

Jerzy Peszke

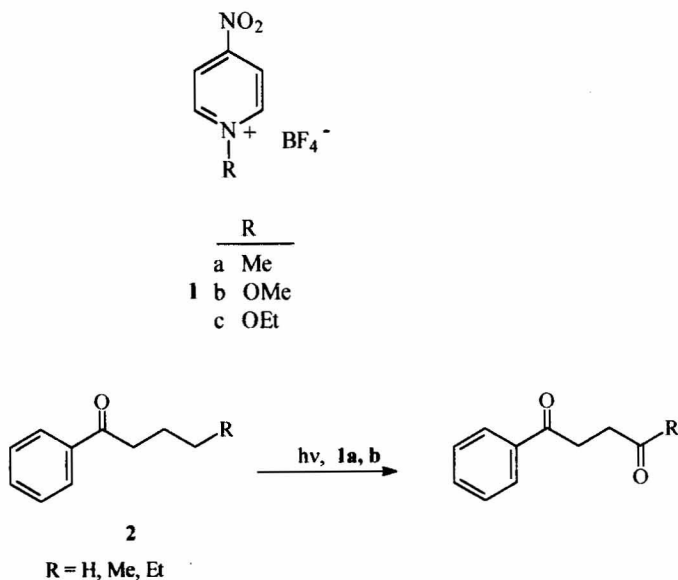
Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Częstochowa

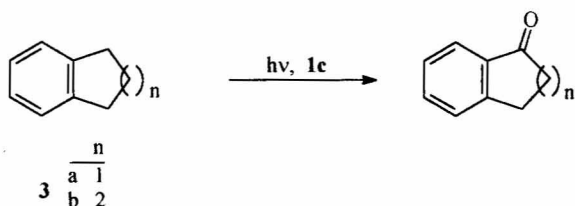
ZASTOSOWANIE CZWARTORZĘDOWYCH SOLI ZWIĄZKÓW AZAAROMATYCZNYCH

Streszczenie: Omówiono wybrane czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych przedstawiając możliwości ich zastosowań jako barwników, katalizatorów i układów o nieliniowych właściwościach optycznych. Podano również przykłady czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych wykazujących aktywność biologiczną.

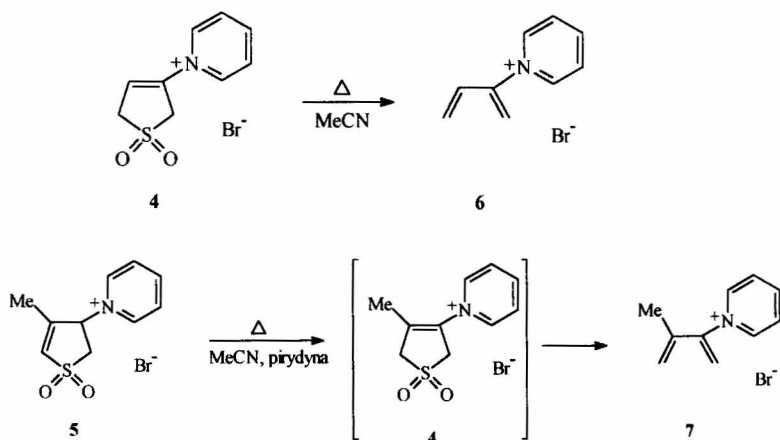
Czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych stanowią przedmiot wielu publikacji z uwagi na swoje interesujące właściwości fizykochemiczne i chemiczne ¹⁻⁴ oraz liczne możliwości zastosowań ⁵⁻⁷.

Badając czwartorzędowe sole pirydyniowe zauważono, że związki **1a-c** mogą stanowić utleniacze w fotochemicznych reakcjach ⁸. Np. **1a,b** służą jako utleniacze ketonów **2**, a **1c** jako utleniacz indanu **3a** i tetraliny **3b**.

