### ЛИТЕРАТУРА

- Nagesaki H., Iriki M., Inoue S., Ushizono K. Proc. Japan Acad., 1974, v. 50, № 3, p. 241.
- Pappenheimer J. R., Koski G., Fencl U., Karnovsky M. L., Kruéger J. J. Neurophysiol., 1975, v. 38, № 12, p. 1299.
- 3. Schoenenberger G. A., Maier P. F., Tobler H. J., Monnier M. -- Pliugers. Arch., 1977, v. 369, № 1, p 99.
- Schoenenberger G. A., Monnier M. Pro<sup>+</sup>. Nat Acad. Sci. USA, 1977, v. 74, № 3, p. 1282.
- Mikhaleva I., Sargsyan A., Ba'ashova T., Ivanov V. Chemistry of Peptides and Proteins/Voeller W., Wuisch E., Ouchinntkov J., Ivanov V. - Berlin-New-York, Walter de Gruyter & Co, 1982, v. 1, p. 289.
- 6. Sudakov K. V., Ivanov V. T., Koplik E. V., Vedjaev D. F., Mikhaleva I. I., Sargsyan A. S. - The Pavi, J. Biol. Sci., 1983, v. 18, No 1, p. 1.
- 7. Ашмарин И. П., Доведова Е. Л. ДАН СССР. 1980. т. 255. № 6. с. 1501.
- Кричевская А. А., Бондаренко Т. И., Горошинская И. А., Ходакова А. А., Милалева И. И., Крупенникова Е. Ю. — Нейрохимия. 1986. т. 5. № 4. с. 408.
- Chipens G., Nikiforovich G., Mittulis P. Peptides. Structure and biological function Gross E., Meienhofer J. - Rockford, Pierce Chemical Company, 1979, p. 567.
- Мутульс Ф. К., Мышлякова Н. В., Катаев Б. С., Клуша В Е., Чипекс Г. И. Тезисы V Всесоюзного симпознума по химии и физике белков и пептидов. Бл. ку. 1980, с. 218.
- 1. Hollost M., Kaitar M. Acta : 11m. Hung., 1972, v. 73. № 2, p. 247
- Kopple K. D., Ohnishi M., Go A. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, No 15, p. 4264.
- 13. Hardy P. M., Kenner G. W., Sheppard R. C. Tetrah., 1963, v. 19, No 1, p. 95.
- 14. Beyerman H, C., De Leer E. W. B., Floor J. Recueil, 1973, v. 92, № 4. p. 481,
- 15. Ohno M., Izumiya N. Bull. Chim. Soc. Japan, 1965, v. 38, № 11, p. 1831.
- 16. Fletcher G. A., Jones J. H. Int. J. Pept. Prot. Res., 1972. v. 4, No 3, p. 317.
- 17. Fletcher G. A., Jones J. H. Int. J. Pep. Prot. Res., 1975, v. 7, № 2, p. 91.
- 18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., Мир, 1976.
- 19. Balaban P. M. Acta Neurobiol. Exp. 1979, v. 39, No 2, p. 97.

Уими.ческий журнал Армении, т. 48. № 1-3, стр. 40-45 (1995 г.)

УДК 543.422+547.979733

# СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ В ИК СПЕКТРАХ АКСНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН-. АТОЖЕЛЕЗА (II) С С-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Т. С. КУРТИКЯН, А. В. ГАСПАРЯН, М. Е. АКОПЯН и Г. А. ЖАМКОЧЯН

Армянский институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Поступило 30 111 1995

Получены аксиальные комплексы мезо-тетрафенилпорфиринатожелеза (11) (FeTФП) с карбонильным и изонитрильным лиганлами – FeTФП L<sub>2</sub> (L = CO, CNCH<sub>3</sub>). Проведен анализ их ИК спектров в области структурно-чувствительных полос, обнаруженных в рабете [1]. Показано, что в аксиальных комплексах с С-донорными лигандами имеют место те же спектральные закономерности, что и в комилексах с N., O. и S-донорными лигандами, хотя интервалы частот, в которых располагаются структурно-чувствительные полосы, несколько расширяются. Табл. 1. библ. ссылок 8.

