

NEW SURFACE-ACTIVE MEZO-SUBSTITUTED PORPHYRINS

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

By interaction of 3-methoxy-4-dodecyloxybenzaldehyde and 3-pyridinaldehyde (1:3) with pyrrol in boiling propionic acid with the subsequent chromatographizing of the reaction mixture on the column statistically foreseen isomeric porphyrins have been separated latter. The compounds have been characterized by H¹NMR, IR and electronic spectroscopy data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Yshii H., Koh H., Satoh K. — *Analyst*, 1952, v. 107, № 1275, p. 647.
2. Tabata M., Tanaka M. — *Mikrochim. Acta*, 1982, v. 2, № 1—2, p. 149.
3. Ounter M. J., Mander L. N. — *J. Org. Chem.*, 1991, v. 46, № 23, p. 4792.
4. Богачский А. В., Жилина Э. И. — *ЖОрХ*, 1982, т. 18, № 11, с. 2304.
5. Musser D. A., Wagner J. M., Weber F. J., Datta-Gupta N. — *Res. Commun. Chem. Platob. Pharmacol.*, 1979, v. 26, № 2, p. 357.
6. Gibbs E., Skowronek W. R., Morgan W. T., Muller-Eberhard U., Pasternack R. F. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, № 11, p. 3939.
7. Meshnick S. R., Grudy R. W., Blobstein S. H., Gerami A. — *J. Pharm. Exp. Therap.*, 1987, v. 207, № 3, p. 1041.
8. Datta-Gupta N., Jones E., Thomns L. K., Malakar D. — *J. Indian. Chem. Soc.*, 1981, v. 58, p. 1171.
9. Sugata S., Yaminouchi S., Matsushima Y. — *Chem. Pharm. Bull.*, 1977, v. 25, p. 884.
10. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. — *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.
11. Богатский А. В., Жилина Э. И., Водзинский С. В., Захарова Р. М. — *ЖОрХ*, 1985, т. 21, вып. 3, с. 649.
12. Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртикян Т. С., Ордян М. Б. — *ХГС*, 1989, № 1, с. 79.
13. Von Elm r Peofft — *J. P act. Chem.* 1:57. [4] 5, p, 175

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 375— 380 (1991 г.)

УДК 547.979.733.07:543.422

НОВЫЕ N-КВАТЕРНИЗИРОВАННЫЕ НЕСИММЕТРИЧНО МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРИНЫ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, Ш. М. МАНУКЯН, Т. С. КУРТИКЯН,
Р. А. АКОПЯН, Г. А. НИКОГОСЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

