

# NEW WATER SOLUBLE METAL COMPLEXES OF MEZO-TETRA [3-N-(2'-OXYETHYL)PYRIDIL]PORPHYRINS AND THEIR PHARMACOLOGICAL ACTIVITY

V. N. MADAKIAN, R. K. KAZARIAN, Sh. M. MANOUKIAN, T. S. KURTIKIAN,  
N. V. KAZARIAN, A. S. STEPANIAN, R. G. BOROYAN and M. B. ORDIAN

New water soluble metal complexes of mezo-tetra[3-N-(2'-oxyethyl)-pyridil]porphyrins have been prepared in order to investigate the pharmacological activity of mezo-substituted porphyrins.

Synthesized compounds show hypotensive and accompanying analgetic activities.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sugata S., Jamanouchi Sh., Matsushita Y. — Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, 884.
2. Гуринович Г. П., Савченко А. Н., Соловьев К. Н. — Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.
3. Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С., Куртикян Т. С., Бороян Р. Г., Ордян М. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 386.
4. Gill N. S., Nutall R. H., Scatfe D. F., Sharp D. W. A. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, 79.

Армянский химический журнал. т. 42, № 11, стр. 728—735 (1989 г.)

УДК 54+541.49/678.686:536.495

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТРИАЗИНОВОГО РЯДА

М. А. ХАЧАТРЯН, З. А. АКОПЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Г. М. ПОГОСЯН

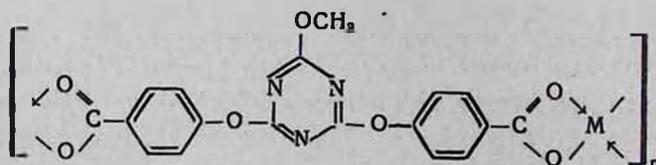
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 1988

Осуществлен синтез новых полихелатов триазинового ряда, изучены их свойства, показана возможность применения.

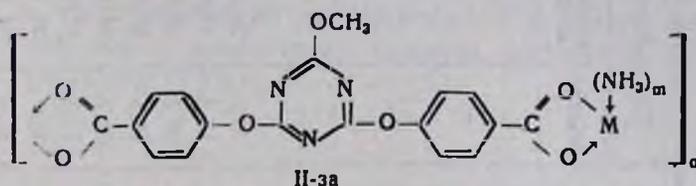
Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Ранее нами были описаны металламиачные комплексы симм-триазиносодержащей монокарбоновой кислоты и теплостойкие эпоксидные клеи, содержащие эти комплексы в качестве отвердителей [1, 2]. В настоящей работе на основе 2-метокси-4,6-бис(4'-карбоксифенокси)-симм-триазина (МКФТ) и солей двухвалентных металлов синтезирован ряд новых триазиносодержащих комплексных полимерных солей (полихелатов) строения:



где M=Co (Ia), Mn (Iб), Cd (Iв), Sn (Iг), Ni (Iд), Ba (Iе), Cu (Iж), Zn (Iз).

Поликоординация гладко протекает в водных растворах в присутствии едкого натра при 20—25° и в строго эквимольных количествах исходных компонентов, завершаясь образованием осадков полихелатов I. Обработкой последних избытком водного раствора аммиака с последующим упариванием и высушиванием остатков получен ряд новых аммиачных комплексов полихелатов II строения:



где M — те же, что и у полихелатов I,  $m=1-3$ .

Полученные таким образом полихелаты I и их аммиачные комплексы II — белые или окрашенные порошки, неплавкие и не растворимые в воде и органических растворителях, что не позволило определить мол. массы и значения  $n$ . Их состав и строение подтверждены результатами элементного анализа и титриметрически, а также данными ИК спектров и ДТА.