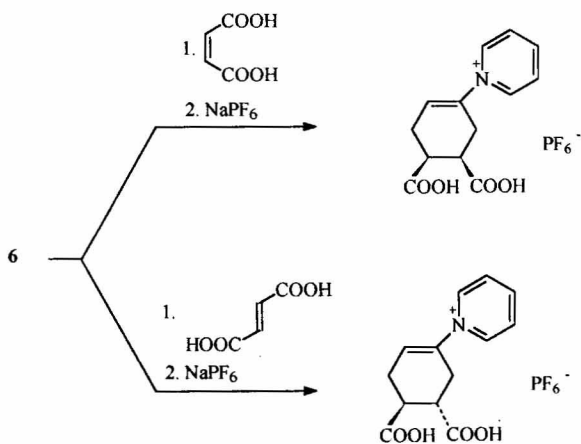




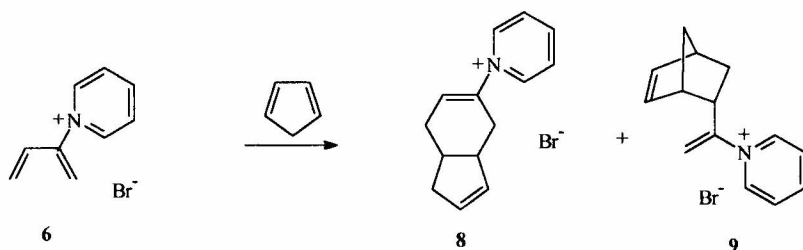
Czwartorzędowe sole **4** i **5** są użyteczne jako trwałe prekursory kationowych dienów **6** i **7**.



Związki **6** i **7** stanowią aktywne dieny w reakcjach Dielsa-Aldera z wieloma dienofilami o niedoborze elektronów. Interesujące jest, że niektóre reakcje Dielsa-Aldera związku **6**, np. poniższe, przebiegają w środowisku wodnym:

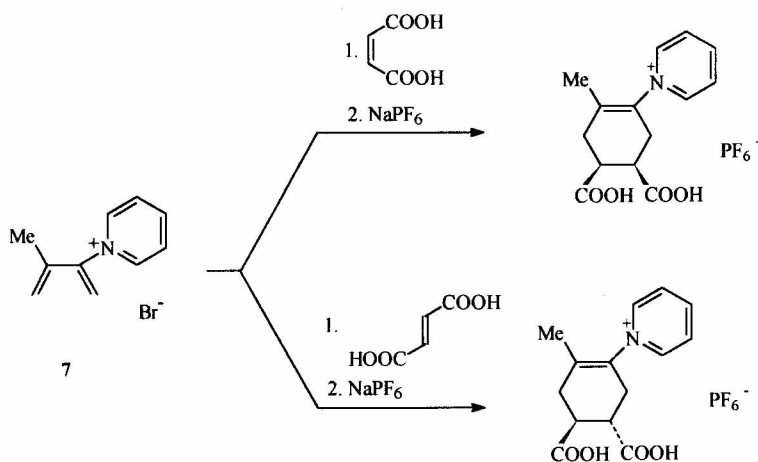


Zaobserwowano, że **6** może również pełnić rolę dienofila, np. w wyniku jego reakcji z cyklopentadienem powstają cykloaddukty **8** (**6** stanowi dien) i **9** (**6** stanowi dienofil).

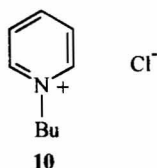


Związek **7**, homolog **6** jest również aktywnym dienem w reakcji cykloaddycji z dienofilami o niedoborze elektronów. Jednak, w porównaniu z **6** potrzebna jest tu wyższa temperatura reakcji, a więc aktywność **7** jako dienu jest niższa niż w przypadku **6**. Natomiast **7** w przeciwieństwie do związku **6** nie jest dienofilem - ani nie dimeryzuje, ani nie reaguje z dienami.

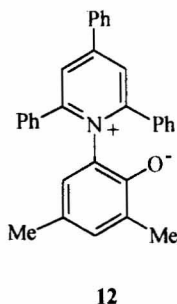
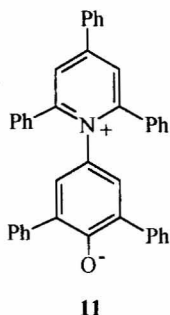
Związek **7** ulega w środowisku wodnym reakcji z kwasem maleinowym i fumarowym.



Sole czwartorzędowe związków azaaromatycznych wchodzą w skład katalizatorów reakcji Dielsa-Aldera, np. $\text{AlCl}_3 \cdot \mathbf{10}$, przebiegających w temperaturze pokojowej¹⁰.