Работы в области химии и биологии гемопротеннов часто моделируются исследованиями на синтетических ферропорфиринах, среди которых особое место вследствие высоких выходов при синтезе занимают комплексы железа с тетрафенилпорфирином [2]. Многообразие состоянни железопорфиринов, проявляемое различиями в окислительном и спиногом состоянии нопа железа в комплексах с различным числом И природой координированных аксиальных лигандов, явилось причиной ноиска удобных спектральных критериев их отождествления. Для колебательной спектроскопин исключительно информативными при этом оказались Раман спектры, в которых был обнаружен ряд структурночувствительных полос, одни из которых могли служить «маркерами» окислительного, другие-спиниового состояния железа в комплексах [3].

Достижения ИК опектроскопии в этой области скромнее и ограничиваются работой [1]. На основании анализа ИК спектров большого числа акснальных комплексов FeTФП с N-, О- и S-донорными лигандами авторам удалось выявить три полосы колебаний макроцикла, частоты которых проявили закономерные изменения в зависимости от окислительного и спинового состояния железа. Следуя нумерации авторов, полоса I в области 1350-1330 см-1 и полоса III в области 469-432 сле оказались чувствительными к спиновому состоянию железа, тогда как полоса II в области 806-790 см-1 чувствительна к окислительному состоянию железа и проявляет также слабую зависимость от спинового состояния в Fe(II) комплексах.

В цитированной работе отсутствовали данные по аксиальным комллексам FeTФП с такими биологически важными С-донорами, какими являются карбонильный и изоцианнаный лиганды, обладающие также зыраженными л\*-акцепторными свойствами. Представлялось поэтому интересным получение соответствующих аксиальных комплексов ГеТФИ и анализ их ИК спектров для ответа на вопрос, имеют ли место обнаруженные в работе [1] закономерности в данном случае.

ГеТФП весьма чувствителен к кислороду и на воздухе быстро окисляется с образованием и-оксо димера. Поэтому его получение и дальнейшая координация с СО и СNCH<sub>3</sub> осуществлялись через стабильный гоорлинационьо-насыщенный комплекс ГеТФП (Пиперидин)2. Последний синтезировали согласно [4] и очищали пропусканием через колонку с окисью алюминия II степени активности (по Брокману), используя в качестве элюента хлороформ. Электронные и ИК спектры получениего таким образом FeTФП. (Пип)2 соответствовали приведенным в онтературе [1,4]. Затем комплекс номещали в ячейку Кнулсена внутри оптического криостата и нагревался до 440К в высоком вакууме (5-10-3Па) в течение нескольких часов до полного отщепления дополинтельного лиганда, что контролировалось показаниями иониза-

1 1 1

41

ционной лампы, расположенной на выходе криостата. Далее, не прерывая вакуума, температура ячейки повышалась до 480К и становилась возможной сублимация FeTФП на охлаждаемую жидким азотом подложку из KBr с дальнейшим измерением ИК спектра [5].

Для получения аксиальных комплексов с С-донорными лигандами были поставлены эксперименты двух типов. В первом из них (изонитрильный комплекс) одновременно с конденсацией FeTФП через вентиль тонкой регулировки и инжектор на подложку осаждался большой избыток CNCH<sub>3</sub>, так что FeTФП изолировался в матрице самого реагента. Откачка избытка CNCH<sub>3</sub> при повышенных температурах приводила к образцу с интенсивной полосой поглощения v (N=C) изонитрила при 2171 см<sup>-1</sup> в комплексе FeTФП · (CNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[6]. Реакция проходила польо, о чем свидетельствовало отсутствие в спектре полосы FeTФII при 802 см<sup>-1</sup>.

Во втором типе экспериментов (карбонильный лиганд) координируемый лиганд запускался на свежесублимированный слой ГеТФП. В условиях динамического вакуума конденсация СО на подложку, охлаждаемую жидким азотом, не представляется возможной. Тем не менее экслерименты показывают, что, если проводить соконденсацию FeTФП с СО, часть СО захватывается и координируется молекулами FeTФП, о чем свидетельствует появление в спектре полос при 2032 и 1964 см-1 ди- и монокарбонильного комплексов FeTФП [7]. Тот же результат и с большей эффективностью получается, однако, если СО запускается па свежесублимированный слой ГеТФП. Низкотемпературный сублимат FeTФП, по-видимому, обладает достаточной микропористостью и в тонких слоях (до 5 мк) нет особых препятствий для диффузни малых молекул, подобных СО, в объем слоя с последующей координацией. Такая же картина ранее паблюдалась при координации низкотемпературього сублимата СоТФП с О2 [8] При температуре жидкого азота и давлениях СО в криостате порядка 104 Па сублимированный слой состоит в основном из FeTФП. (СО)2. В отличие от изонитрильного [6] дикарбонильный комплекс устойчив лишь при низких температурах. Повышение температуры подложки до комнатной приводит к отщеплению одной молекулы СО с образованием пятикоординированного монокарбонильного комплекса ГеТФП СО, откачка которого высоким вакуумом приводит к постепенному отщеплению и второй молекулы СО.