В ИК спектрах соединений I и II обнаружены поглощения при 1500—1580 и 1360—1380 ( $C=C$ ,  $C=N_{\text{сопр.}}$  и циануратного цикла), 1020—1230 ( $C-O-C$ ) и 820—810  $cm^{-1}$  (деформационные колебания 1,4-дизамещенного бензола). В отличие от исходных МКФТ, в спектрах полихелатов I отсутствуют поглощения валентных колебаний кислотного карбонила, но имеются сильные полосы при 1605—1600 и слабые при 518—660  $cm^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей  $COO^-$  и  $O-M$  [3, 4]. При этом в спектрах аммиачных комплексов II области поглощения, характерные  $\nu_{COO^-}$ , на 5—15  $cm^{-1}$  сдвинуты в область более низких частот. Кроме того, в спектрах комплексов II появляются поглощения слабой интенсивности, характерные  $\nu_{N-M}$  (405—490  $cm^{-1}$ ), и уширенные сильные полосы, характерные  $\nu_{N-H}$  (3320—3375  $cm^{-1}$ ). Последние находятся в области более низких частот, чем  $\nu_{N-H}$  в несвязанном аммиаке (3420  $cm^{-1}$  [3]), что свидетельствует об участии молекул аммиака в комплексообразовании. Из данных обратного титрования установлено, что в зависимости от природы металла на каждое звено комплекса II приходится от одной до двух координированных молекул  $NH_3$  (табл. 1).

Методом ДТГА установлено, что интенсивная потеря массы полихелатов I на воздухе начинается при 210—260° (табл. 1), а наиболее термостоек полихелат марганца. Началу интенсивной потери массы образцов полихелатов предшествует небольшая (не более 5—6%) область уменьшения массы, затем кривая ТГ выходит на горизонтальное плато, отделяющее указанную область от интенсивной потери массы (рис.). Специальными опытами (длительным нагреванием полихелата кобальта в изотермических условиях при 150°) установлено, что единственным выделяющимся при этом продуктом является

## Полихелаты I и их амниач

Соедине- ние	Цвет	Выход, %	Термостойкость			Найдено, %	
			G <sub>B1</sub>	G <sub>B2</sub>	G <sub>B3</sub>	N	M
Ia	темно-сирен.	45		150	240	9,3	13,1
Iб	белый	44		155	250	9,5	12,5
Iв	белый	78		150	240	8,4	22,8
Iг	светло-лимон.	70		138	220	8,2	23,5
Iд	салатовый	60		130	235	9,6	13,5
Ie	белый	56		145	250	8,3	26,6
Iж	бирюзовый	84		155	210	9,6	14,0
Iз	белый	68		150	225	9,5	14,8
IIa	темно-коричн.	95	175	190	225	14,5	12,5
IIб	коричневый	95	140	175	230	12,5	12,2
IIв	белый	96	—	—	—	13,5	21,5
IIг	светло-желт.	96	155	170	210	10,7	23,1
IIд	светло-зелен.	96	130	150	200	14,6	12,2
IIe	белый	95	135	165	215	10,3	25,6
IIж	серый	96	140	170	235	14,5	13,1
IIз	белый	95	—	—	—	14,7	13,5

Брутто- формула эл. звена	Вычислено, %		NH <sub>3</sub> , 2-моль		т
	N	M	найдено	вычис- лено	
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Co	9,6	13,1	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Mn	9,6	12,6	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Cd	8,5	22,7	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Sn	8,4	23,7	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Ni	9,5	13,3	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Ba	8,1	26,5	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Cu	9,5	14,3	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Zn	9,4	14,6	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Co	14,8	12,4	32,5	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Mn	12,4	12,1	18,5	17,0	1
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cd	13,3	21,3	35,5	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Sn	10,8	22,9	19,1	17,0	1
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Ni	14,8	12,4	37,7	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Ba	10,5	25,6	16,1	17,0	1
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cu	14,6	13,2	36,7	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Zn	14,6	13,6	31,5	34,1	2

вода. Это указывает на то, что полихелаты I содержат воду, по-видимому, в адсорбированном виде. В случае же аммиачных комплексов II началу их интенсивного разложения предшествуют две небольшой интенсивности области потери массы, разделенные двумя горизонтальными плато (рис.). Первая из них (выраженная менее четко), вероятно, связана с потерей воды, а вторая (в области 130—190°)—с потерей координированного аммиака. Причем второй горизонтальный изгиб (рис. А, кр. 3) кривой ТГ соответствует 7% потере массы, что хорошо согласуется с содержанием аммиака, найденным из данных обратного титрования (7,3%).