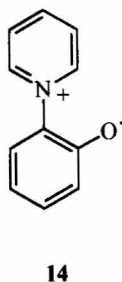
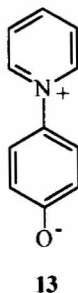


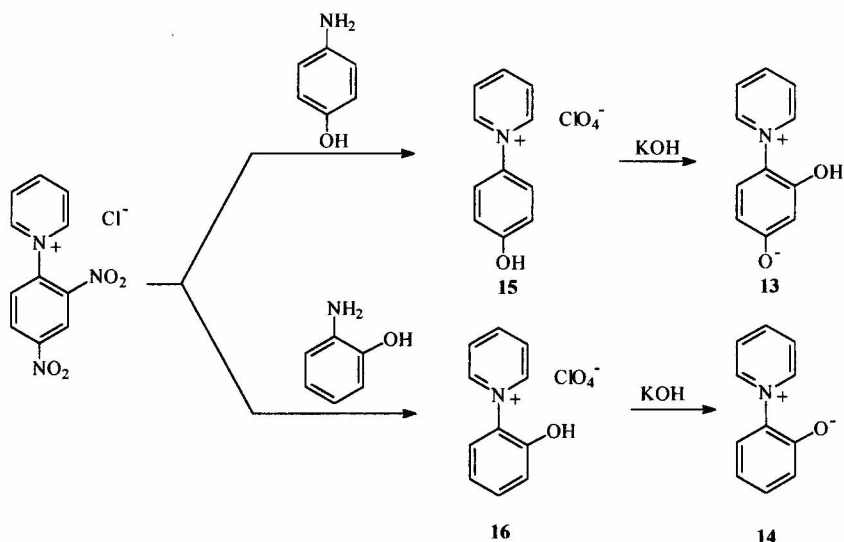
Jon obojnaczy **11** z uwagi na właściwości fotochromowe stanowi podstawę skali polarności rozpuszczalników^{11,12}; jego analogiem jest **12**¹³.



Absorpcja tych układów w widzialnym zakresie, w wysokim stopniu zależna od rodzaju rozpuszczalnika, pochodzi z przeniesienia ładunku z elektronodonorowego pierścienia fenoksylogo do elektronoakceptorowego układu pirydyniowego. Wprowadzenie arylowych podstawników do układu donorowego lub akceptorowego powoduje czerwone przesunięcie pasma CT.

W badaniach solwatochromowych właściwości **11** i **12** przeprowadzono syntezę ich modelowych układów, tj. jonów obojnaczych **13** i **14** z chlorku 2,4-dinitrofenylopyrydyniowego i aminofenoli, następnie poddając utworzone sole **15** i **16** działaniu wodorotlenku potasu¹⁴.

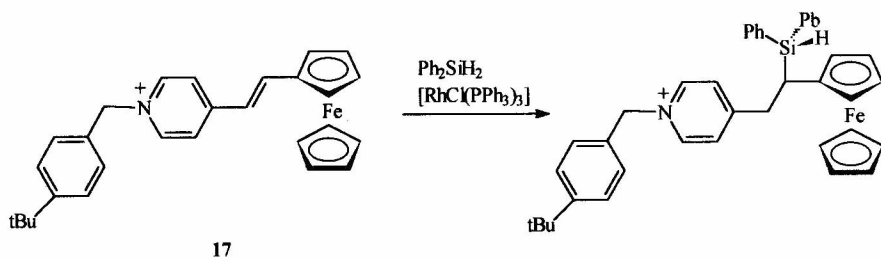




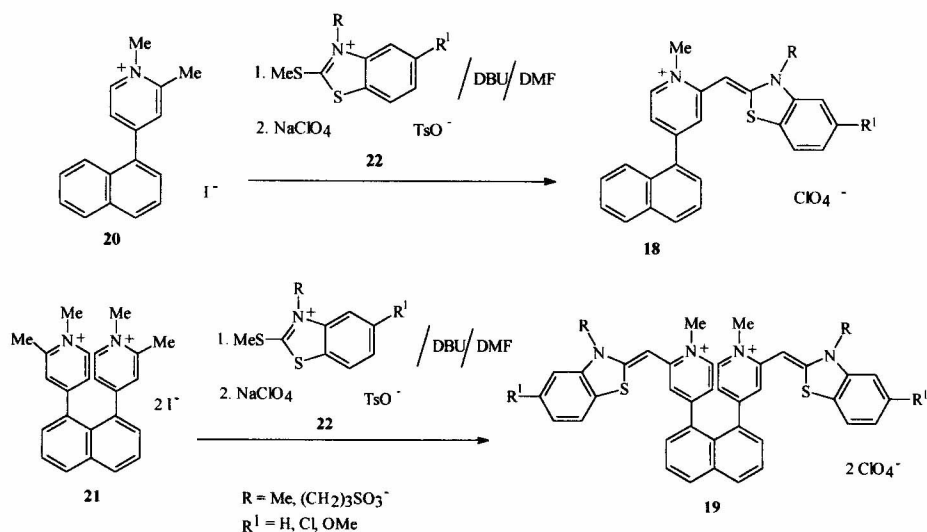
Określono wielkości przesunięć solwatochromowych jonów obojnych **13** i **14** w serii 12 rozpuszczalników i porównano dane z wynikami obliczeń metodami AM1 i *ab initio* HF/G-311G i B3LYP/6-311G uzyskując prawidłowe korelacje ¹⁴.