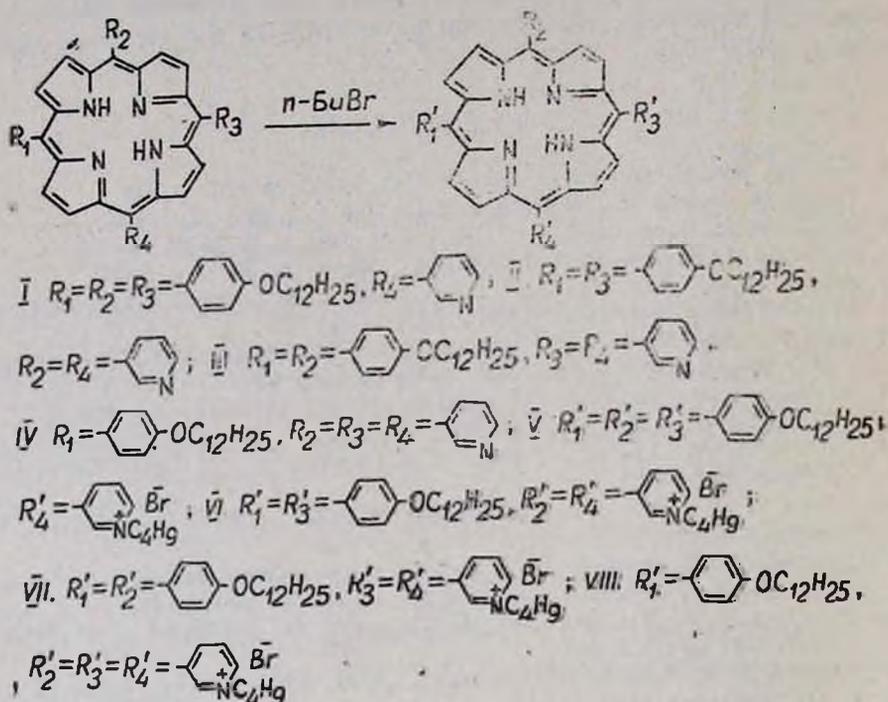
Поступило 19 II 1990

Взаимодействием мезо-замещенных додецилоксипиридилпорфиринов с *n*-бутилбромидом в кипящем ДМФА получены соответствующие N-кватернизированные порфирины. Полученные соединения охарактеризованы данными ИК и электронной спектроскопии.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Низкая растворимость большинства порфиринов в органических растворителях и водной среде [1] сковывает развитие разносторонних исследований как в области химии порфиринов, так и их практического применения в технике, технологии и медицине.

Ранее нами были получены смешанные органорастворимые поверхностно-активные мезо-додецилоксифенилпирридилпорфирины I—IV [2]. Кватернизация последних дает возможность повысить их поверхностную активность и расширить диапазон растворимости.



Кипячением исходного порфирина I—IV с 20-кратным избытком *n*-бутилбромидом в ДМФА в течение 2—4 ч (хроматографический контроль) выделены соответствующие N-кватернизированные порфирины: монобромид [5-(3'-N-бутилпирридил)-10,15,20-три(4''-додецилоксифенил)]порфина (V); дибромид [5,15-ди(3'-N-бутилпирридил)-10,20-ди(4''-додецилоксифенил)]порфина (VI); дибромид [5,10-ди(3'-N-бутилпирридил)-15,20-ди(4''-додецилоксифенил)]порфина (VII); трибромид [5,10,15-три(3'-N-бутилпирридил)-20-(4''-додецилоксифенил)]порфина (VIII).

Структура полученных соединений подтверждена данными элементного анализа, ИК и электронной абсорбционной спектроскопии. Индивидуальность продуктов доказана тонкослойной хроматографией.

При переходе от соединения V к VIII наблюдаются закономерные изменения ИК спектров, свидетельствующие об уменьшении числа алкоксифенильных заместителей. Уменьшаются относительная интенсивность полос валентных (2800—3000 $см^{-1}$) и деформационных колебаний (1300—1500 $см^{-1}$) углеводородной цепи, полосы, характеристичные для колебаний эфирных связей при 1148 и 1176 $см^{-1}$, полосы неплоских деформационных колебаний γ_{CH} ка-а-замещенного бензоля-

ного кольца при 804 см^{-1} . Одновременно растет относительная интенсивность полосы при 1630 см^{-1} , характерная для колебания кватернизированного пиридинного фрагмента, включающего ν и ν_{CC} . [3], по отношению к родственному ему по форме колебанию бензола этого кольца, проявляющемуся при 1606 см^{-1} (рис. 1). Такое же спектральное проявление кватернизации пиридинного азота наблюдалось ранее у производных 4-пиридилпорфирина [4]. В ИК спектрах всех соединений имеется полоса поглощения валентных колебаний ν_{NH} при 3324 см^{-1} , что является свидетельством отсутствия кватернизации по

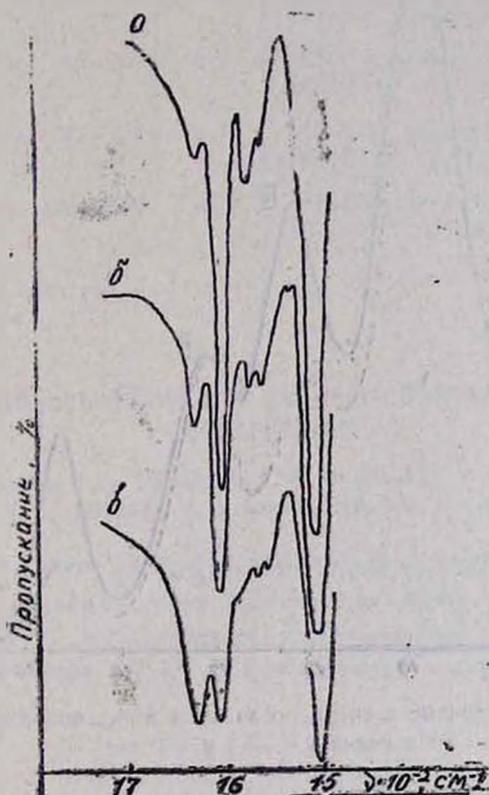


рис. 1. ИК спектры соединений V (а), VII (б) и VIII (в) в области 1600 см^{-1} .