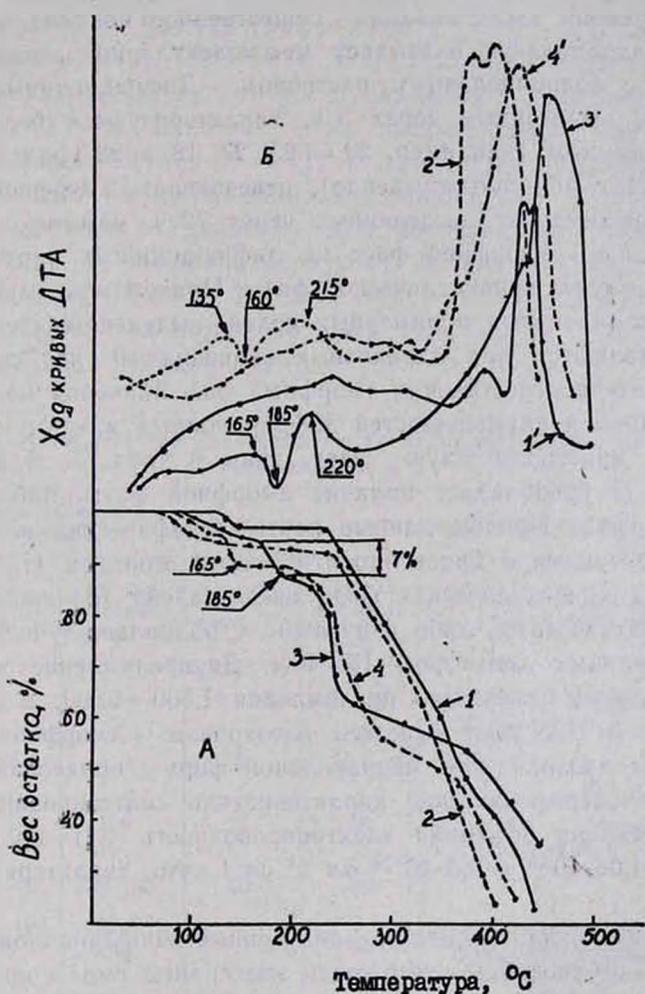


Рис. Кривые ТГ и ДТА (А и Б. соответственно) полихелатов Ie и Id (кр. 1 и 2) и их аммиачных комплексов IIe и IId (кр. 3 и 4).

На кривых ДТА (рис. Б) аммиачных комплексов четко выражены эндотермические эффекты, связанные с потерей координационно-связанного аммиака, отсутствующие в случае полихелатов I. Начало и максимум эндотермических эффектов кривых ДТА совпадают с на-

чалом и концом второй области потери массы кривых ТГ, соответствующих выделению аммиака.

Рентгенографические исследования полученных координационных полимеров проводились на примере полихелатов Iб-ж и их аммиачных комплексов. Оказалось, что формирование кристаллической фазы зависит от способа получения. Так, в полихелатах, выделенных через 3—4 ч после синтеза, обнаружены лишь следы кристаллическости. Дополнительное выдерживание их в растворе без выделения в течение 72 ч приводит к значительному увеличению содержания кристаллической фазы в полимере (табл. 2), которое в случае полихелатов марганца и кадмия достигает 90—100%. По-видимому, с увеличением времени выдерживания существенное влияние на процесс упаковки макромолекул оказывает межмолекулярное взаимодействие полихелата с водно-щелочным раствором. Дифракционные картины полихелатов, выделенных через 3 ч, характеризуются большим широким максимумом (например,  $2\theta = 25, 27, 18$  и  $28$  град для соединений Iж, IIв, IIб, соответственно), отвечающим аморфной фазе. В случае же полимеров, выделенных через 72 ч, помимо максимума, соответствующего аморфной фазе на дифракционных картинах, имеются и максимумы кристаллической фазы. Причем максимумы аморфной фазы комплексных полимерных солей, выделенных через разное время, проявляются при одинаковых значениях  $\theta$ , что свидетельствует об идентичности строения аморфных фаз. Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных максимумов, характеризующих кристаллическую фазу, даны в табл. 3. В аммиачных комплексах II преобладает наличие аморфной фазы, либо они полностью аморфны. Причем данные рентгенографических исследований хорошо согласуются с кристаллооптическими данными (табл. 2). Во всех случаях кристаллическая фаза представлена хорошо образованными призматическими, либо округлыми с радиально-лучистым строением кристаллами диаметром 15—45  $\mu$ . Двупреломление таких кристаллов высокое, показатель преломления 1,560—1,660; в случае полимеров Iж и IIж ярко выражен плеохроизм. Аморфная же фаза представлена прозрачными, неправильной формы образованиями. Исследованы электрофизические характеристики синтезированных полихелатов. Удельная объемная электропроводность ( $\rho_v$ ) полихелатов I составляет  $1,08 \cdot 10^{-13} - 9,0 \cdot 10^{-14}$   $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ , что характерно для диэлектриков.