W badaniu procesów katalitycznych zauważono, że można wykorzystać reaktywny barwnik **17** do określenia aktywności hydrosililowania ¹⁵. Barwnik **17** zawiera elektronodonorowy ferrocen i elektronoakceptorowy układ pirydyniowy połączone wiązaniem podwójnym ¹⁶.

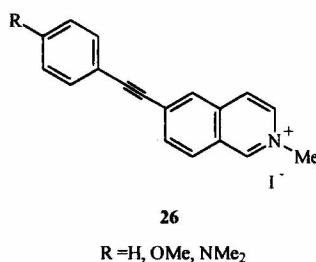
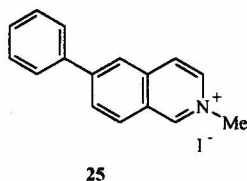
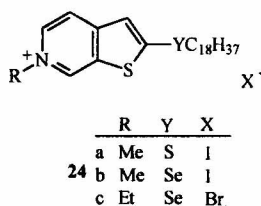
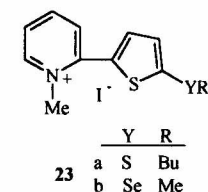
Jeżeli wiązanie podwójne zostaje wysycane podczas katalitycznej reakcji, np. podczas hydrosililowania wobec $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ jako katalizatora, wówczas nie występuje przeniesienie ładunku między donorem i akceptorem elektronów, co powoduje osłabienie barwy barwnika ¹⁵. Podobne postępowanie można zastosować również do innych katalitycznych reakcji ¹⁷.



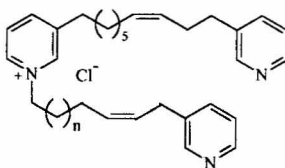
Do barwników cyjaninowych należą monocyaniny **18** i biscyaniny **19**, otrzymywane w wyniku reakcji czwartorzędowych soli **20** i **21** z tosyłanem benzotiazolowym **22** ¹⁸.



Sole czwartorzędowe o nieliniowych właściwościach optycznych są przedmiotem wielu publikacji¹⁹⁻²¹, np. właściwości takie wykazują związki 23 - 26²².



Układ czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych spotyka się w wielu alkaloidach²³⁻²⁶, np. w nifatoksynach A i B, 27a,b²⁷.

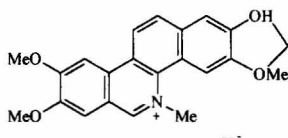


27 $\frac{n}{a \quad 5 \quad \text{nifatoksyna A}}$
 $\frac{n}{b \quad 6 \quad \text{nifatoksyna B}}$

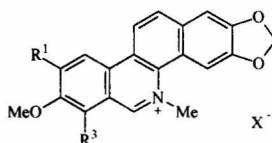
Przeprowadzono pierwszą całkowitą syntezę nifatoksyny B, tj związku

27b.

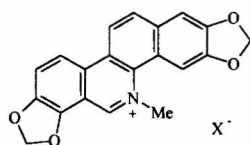
W poszukiwaniu środków o działaniu przeciwnowotworowym stwierdzono, że alkaloidy o układzie benzo[c]fenantrydyniowym **28-30** wykazują taką aktywność²⁸⁻³⁰.