внутренним (пиррольным и пирролениновым) атомам азота. Об этом свидетельствуют также электронные спектры поглощения, типичные для безметалльных порфиринов с интенсивной полосой Soret и четырьмя полосами в видимой области. При переходе от V к VIII в электронных спектрах поглощения наблюдаются закономерные изменения (табл., рис. 2), выражаемые в росте относительной интенсивности полосы II по сравнению с полосой III, что переводит этот тип спектра порфирина в филлотип [5].

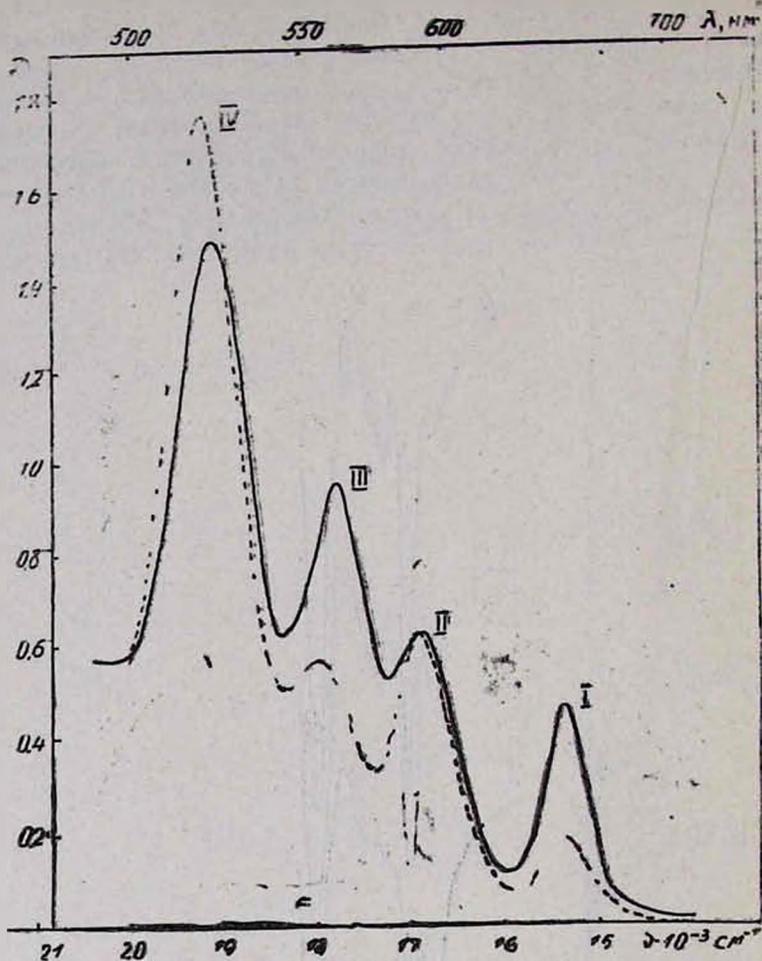


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в вид мой области спектра соединений V (—) и VIII (-----).

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов сняты на спектрофотометре «Specord M-80» в виде таблеток с КВг и суспензии в вазелиновом масле. Электронные спектры поглощения в области 350—800 нм получены на спектрофотометре «Specord M-40». В качестве растворителя использовали смесь хлороформ-метанол (10:1). Температура плавления определена на микроблоке «Voetius». Для ТСХ использовали пластинки с Al_2O_3 (II ст. акт. по Брокману). Основные характеристики синтезированных веществ даны в таблице.

Данные элементного анализа на С, Н, N, Вг соответствуют вычисленным.

N-Кватернизированные пиридилпорфирины (V—VIII). 0,1 г (0,1 ммоль) соединений I—IV растворяют в 10 мл свежеперегнанного ДМФА, добавляют 0,27 г (2 ммоль) *n*-бутилбромид и кипятят в те-

чение 2—4 ч (хроматографический контроль). После охлаждения реакционную смесь фильтруют и упаривают досуха на ротаторном испарителе. Остаток промывают эфиром (3×20 мл), сушат в вакуум-эксикаторе и получают соответственно продукты V—VIII.