Как и следовало ожидать, полученные координационные полимеры I и II не способны отверждать эпоксидные смолы при обычных (20—30°) температурах, но легко отверждают их при 180—200°. Судя по значениям прочности клеевых соединений Ст-3 при сдвиге ( $\sigma_{сд}$ ), аммиачные комплексы II как отвердители несколько эффективнее полихелатов I. Из данных табл. 4 видно также, что активность отвердителей зависит от природы лигандообразователя. Наиболее эффективен аммиачный комплекс олова IIг.

Таким образом, показана целесообразность применения синтезированных координационных полимеров в качестве отвердителей эпоксидных клеев конструкционного назначения.

### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений I и II сняты на спектрофотометре UR-20 в таблетках КВг. ДТГА комплексов проводили на приборе МОМ-102 нагреванием навесок на воздухе от 20 до 500° (5°/мин). Количество связанных молекул аммиака в комплексах II (из расчета на элементарное звено) определяли из данных обратного титрования, проведенного согласно [5], с использованием в качестве контроля навески полихелатов I. Рентгенографическое изучение образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного неотфильтрованного излучения, при точности измерения углов дифракционных максимумов 0,2 мм; наиболее четко дифракционная картина проявляется в интервале углов  $2\theta = 11-41$  град. Кристаллооптическое изучение проведено на поляризационном микроскопе МИН-8 в иммерсионных жидкостях. Удельную электропроводность запрессованных под давлением 14—15 МПа образцов полихелатов определяли при помощи омметра Щ-34 с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки. Синтез исходной МКФТ проводили согласно методу [6].

Таблица 2

Результаты рентгенографического и кристаллооптического изучения комплексов I и II

Соединение	Рентгенографические данные		Кристаллооптические данные		
	аморфная фаза, %	кристаллическая фаза, %	аморфная фаза, %	кристаллическая фаза, %	Внешний вид кристаллов и показатель преломления
Iб	0	100	5—10	90—95	округлые с радиально-лучистым строением $N_{ср.} = 1,55$
IIб	100	0	95	5	$N_{ср.} = 1,55$
Iв	0	100	10	90	округлые с радиально-лучистым строением $N_{ср.} = 1,60$
IIв	40—45	55—60	40	60	.
Iж*	95—100	0—5	—	—	призматические кристаллы с выраженным плеохроизмом $N_{ср.} = 1,61$
IIж	55	45	50	50	
IIж	80	20	85—90	10—15	$N_{ср.} = 1,61$

Iж\* — полихелат, полученный и выделенный за 3 ч при 20°

Поли[4'-(2-метокси-1,3,5-триазинил-4,6-диоксифенилкарбоксилат)-кадмия] (Iв). К раствору 4,8 г (0,12 моля) едкого натра в 80 мл воды прибавляли 25 г (0,06 моля) МКФТ и нагревали смесь на во-

дяной бане до полной гомогенизации. Охлаждали реакционную смесь до 20°, при перемешивании прибавляли 16,52 г (0,06 моля)  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл воды и выдерживали при этой температуре 4 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при 80° до постоянной массы. Получено 25,1 г (77,95%) соединения Iв. Остальные полихелаты I синтезированы в аналогичных условиях, их выходы и некоторые свойства представлены в табл. 1.