28
fagaronina

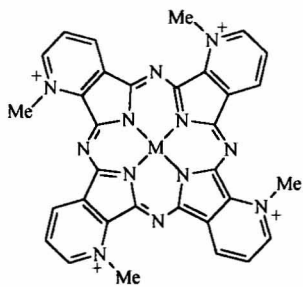


29 $\frac{R \quad R^1}{a \quad H \quad OMe \quad \text{nitydyna}}$
 $\frac{R \quad R^1}{b \quad OMe \quad H \quad \text{chelerytryna}}$

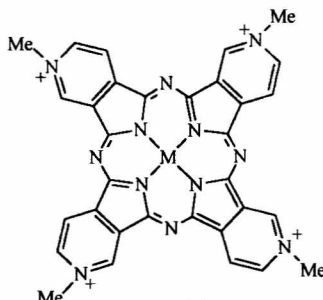


30
sangwinaryna

Obok wielu przykładów porfiryn zawierających układy czwartorzędowych soli pirydyniowych³¹⁻³⁴ znane są również analogiczne porfirazyny; należą do nich **31a,b** i **32a,b**³⁵.



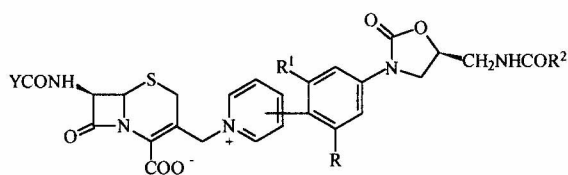
31 $\frac{M}{a \quad Pd}$
 $\frac{M}{b \quad Pt}$



32 $\frac{M}{a \quad Pd}$
 $\frac{M}{b \quad Pt}$

Obecność czwartorzędowych układów pirydyniowych w związkach **31** i **32** powoduje ich rozpuszczalność w wodzie i ułatwia redukcję. W ramach badań powinowactwa związków **31** i **32** do aminokwasów przeprowadzono ich analizę spektroelektrochemiczną oraz wykonano cykliczną woltametrię. Stwierdzono, że czterokationowe związki **31a,b** i **32a,b** ulegają redukcji pod wpływem cysteiny i histydyny z utworzeniem trójkationowych układów³⁵.

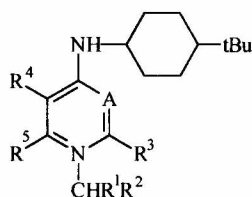
Związki **33** wykazują działanie przeciwbakteryjne³⁶, a czwartorzędowe sole pirydyniowe i pirymidyniowe **34** działanie grzybobójcze i chwastobójcze³⁷.

**33**

Y = H, alkil C₁-C₆, alkenyl lub alkynyl C₂-C₆

R, R¹ = H, F, Cl, OMe

R² = H, NH₂

**34**

A = CH, N

R¹ = H, alkil, aryl

R² = aryl, heteroaryl

R³ = H, alkil, cykloalkil

R⁴, R⁵ = H, alkil, alkoksyl

Reasumując, zauważa się silny rozwój w dziedzinie czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych, mający swoje odzwierciedlenie w dużej liczbie publikacji dotyczących tej tematyki³⁸⁻⁴⁰.