Таблица

Характеристика порфиринов V—VIII

Соединение	Брутто-формула	Т. пл., °C	R_f^* (система)	Электронные спектры, λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	Выход, %
V	$C_{23}H_{110}N_5O_3Br$	243—244	0,8	653 (4,8), 594 (6,3), 563 (9,6), 524 (15), 428 (224)**	89,5
VI	$C_{74}H_{91}N_6O_3Br_2$	292—293	0,7	653 (4,5), 595 (6,2), 560 (8,7), 522 (8,4), 431 (231)**	89,5
VII	$C_{74}H_{91}N_6O_3Br_2$	253—254	0,4	651 (3,3), 593 (7,4), 562 (8,6), 524 (17,8), 433 (238)**	89,5
VIII	$C_{68}H_{78}N_7OBr_3$	268—269	0,2	651 (2,0), 593 (6,4), 556 (5,8), 521 (17,7), 431 (221)**	90,8

* Хлороформ метанол, 9:1.

** Полоса Соре

ՆՈՐ N-ԿՎԱՏԵՐՆԻԶԱՑՎԱԾ ՈՉ ՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԵԶՈ-ՏԵՂԱԿԱԿՎԱԾ ՊՈՐՓԻՐԻՆՆԵՐ

Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ, Ռ. Կ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ,
Ռ. Հ. ՀԱԿՈՒՅԱՆ, Հ. Ա. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

Մեզո-տեղակալված դոդեցիլօքսիֆենիլպիրիդիլպորֆիրինների և ն-պոտիլբրոմիդի փոխազդեցությամբ ստացվող դիմեթիլֆորմամիդում ստացվել է համապատասխան N-կվատերնիզացված պորֆիրիններ: Ստացված միացությունները բնութագրվել են իր և էլեկտրոնային սպեկտոսկոպիայի տվյալներով:

NEW N-QUATERNIZED ASYMMETRICALLY MEZO-SUBSTITUTED PORPHYRINS

V. N. MADAKIAN, R. K. KAZARIAN, Sh. M. MANUKIAN, T. S. KURTUKIAN,
R. H. HAKOPIAN, H. A. NIKOGHOSSIAN and M. B. ORDIAN

N-Quaternized porphyrins have been obtained by the reaction of mezo-substituted dodecyloxyphenylpyridylprophyrins with n-butyl bromide in boiling dimethylformamide. The resulting compounds have been characterized by IR and electronic spectroscopy data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аскарков К. А., Березин Б. Д., Быстрицкая Е. В. — Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М., Наука, 1987, с. 201.
2. Мадсյան В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртукян Т. С., Ордян М. Б. — ХГС, 1989, № 1, с. 79.

3. Gill N. S., Natall R. H., Seal'e D. F., Sharp D. W. A. — J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. v. 18. p. 79.
4. Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С., Куртияян Т. С., Бороян Р. Г., Ордян М. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 386.
5. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 380—383 (1991 г.)

УДК 541.61:541.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ 2-АЛЛИЛ-2-КАРБЭТОКСИ-4-БУТАНОЛИДА

Л. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, К. А. НЕРСЕСЯН,
З. Т. КАРАПЕТЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. А. АВETИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XII 1989

Методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа при температуре 373 К изучено термоокисление полихлоропрена (ПХ) в присутствии 2-аллил-2-карбэтокси-4-бутанолида. Показано, что последний улучшает термостабильность каучука.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В литературе отсутствуют данные об ингибирующем действии циклических лактонов в процессах термоокисления каучуков. Имеются лишь данные об участии их в процессах полимеризации [1—2], а также сополимеризации с виниловыми мономерами [3].

В работе [4] установлено, что хлоропреновые каучуки, стабилизированные ненасыщенным лактоном—3-циано-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидом—проявляют высокую термостабильность. Поэтому было интересно изучить термоокисление полихлоропрена в присутствии насыщенного лактона 2-аллил-2-карбэтокси-4-бутанолида (НЛ).

Экспериментальная часть

Синтез НЛ осуществляется взаимодействием аллилмалонового эфира с этиленхлоргидрином в присутствии натрия, в абсолютном эфире [5]. Полихлоропрен марки Наирит П получен методом эмульсионной полимеризации хлоропрена. Средняя молекулярная масса полимера равна $4 \cdot 10^5$. НЛ вводился в латекс после полного завершения процесса полимеризации в количестве 0,5—2,0 м. ч. на 100 м. ч. сухого остатка. Для сравнения использовался нестабилизированный образец ПХ и стабилизированный 2246.

Образцы ПХ для изучения термоокисления методом ИКС изготовлялись в виде пленок и окислялись в шкафу при 373 К.

Измерения проводились на спектрометре «UR-20» в области $3500—700 \text{ см}^{-1}$. За процессом термоокисления ПХ следили по изменению интенсивности полосы поглощения карбонильной группы