

Модификация метилфеофорбида *a* путем реакции перэтерификации

Н. В. Лопухова¹, Л. А. Тулаева¹, Д. В. Белых²

¹Сыктывкарский Государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия, e-mail: lopuhova2809@mail.ru, tulaeva65@mail.ru

²Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, e-mail: belykh-dv@mail.ru

Производные хлорофилла являются перспективными исходными соединениями для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ. Некоторые вещества, полученные из хлорофилла *a*, уже активно используются как эффективные диагностические и противоопухолевые препараты в фотодинамической терапии и медицине. Метилфеофорбид *a* представляет собой удобное исходное соединение для последующих превращений и отработки методов модификации менее доступных фитохлоринов.

В литературе [1] приведена реакция перэтерификации сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* различными спиртами (рис.), которая хорошо идет при кипячении в толуоле, в присутствии 4-*N,N*-диметиламинопиридина и катализатора 2-хлорпиридин иодида (ДМАР и СМПИ).

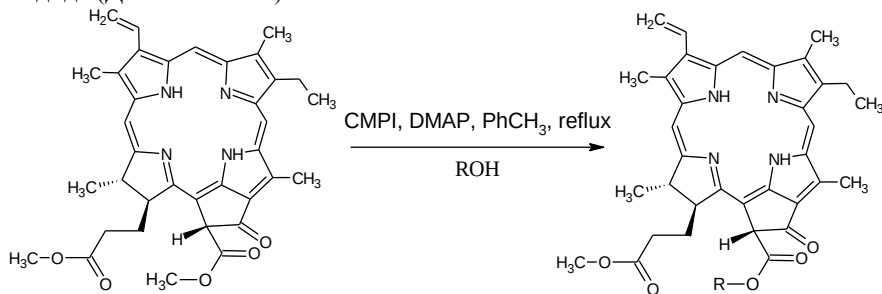


Рис. Схема перэтерификации сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* спиртами

Синтез 13(2)-эфиров метилфеофорбида *a* проводили в аналогичных условиях в присутствии каталитического количества молекулярного иода и в его отсутствие [2]. Установлено, что перэтерификация сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* происходит хемоселективно, сложноэфирная группа заместителя в положении 17 перэтерификации не подвергается.

Анализируя результаты реакции переэтерификации сложноэфирной группы экзоцикламетилфеофорбида *a* спиртами в разных условиях, можно сделать вывод, что переэтерификация без молекулярного иода хорошо протекает при относительно большом избытке спиртов (выходы на уровне 30 %), но спирты с большой молекулярной массой и длинным углеводородным радикалом плохо отмываются в процессе очистки 13(2)-эфиров, что искажает препаративные выходы. Следовательно, при синтезе 13(2)-эфиров с доступными спиртами, которые могут быть добавлены в избытке в реакционную смесь и хорошо отмыты при очистке, по-видимому, использовать «активацию» реагентом Мукайма нет необходимости.

Список литературы

1. S. Shinoda, A. Osuka. Tetrahedron Letters (1996) 37(28) : 4945.
2. I. O. Balashova, V. E. Pushkarev, V. I. Shestov [et al.]. Macroheterocycles (2015) 8(3) : 233.
3. S. Shinoda, H. Tsukube, Y. Nishimura [et. al.]. Tetrahedron (1997) 53(40) : 13657.

Дисперсионная и осадительная окислительная полимеризация азотсодержащих ароматических соединений

Я. О. Межуев, Ю. В. Коршак, М. И. Штильман, С. Э. Похил, И. В. Плющий
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия, e-mail: valsorja@mail.ru

В настоящее время нет окончательной ясности в вопросе о механизме и кинетических закономерностях окислительной полимеризации ароматических аминов и пирролов, что представляет самостоятельную проблему химии высокомолекулярных соединений и теории окислительно-восстановительных процессов в целом. Дискуссионным также остается вопрос о природе активных центров окислительной полимеризации, причем в литературе имеются упоминания о радикальном [1], катионном [2] и катион-радикальном [3] механизмах. Хотя рассматриваемые механизмы способны объяснить формирование полимерной цепи в условиях окислительной полимеризации азотсодержащих ароматических мономеров и в ряде случаев позволяют правильно оценить их относительную активность в этом процессе, до настоящего времени отсутствует непротиворечивое объяснение эффекта автокатализа. Также весьма противоречивы объяснения кинетической роли новой фазы, которую формирует образующийся полимер. Хотя кинетические закономерности большинства процессов окислительной