Таблица 3  
Межплоскостные расстояния ( $d/n$ ) и интенсивности дифракционных максимумов ( $J$ ) кристаллических фаз

Iж		Iв		IIв		Iб	
$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	$d/n$	$J$
5,7	6	7,9	7	4,19	2	7,8	6
5,4	5	6,4	2	3,79	7	6,3	1
4,7	1	5,9	1	3,27	3	5,8	7
4,1	3	5,6	1	2,95	10	5,1	2
3,68	10	5,4	6	2,74	1	4,5	2
3,51	6	5,1	7	2,47	4	4,1	3
3,30	4	4,2	1	8,29	1	3,90	6
3,21	3	3,99	2	2,25	1	3,68	10
3,15	3	3,63	10	2,07	3	3,52	3
		3,23	1	2,03	2	3,19	3
		3,16	2	1,90	2	3,00	2
		2,85	2	1,82	4	2,89	3
		2,80	1	1,58	2	2,82	3
		2,64	1	1,50	2	2,59	2
				1,43	1	2,53	1

Таблица 4  
Прочности клеевых соединений стали-3 на основе композиций ЭД-20: триазинсодержащей. отвердитель = 100:10; режим отверждения 4 ч при 195°

Отвердитель	$\sigma$ сд., МПа	Отвердитель	$\sigma$ сд., МПа
Ia	6,8	IIa	23,1
Iб	21,0	IIб	28,3
Iв	12,3	IIв	24,0
Iг	27,9	IIг	31,2
Id	3,0	IIд	15,8
Ie	5,5	IIe	16,7
Iж	21,8	IIж	27,6
Iз	17,4	IIз	27,7

Поли[4'-(2-метокси-1,3,5-триазинил-4,6-диоксифенилкарбоксилат)-моноамина кадмия] (IIв). К 5 г (0,01 моля) соединения Iв прибавляли 20 мл 10% водного аммиака (0,11 моля) и перемешивали до полного растворения. Реакционную смесь выдерживали при 20° 4 ч, затем высушивали остаток до постоянной массы при 60—65°. Получили 5,1 г (95,0%) соединения IIв—белый порошок, разлагающийся при 130°. После высушивания вещество не растворяется в растворителях, разлагается в растворах минеральных кислот и щелочей.

Остальные соединения II синтезированы в аналогичных условиях, их выходы и некоторые свойства представлены в табл. 1 и 2. Исходные клеевые композиции готовили путем тщательного перемешивания навесок мелкоизмельченных отвердителей с эпоксиолигомером. В качестве последнего использовали эпоксидную смолу ЭД-20. Подготовку пластин Ст.-3 к склеиванию, процесс склеивания и определение  $\sigma_{ск}$  проводили аналогично [2].

### ՏՐԻԱԶԻՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ԿՈՈՐԴԻՆԱՑԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԵՐԱԿԻՍԻԿ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Հ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Զ. Հ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Վ. Ն. ՀԱՊԼԻՇՆԻ Լ Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Իրականացված է տրիազինային շարքի նոր պոլիխելատների սինթեզը: Ուսումնասիրված են նրանց հատկությունները և կիրառման հնարավորությունները:

### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COORDINATION POLYMERS OF TRIAZINE SERIES

M. H. KHACHATRIAN, Z. H. HAKOPIAN, V. N. ZAPLISHNI  
and G. M. POGHOSSIAN

The new polychelates of triazine series have been prepared, their properties as well as usability have been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хачатрян М. А., Аташян С. М., Заплишный В. Н., Погосян Г. М. — Коорд. химия, 1985, т. 11, № 8, с. 1050.
2. Погосян Г. М., Заплишный В. Н., Хачатрян С. М., Аташян С. М. — ЖПХ, 1986, т. 59, № 3, с. 638.
3. Накамото К. — ИК спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, с. 124.
4. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам молекул. М., Мир, 1971.
5. Климова В. А. — Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975.
6. Погосян Г. М., Асатуриян И. А., Заплишный В. Н. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 963.