Анализ ИК спектров аксиальных комплексов FeTФП с С-донорны ми лигандами показал, что и в этом случае структурно-чувствительны полосы 1—III, отмеченные в работе [1] для комплексов FeTФП с N-, О- и S-донорными лигандами. В таблице суммированы значения частот этих полос в шестикоординированных комплексах с С-донорными лигандами.

Данные по ЯМР спектрам FeTФII · (CO)<sub>2</sub>, полученные в толуольном стекле, указывали на днамагнитность этого комплекса [7]. В свою очередь, о низкоспиновом состоянии Fe(II) в изонитрильном комплек-

42

се ГеТФП. (СNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> говорнли данные Раман спектров [6]. Значения частет полос I—III в отмеченных комплексах в основном попадают в тот же интервал частот, что и в шестикоординированных низкоспиноык комплексах FeTФП с азотистыми основаниями. В таблице в качестве примера приведены частоты дипиридинового комплекса FeTФII (Пи)<sub>2</sub>. Тем не менее, интервалы частот при включении в общую схему С-донорных лигандов несколько расширяются. Так, спинчувствительная полоса I, представляющая собой преимущественно валентные колебания С<sub>в</sub> – С<sub>т</sub> связей порфиринового макроцикла (С<sub>а</sub> имррольный а углерод, С<sub>т</sub> — мостиковый атом углерода) [1], располагалась при I349—1343 см<sup>-1</sup> для низкоспиновых и при I341—1333 см<sup>-1</sup> для зысокоспиновых комплексов Значение • (С<sub>в</sub> – С<sub>т</sub>) в комплексе FeTФП. (СО)<sub>2</sub> расширяет этот интервал до I353—1343 см<sup>-1</sup>.

Таблица

L	Коорд. число	Спин. с ст.	Полоса І	Полоса II	Пото, а III	Ссылка
со	6	н.	13.2	795	453	наст. раб.
CNCH,	6	н.	1348	791	454	наст. раб,
Пиридин	6	Н.	1349	793	456	[1]
2-Метнлимндазол	5	₿.	1337	800	433	[1]

Частоты структурно-чувствительных полос в ИК спектрах комплексов Fe (II)ТФП-L,

Полоса II, отнесенная на основании ориентационных ИК измерений к неплоским деформационным колебаниям порфиринового макроцикла [8], в основном проявляет зависимость от окислительного состояния иона железа в комплексе. Как отмечалось выше, в Fe(II)-комплексах она проявляет также слабую зависимость от спинового состояния:  $800-795 \ cm^{-1}$  для высокоспиновых и  $793-790 \ cm^{-1}$  для низкоспиновых комплексов. Частота этой полосы в FeTФП·(CO)<sub>2</sub> равна 795  $cm^{-1}$  и также расширяет интервал соответствующих частот до 795--790  $cm^{-1}$ . Значения же частот полос I и II в изонитрильном комплексе FeTФП·(CNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> попадают в интервал частот, приводимых в [1] для инзкоспиновых Fe(II) комплексов.

Полоса III, относимая к низкоэнергетическим деформационным колебаниям порфиринового скелета [1], проявляла особенно сильную чувствительность к спиновому состоянию железа как в Fe(II), так и в Fe(III) комплексах и располагалась при 469—461 см<sup>-1</sup> для низкоспиновых и при 435—432 см<sup>-1</sup> для высокоспиновых компексов. В дикарбонилі ном и диизонитрильном комплексах FeTФП она располагается при 458 и 454 см<sup>-1</sup>, опять-таки несколько расширяя соответствующий иптервал частот для низкоспиновых комплексов до 469—454 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, хотя общие закономерности, обнаруженные в работе [1], имеют место и в случае комплексов FeTФП с С-донорными

at the set the state of the

43

лига ідами, отмеченные интервалы частот несколько расширяются. Обращает при этом внимание тот факт, что за расширение характерных интервалов частот в основном ответственен дикарбонильный комплекс FcTФП (CO)<sub>2</sub>, что связано, на наш взгляд, с исключительно сильными  $\pi^*$ -акцепторными свойствами карбонильного лиганда. Действительно, в низкоспиновых порфиринах Fe(II) за перекрывание с полностью заполненными  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  орбиталями железа вступают в конкуренцию как  $\pi^*$ -орбитали порфирина, так и  $\pi$  орбитали аксиального, в данном случае карбонильного, лиганда. Чем больше перенос электронной плотности  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  орбиталей Fe(II) на  $\pi$ -орбитали дополнительного лиганда, тем меньше его перенос на разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали порфирина Последнее должно приводить к усилению связей С — С<sub>m</sub> порфирина и к росту частоты соответствующего колебания, что и наблюдается на опыте.

## ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԶԳԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆ ՑՈՒՑԱԲԵՐՈՂ ԻԿ ՇԵՐՏԵՐԸ C-ԴՈՆՈՐԱՅԻՆ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՄԵՋՈ–ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈԵՐԿԱԹԻ (11) ԱՔՍԻԱԼ ԿՈՄՊԵՔՍՆԵՐՈՒՄ

s. u. чарерънзиъ, u. q. чинчиезиъ, u. ъ. гинарзиъ и ч. г. лишчарзиъ

## STRUCTURE SENSITIVE BANDS IN THE IR SPECTRA OF MESO-TETRAPHENYLPORPHYRINATORON (II) AXIAL COMPLEXES WITH C-DONOR LIGANDS

## T. S. KURTIKYAN, A. V. GASPARYAN, M. E. HAKOPYAN and G. H. ZHAMKOCHYAN

The behaviour of structure sensitive bands in IR spectra of FeTPP L<sub>2</sub> (FeTPP-meso-tetraphenylporphyrinatoiron (II), L = CO,  $CNCH_s$  complexes is identical to that of complexes with N, O and S-donors (I). Some expansion of frequency intervals, however, is taken place.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Oshlo H., Ama T., Watanabe T., Kine & J., Nakawolo K. Spectrochim, Acta. 1984, v. 40A, № 9, p. 863.
- 2. Rousseau K., Dolpin D Tetrah. Lett., 1974, v. 49, p. 4251.

- з Кэрри II. -- Примет ние спектноскоппи КР и РКР в биохимии. М., 1985. с. 119.
- Epstein L. M., Straub D. K., Maricondl C. Inorg. Chem., 1967, v. 6, No 66, p. 172c.
- Nakamoto K., Watanabe T., Ann T., Urban M. W. J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, 36 13, p. 3745.
- 6. Куртикян Т. С., Марзиросла Г. Г. Гаспарти А. В., Аколян М. Е., Жамкочян Г. А. — ЖПС, 1990, т. 53, № 1, с. 67.
- 7 Wayland B. B., Mehne L. I., Swarts J. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 8, p. 2373.
- Картикан Т. С., Манински Г. Г., Грепарян А. В., Жамкочян Г. А. ЖПС, 1993. т. 59. № 5-6, с. 452.

2 станистой жутная Армении, г. 18. М 1-3, стр. 45-52 (1995 г.)

УДК 547.831

## 5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНЫ

#### В. В ДАЛАЕВА, С. Г. ПИЛОСЯН, А. С. НОРАВЯН и В. Н. МАДАКЯН

Институт тонкой органической химин им. А. Л. Миджояна НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 4 VI 1991

В обзоре рассмотрены методы синтеза и химические свойства замещенных 5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолинов.

Библ. ссылок 45.

Функционально замещенные 5,6,7,8-тетрагидрохинолины стали объектом систематических исследований химиков-синтетиков сравнительно недавно (основное количество публиканий появилось за последние 30-35 лет). Интерес к ним обусловлен тем, что основным гетероциклическим фрагментом в их структуре является азотсодержащий гетероцикл пыридин, среди производных которого известны никотиновая кислота и инкотинамид, являющиеся споифическими противопеллагрическими средствами, пиридоксин (витамии В6), применяющийся при различных заболеваниях, изониазид и фтивазид-известные противотуберкулсзные препараты и многие др. [1, 2]. С другой стороны, одним из перспективных направлений в химии гстероциклов в настоящее вре-Мя является создание новых конденсированных гетеросистем на основе лоступных исходных веществ, а информация о биологической активности конденсированных пиридинов свидетельствует о целесообразности и актупльности пон ка лекарственных средств среди их производных [3 - 10].

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщения уже имеющихся данных по методам синтеза и превращениям функционально замещенных 5,6,7,8-тетрагидрохинолинов с целью облегчения дальнейших последований в этой важной области.

R manual to