні перетворення макроциклів та периферійних замісників синтетичних порфіринів є галуззю інтенсивних досліджень протягом багатьох літ. Функціоналізація по β -пірольним положенням становить особливий інтерес для створення додаткових координаційних центрів на периферії порфірину або зв'язку останнього з іншими молекулами, а також для спрямованої зміни властивостей власне порфіринового макроциклу.

2-Форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин та його металокомплекс є універсальним матеріалом для ефективного введення функціональних груп у β -пірольні положення макроциклу, дослідження внутрішньомолекулярних перегрупувань, отримання димерів, полімерів, тощо [1].

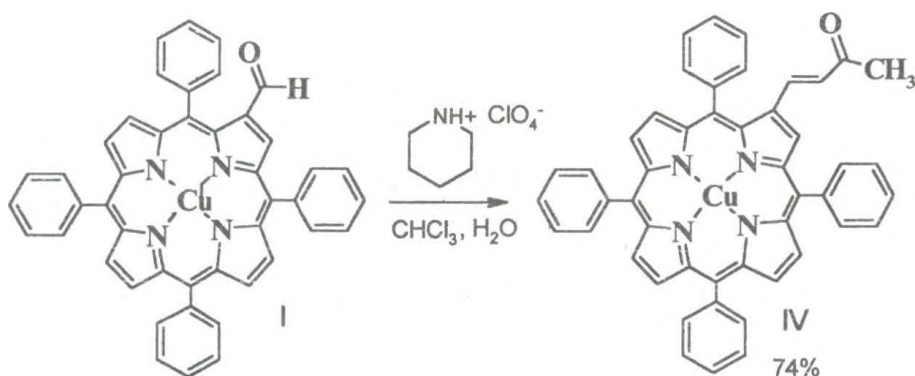
Мідні, кобальтові та залізні комплекси 2-форміл-5,10,15,20-ТФП синтезують по Вільсмайеру [2,3]. Вільну основу 2-форміл-5,10,15,20-ТФП отримують деметалюванням Fe(III) комплексу [4], або деметалюванням імінієвої солі Co(II) комплексу [5].

Нами запропоновано спосіб деметалювання імінієвої солі Cu(II) комплексу [6]. Цей спосіб є більш простим та надійним, він дозволяє отримувати вільну основу 2-форміл-5,10,15,20-ТФП з високим виходом і полягає в наступному: Cu(II) комплекс 2-форміл-5,10,15,20-ТФП (I) в сухому хлороформі кип'ятили 2-3 години з 3-х мольним надлишком перхлорату піперидину в присутності каталітичної кількості вільного піперидину. Імінієва сіль (II), яка утворюється при цьому, після видалення розчинника оброблялася концентрованою сірчаною кислотою даючи вільну основу альдегіду (III) з високим виходом (72-77%).



Вивчаючи цю реакцію ми звернули увагу на те, що перетворення мідного комплексу (I) в мідний комплекс (II) може проходити неоднаково. В присутності невеликої кількості води, як видно з схеми реакції, великого надлишку перхлорату піперидину та нагріванні протягом 2-3 годин утворюється мідний комплекс (II).

Далі ми знайшли, що присутність в реакційній суміші значної кількості води у корені змінює хід реакції. Так, кип'ятіння розчину порфірину (I) в хлороформі, до якого добавлено 3 екв 50% водного розчину перхлорату піперидину та 0,5 екв вільної основи піперидину протягом 9 годин несподівано призводить до утворення мідного комплексу порфірину (IV). Останній був деметальований з виходом 74% та за допомогою фізико-хімічних методів аналізу (мас-спектрометрії, електронної спектроскопії та спектроскопії ПМР) доказана його будова. Далі, зустрічним синтезом в хлороформі з імінієвою солі (II) та ацетону був отриманий продукт, ідентичний порфірину (IV).



Цей продукт легко деметалюється сірчаною кислотою до вільної основи (V). Залишається неясним, яким чином в першому випадку утворюється молекула ацетону для створення сполуки (IV). Можна припустити, що ацетон утворюється з хлороформу за рахунок відновлення вторинними амінами. Заміна піперидина на морфолін призводить до того ж продукту (IV), але з дуже низьким виходом. Цікаво відзначити, що у присутності діетиламіну сполука (IV) не утворюється.

Експериментальна частина

Електронні спектри поглинання записані на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 (с 10^{-6} - 10^{-4} моль/л). Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100 та оксид алюмінію II ступеню активності. Мідний комплекс 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (I) був отриманий згідно роботи [2]. Перхлорат піперидину очищали кристалізацією з бензолу.

2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (III). Суміш 1 г мідного комплексу (I), 0,77 г перхлорату піперидина та 0,01 мл вільної основи піперидина кип'ятили у 80 мл хлороформу протягом 3 годин. Розчинник видаляли досуха при зменшеному тиску та прибавляли 20 мл концентрованої сірчаної кислоти. Суміш перемішували 1,5-2 години до повного розчинення осаду, виливали на лід (100 г) та нейтралізували аміаком до сильно лужної реакції. Осад, який випадав, збирали, розчиняли у мінімальному об'єму хлороформу та хроматографували на окису

алюмінію (4,4 x 30 см), вимиваючи бензолом. Фракції, які містили порфірин, об'єднували, розчинник видаляли, а залишок кристалізували з суміші метанол-хлороформ, 5:1. Вихід - 0,77 г.

2(2'-ацетилвініл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфінатомідь (IV).

