

Т. А. МЕЛЕНТЬЕВА, Н. С. ГЕНОХОВА, В. М. БЕРЕЗОВСКИЙ
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ Ni-КОМПЛЕКСОВ
ТЕТРАДЕГИДРОКОРРИНОВ

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ И ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 5 V 1971)

Металлические комплексы макроциклических тетрапиррольных систем, таких как порфирины и коррины, играют важную роль в жизнедеятельности организмов. Металлические комплексы тетрадегидрокорринов по своему строению близки как порфиринам, так и корринам; от первых они отличаются наличием прямой связи между двумя пиррольными кольцами, а от вторых большей степенью ненасыщенности.

Изучение различия реакционной способности этих трех структурно близких макроциклов имеет важное значение.

Для выяснения реакционной способности мезо-положений тетрадегидрокорринового макроцикла мы провели хлорметилирование и оксиметилирование Ni-комплекса 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилтетрадегидрокоррина (I). Хлорметилирование соединения I было осуществлено при его взаимодействии с параформом и концентрированной соляной кислотой и привело к образованию Ni-комплекса 5-хлорметилдекаметилтетрадегидрокоррина (II).

Атом хлора в 5-хлорметильном производном II обладает значительной подвижностью, он проявляет типичные свойства хлора бензильных производных. При нагревании Ni-комплекса II с водным спиртом образуется Ni-комплекс 5-оксиметилдекаметилтетрадегидрокоррина (III). Оксиметильное производное III было получено также при взаимодействии Ni-комплекса I с параформом при 50°. При проведении оксиметилирования при комнатной температуре основным продуктом реакции оказался Ni-комплекс 10-оксиметилдекаметилтетрадегидро-

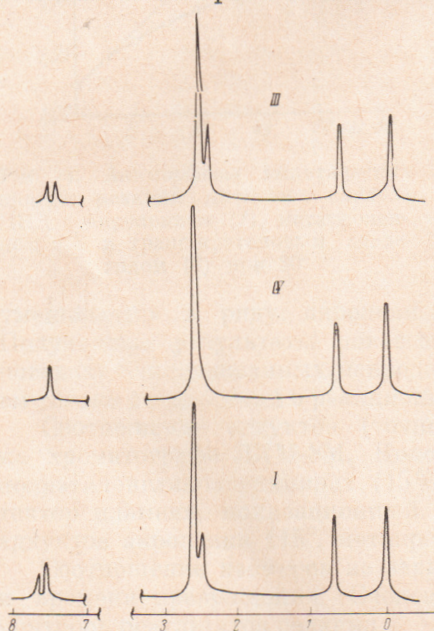


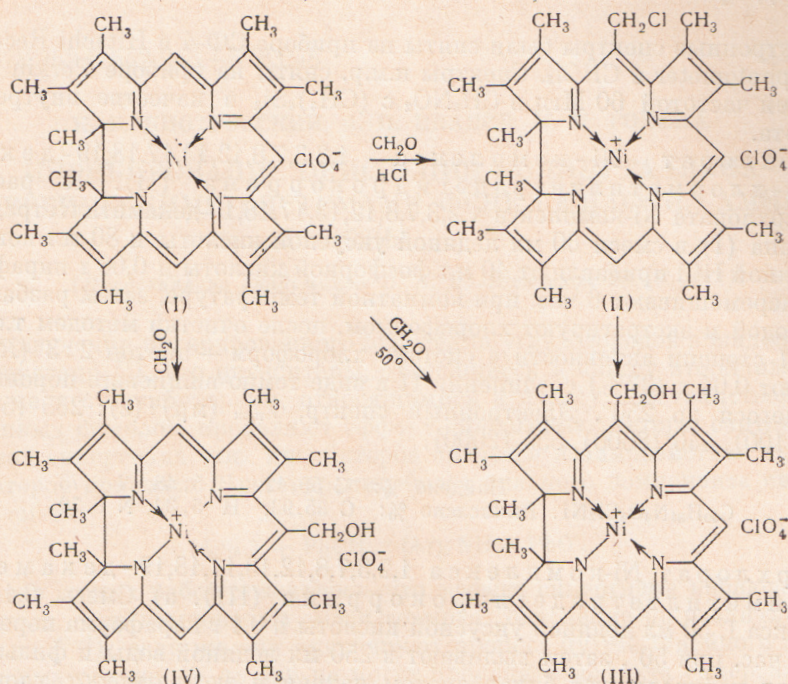
Рис. 1. Спектры п.м.р. Ni-комплексов декаметил- (I), 5-оксиметилдекаметил- (III) и 10-оксиметилдекаметилтетрадегидрокоррина (IV) в нитрометане

чено также при взаимодействии Ni-комплекса I с параформом при 50°. При проведении оксиметилирования при комнатной температуре основным продуктом реакции оказался Ni-комплекс 10-оксиметилдекаметилтетрадегидро-

Таблица 1

Соединение	Химические сдвиги протонов (м.д.)			
	I	II	III	IV
СН-мезо	7,63; 7,71	7,54; 7,58	7,48; 7,56	7,58
СН ₂ -ангулярные	0,70	0,71	0,72	0,70
СН ₂ -	2,53; 2,62	2,31; 2,55	2,32; 2,55	2,56

коррина (IV). Это соединение неустойчиво при нагревании; по-видимому, поэтому оно отсутствует при проведении оксиметилирования при 50°.