LITERATURA

1. M. Travniček, J. Pospíšil, M. Potaček, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1999, **64**, 1993
2. St. Dima, I. Mangalagiu, M. Caprosu, I. Humelnicu, M. Roman, M. Petrovanu, *An. Stiint. Univ. „Al. I. Cuza” Iasi, Chim.* 1999, **7**, 131; *Chem. Abstr.* 2000, **132**, 180219
3. J. Peszke, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie, Chemia IV*, 1999, 129
4. J. Peszke, M. Mielniczak, W. Śliwa, *Prace Naukowe Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie, Chemia II*, 1998, 145
5. B. J. Coe, T. Beyer, J. C. Jeffery, S. J. Coles, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, M. E. Light; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 797
6. J. Zhai, T.-X. Wei, Ch.-H. Huang, H. Cao, *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 625
7. A. Scozzafava, F. Briganti, M. A. Ilies, C. T. Supuran, *J. Med. Chem.* 2000, **43**, 292; *Chem. Abstr.* 2000, **132**, 166100
8. S. Negele, K. Wieser, T. Severin, *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 1138
9. S.-J. Lee, C.-B. Tzeng, Y.-I. Liu, C.-J. Chien, T. Chou, *J. Org. Chem.* 1997, **62**, 7812
10. C.W. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 2461
11. R. Eberhardt, S. Loebecke, B. Neidhart, C. Reichardt, *Liebigs Ann./ Recl.* 1997, 1195
12. D.V. Matyushov, R. Schmid, B.M. Ladanyi, *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 1035
13. M.S. Paley, E.J. Meehan, C.D. Smith, F.E. Rosenberg, S.C. Howard, J.M. Harris, *J. Org. Chem.* 1989, **54**, 3432
14. D. González, O. Neilands, M.C. Rezende, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, 713
15. T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 323
16. A.C. Cooper, L.H. McAlexander, D.-H. Lee, M.T. Torres, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 9971
17. R. Dagani, *Chem. Eng. News* 1998, **76**, 13
18. T. Katoh, K. Ogawa, Y. Inagaki, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, **70**, 2287
19. B. J. Coe, J. A. Harris, I. Asselberghs, A. Persons, J. C. Jeffery, L. H. Rees, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 3617
20. M. Nicolau, G. Rojo, T. Torres, F. Agulló-López, *J. Porph. Phthal.* 1999, **3**, 703
21. U.-W. Grummt, F. Lehmann, S. Rentsch, J. Hein, M. Helbig, *J. Mater. Chem.* 1999, **9**, 1419
22. H. Nerenz, M. Meier, W. Grahn, A. Reisner, E. Schmälzlin, S. Stadler, K. Meerholz, C. Bräuchle, P.G. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1998, 437
23. G. Dodin, C. Cordier, L. Manager, A. Bourzegue, J.-C. Blais, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1998, 3619
24. Y. Morimoto, C. Yokoe, H. Kurihara, T. Kinoshita, *Tetrahedron* 1998, **54**, 12197
25. G.R. Geen, I. S. Mann, M. V. Mullane, A. McKillop, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* 1996, 1647
26. H. Yagi, S. Matsunaga, N. Fusetani, *Tetrahedron* 1993, **49**, 3749
27. A. Kaiser, C. Marazano, M. Maier, *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 3778
28. T. Nakanishi, M. Suzuki, A. Mashiba, K. Ishikawa, T. Yokotsuka, *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 4235

29. F. Kanzawa, K. Nishio, T. Ishida, M. Fukuda, H. Kurokawa, H. Fukumoto, Y. Nomoto, K. Fukuoka, K. Bojanowski, N. Saijo, *Br. J. Cancer* 1997, **76**, 571
30. M. Hanaoka, H. Ekimoto, F. Kobayashi, Y. Irie, K. Takahashi, M. Suzuki, T. Nakanishi, O. Kogawa, K. Ishikawa, U.S. US 5,747,502 (1998); *Chem. Abstr.* 1998, **128**, 321631
31. Y. Saito, M. Ifune, K. Hayashi, A. Iwado, M. Onoda, J. Haginaka, *Chem. Lett.* 1999, 173
32. S. Tsukahara, H. Watarai, *Chem. Lett.* 1999, 89
33. D. K. Crites Tears, D. R. McMillin, *Chem. Commun.* 1998, 2517
34. Y. Amao, K. Yamane, I. Okura, *Chem. Lett.* 1997, 871
35. M. Sekota, T. Nyokong, *J. Porph. Phthal.* 1999, **3**, 477
36. Y.H. Yoon, K.H. Lee, S.B. Song, H.S. Whang, K.H. Lee, J.H. Kim, D.H. Kim, Y.G. Kim, J.A. Kang, Y.H. Lee, PCT Int. Appl. WO 99 33,839 (1999); *Chem. Abstr.* 1999, **131**, 87754
37. R. Braun, H. Jakobi, W. Schaper, G. Krautstrunk, M. Maerkl, H. Stark, O. Ort, U. Sanft, M.-T. Thoenessen, M. Kern, W. Bonin, Ger. Offen. DE 19,719,590 (1998); *Chem. Abstr.* 1999, **130**, 3853
38. G. Wenska, M. Insińska, B. Skalski, *Polish J. Chem.* 2000, **74**, 659
39. V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O.A. Matthews, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, M. Venturi, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 1924
40. R. Lavilla, A. Spada, J. Bosch, *Org. Lett.* 2000, **2**, 1533

Jerzy Peszke

Applications of quaternary salts of azaaromatics

Abstract: Selected quaternary salts of azaaromatics are described, pointing out possibilities of their applications as dyes, catalysts and nonlinear systems. Examples of quaternary azaaromatics showing biological activities are also presented.

BG WSP



246616