а) Суміш 1 г мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафенілпорфірину (I), 0,26 г перхлорату піперидина, 1 мл ацетону, 0,01 мл піперидину та 80 мл хлороформу кип'ятили протягом 2 годин. Далі суміш охолоджували, промивали водою (3 x 100 мл) та після видалення розчиннику поміщали на колонку (2,5 x 40 см) з силікагелем. Сполуку (IV) вимивали з колонки хлороформом без домішок спирту. Після видалення розчинника залишок кристалізували з суміші хлороформ-етанол, 1:3, отримуючи 0,78 г продукту (IV).

б) Суміш 0,92 г мідного комплексу 2-форміл-5,10,15,20-тетрафеніл-порфірину (I), 1,44 г 50% водного розчину перхлорату піперидина, 0,13 мл піперидину та 75 мл хлороформу кип'ятили протягом 9 годин. Далі суміш охолоджували, промивали водою (3 x 100 мл) та після видалення розчиннику поміщали на колонку (2,5 x 40 см) з силікагелем. Сполуку (IV) вимивали з колонки хлороформом без домішок спирту. Після видалення розчинника залишок кристалізували з суміші хлороформ-етанол, 1:3, отримуючи 0,78 г продукту (IV). Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , Імакс (lg e): 589 (4,19), 550 (4,43), 431 (5,58). Мас-спектр, m/z: 743 (M^+).

2(2'-ацетилвініл)-5,10,15,20-тетрафенілпорфірин (v). 0,2 г мідного комплексу (IV) та 5 мл концентрованої сірчаної кислоти струшували протягом 3 годин. Потім суміш вили вали у 200 мл льодяної води та нейтралізували надлишком концентрованого водного розчину аміаку. Осад фільтрували, промивали водою, висушували та екстрагували киплячим бензолом (4 x 30 мл). Екстракти поєднували та розчинник видаляли до об'єму 15-20 мл та хроматографували на силікагелі (2,5 x 25 см). Кристалізували з суміші метанол-хлороформ, 5:1. Вихід - 0,136 г. Електронний спектр поглинання, CHCl_3 , Імакс (lg e): 661 (3,30), 603,5 (3,60), 565 (3,80), 524 (4,67), 434 (5,46). Мас-спектр, m/z: 683 (M^+). ПМР-спектр, (CDCl_3 , TMS), d, м. д.: -2,6 с (2H, NH), 2,1 с (3H, CH_3), 6,82 д, 7,34 д (2H, J_{транс}=16,2 Гц), 7,76 м (12H, м-, п- C_6H_5), 8,2 м (8H, о- C_6H_5), 8,84 м, 8,99 с (7H, b-пірольн).

Література

1. Жилина З. И., Ишков Ю. В., Водзинский С. В. Модификация b-положений мезо-тетра(арил-, гетерил)порфиринов // Укр. хим. журнал. — 1999. — Т. 65. — № 9-10. — С. 44-48.
2. Callot H. J. Nouvelles voies d'accès aux vinylporphyrins // Tetrahedron. — 1973. — Vol. 29. — № 6. — P. 899-901.
3. Momenteau M., Look B., Bisagni E., Rougee M. Five-coordinate iron (III) porphyrins derived from meso-a,b,g,d-tetraphenylporphyrins. Synthesis, characterization and coordinating properties // Can. J. Chem. 1979. — Vol. 57. — № 14. - P.1804-1813.
4. Buchler J. W., Dreher C., Herget G. Vilsmeier-Formilierung von metalloporphyrin mit Co^{III} , Ni^{II} , Fe^{II} , Pt^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Co^{III} , Cr^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Al^{III} , Si^{IV} and Pt^{IV} in Abhängigkeit Von Zentralmetalle / Liebigs Ann. Chem. — 1988. № 1. — S. 43-54.
5. Пономарев Г. В., Маравин Г. Б. Порфирины. 14. Синтез и свойства 1-замещенных производных 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов // ХГС. — 1982. — № 1. — С. 59-64.
6. Ишков Ю. В., Жилина З. И., Грушевая Ж. В. Порфирины и их производные. XVI. Синтез и свойства a,b-непредельных альдегидов тетрафенгилпорфирина // Журн. Органич. Химии. — 1993. — Т. 29. — № 11. — С. 2270-2274.

Ю. В. Ишков, Н. И. Соловьева

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова, Проблемная научно-исследовательская лаборатория синтеза лекарственных препаратов, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА 2-ФОРМИЛ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С ПЕРХЛОРАТОМ ПИПЕРИДИНА

Резюме

Взаимодействием медного комплекса 2-формил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с перхлоратом пиперидина в хлороформе в присутствии воды или ацетона получен один и тот же продукт - медный комплекс 2(2'-ацетилвинил)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина.

Ключевые слова: порфирин, металлокомплекс, перхлорат, пиперидин

Yu. V. Ishkov, N. I. Solovieva

Odessa National University, Research Laboratory of drug design, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

THE PRODUCT OF INTERACTION OF COPPER COMPLEX 2-FORMYL-5,10,15,20-TETRAPHENYLPORPHYRIN WITH PIPERIDINIUM PERCHLORATE

Summary

Interaction of copper complex of 2-formyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin with piperidinium perchlorate in CHCl_3 in presence of water or acetone in both cases lead to copper complex 2(2'-acetylvinyl)5,10,15,20-tetraphenylporphyrin

Key words: porphyrin, complex, iminium salt, piperidinium perchlorate.