Строение Ni-комплексов II—IV было установлено методом п.м.р. спектроскопии. Введение в мезо-положение тетрадегидрокорринового макроцикла заместителя CH₂X (X = OH, Cl) вызывает небольшой сдвиг сигналов протонов β-CH₃-групп и мезо-протонов в сторону сильного поля. Спектры п.м.р. Ni-комплексов 5-замещенных тетрадегидрокорринов II и III очень близки между собой (табл. 1, рис. 1). Они содержат сигнал CH₃-ангулярных групп, два сигнала β-CH₃-групп, которые соответствуют двум и шести CH₃-группам, и два сигнала мезо-протонов; сигнал CH₂-группы находится в области сигналов протонов нитрометана. Такой вид спектра п.м.р. согласуется со структурой 5-замещенных тетрадегидрокорринов, у которых β-CH₃-группы и мезо-протоны неэквивалентны. Иной вид имеет спектр п.м.р. Ni-комплекса 10-оксиметилдекаметилтетрадегидрокоррина (IV), у которого, вследствие большей симметрии, мезо-протоны остаются равноценными и проявляются в виде синглета, CH₃-группы также дают один сигнал.

Таким образом, рассмотрение спектров п.м.р. 5- и 10-оксиметилпроизводных (III и IV) позволяет различить эти изомеры. Относительно простой вид п.м.р. спектров Ni-комплексов (II—IV) свидетельствует, что введение CH₂X-группы в мезо-положения макроцикла не вызывает стерических затруднений, или вызывает их в незначительной степени, так что они не оказывают существенного влияния на спектры п.м.р.

Электронные спектры поглощения Ni-комплексов II—IV содержат все характерные полосы поглощения Ni-комплексов тетрадегидрокорринов (1). Введение оксиметильной и хлорметильной групп в мезо-положения тетрадегидрокорринового макроцикла, как и следовало ожидать, не оказывает существенного влияния на положение максимумов поглощения. Некоторые различия в спектрах производных I—IV наблюдаются в у.-ф. области. Введение хлорметильного заместителя в положение 5-декаметилтетрадегидрокоррина вызывает гипсохромный сдвиг полосы поглощения с 276 до 265 мμ. Основные различия в спектрах соединений I—IV заключаются в изменении интенсивностей полос поглощения в у.-ф. области.

Таким образом, Ni-комплексы тетрадегидрокоририна легко вступают в реакции хлорметилирования и оксиметилирования, которые, как и нитрование⁽²⁾, протекают в мезо-положения тетрадегидрокориринового макроцикла.

Электронные спектры были сняты на приборе СФ-4 и Hitachi Recording Spectrophotometer в CHCl_3 . Спектры п.м.р. сняты на приборе Perkin Elmer с рабочей частотой 60 МГц в CH_3NO_2 с $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ в качестве внутреннего стандарта.

Перхлорат Ni-комплекса 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметил-5-хлорметилтетрадегидрокоририна (II). К раствору 0,1 г перхлората Ni-комплекса 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилтетрадегидрокоририна (I) в смеси 60 мл ледяной уксусной кислоты и 80 мл концентрированной HCl прибавляют 40 мл фосфорной кислоты и 0,06 г параформа. Смесь перемешивают 6 час. при комнатной температуре, затем разбавляют вдвое водой и экстрагируют хлороформом, после очистки методом т.с.х. на Al_2O_3 . II степени активности в системе хлороформ — ацетон 2 : 3 (R_f 0,10) получают 0,04 г (37%) соединения II в виде темно-вишневого порошка, не плавящегося до 250°. Электронный спектр, λ_{max} (мμ) (ε): 265 (59100), 350 (43100), 440 (8000), 555 (2000).

Найдено %: С 55,42; Н 5,48; N 8,73
 $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ni}$. Вычислено %: С 55,93; Н 5,32; N 8,70

Перхлорат Ni-комплекса 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметил-5-оксиметилтетрадегидрокоририна (III). а) Смесь 0,1 г Ni-комплекса I, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 0,1 г параформа перемешивают 6 час. при 50°, затем выливают в 250 мл ледяной воды и фильтруют, фильтрат нейтрализуют бикарбонатом натрия и экстрагируют хлороформом, после обычной очистки получают 0,024 г соединения III, не плавящегося до 250°, R_f 0,2. Электронный спектр, λ_{max} (мμ) (ε): 270 (43600), 350 (40300), 555 (19850).

Найдено %: С 57,16; Н 6,07; N 8,73
 $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_5\text{ClNi}$. Вычислено %: С 57,58; Н 5,64; N 8,95

б) Раствор 0,01 г Ni-комплекса II в 10 мл спирта кипятят 2 часа, спирт отгоняют, остаток очищают на Al_2O_3 , выделяют соединение III, R_f 0,20. Электронный спектр, λ_{max} (в мμ) (ε): 272 (42800), 350 (42250), 555 (19950).

Перхлорат Ni-комплекса 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметил-10-оксиметилтетрадегидрокоририна (IV). Смесь 0,1 г Ni-комплекса I, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 0,1 г параформа перемешивают 5 час. при комнатной температуре, после обычной очистки выделяют 0,028 г соединения IV, R_f 0,10. Электронный спектр, λ_{max} (мμ) (ε): 265 (52300), 350 (42900), 440 (7920), 560 (20200).

Найдено %: С 57,31; Н 5,62; N 8,99; Cl 5,25
 $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_5\text{ClNi}$. Вычислено %: С 57,58; Н 5,64; N 8,95; Cl 5,66

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт
Москва

Поступило
27 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. А. Мелентьева, Н. Д. Пекель, В. М. Березовский, ЖОХ, 40, 165 (1970). ² Т. А. Мелентьева, Н. Д. Пекель и др., ДАН, 194, 591 (1970).