

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.09.2014**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **10.08.2016**
(Věstník č. 32/2016)

(21) Číslo dokumentu:

2014-633

(13) Druh dokumentu: **A3**

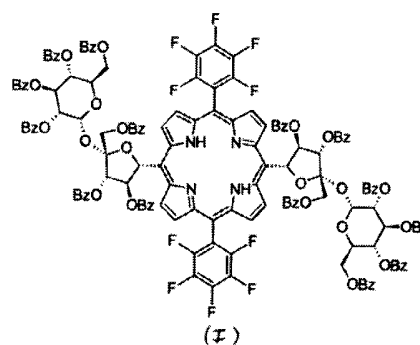
(51) Int. Cl.:

C07D 487/22

(2006.01)

(71) Přihlašovatel:
Vysoká škola chemicko- technologická v Praze,
Praha 6, CZ

(72) Původce:
prof. RNDr. Pavel Drašar, DSc., Praha 4, CZ
MSc. Claudio Sperduto, Ph.D., Praha 6, CZ
MSc. Magdalena Malachowska, Ph.D., Praha 6, CZ



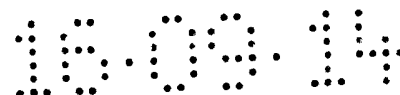
(54) Název přihlášky vynálezu:
**5,15-Bis-pentafluorfenylporfyrin
substituovaný v polohách 10 a 20
perbenzylovanými molekulami sacharosy
jako substrát maticí asistované
supramolekulární amplifikace chiralidy a
způsob jeho přípravy**

(57) Anotace:
Předmětem řešení je [(6Z, 11E, 17Z)-7,17-bis(pentafluorofenyl)-21,22,23,24-tetraazapentacyklo[16.2.1.1^{3,6}.1^{8,11}.-1^{13,16}]tetrakosa-1(21),2,4,6,8(23),9,11,13,15,17,19-undekaen-2,12-diyl]bis[{2S,3S,4R,5R)-3,4-bis-(benzoyloxy)-2-[(benzoyloxy)methyl]tetrahydrofuran-5,2-diyl}oxy(2R,3R,4S,5R,6R)-6-[(benzoyloxy)methyl]tetrahydro-2H-pyran-2,3,4,5-tetrayl)-hexabenzooát vzorce I. Dále se řešení zabývá způsobem přípravy sloučeniny, který spočívá v kondenzaci 1,3,4-tri-O-benzoyl-6-deoxy-6-(1H-pyrrol-2-yl)-6-(1H-pyrrol-3-yl)-β-D-fruktofuranosyl-2,3,4,6-tetra-O-benzol-α-D-glukopyranosidu s pentafluorbenzaldehydem za katalýzy trifluoroctové kyseliny. Tímto způsobem lze připravit porfyriny se dvěma (*para*) oligosacharidovými zbytky, připojenými v *meta*-poloze. Sloučenina podle řešení je použitelná pro výrobu elektrochemických sensorů a výrobků sloužících jako detektory a přenašeče vybraných substrátů a jako chirální lešení umožňující např. enantioselektivní průběh reakcí.

D 59219

7. 11. 2014 - 6. 11.

PENTAFENYLPORPHYRIN



5,15-Bis-~~penta~~fenylporfyrin substituuovaný v polohách 10 a 20 perbenzylovanými molekulami sacharosy jako substrát matricí asistované supramolekulární amplifikace chiralitý a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

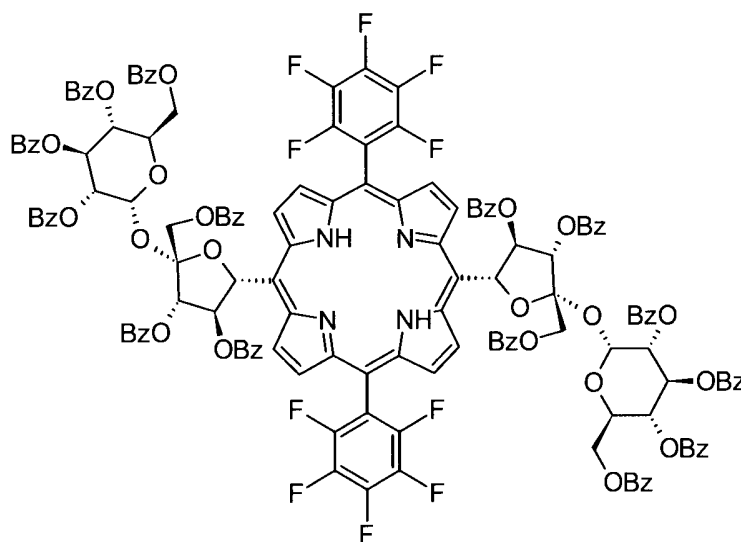
Vynález se týká oligopyrrolových makrocyclů, jmenovitě 5,15-bis-penta-fenylporfyrinu substituuovaného v polohách 10 a 20 perbenzylovanými molekulami sacharosy, jako substrátu matricí asistované supramolekulární amplifikace chiralitý.

Dosavadní stav techniky

V posledních letech se oligopyrrolové a porfyrinoidní struktury stávají stále důležitějšími v mnoha oborech jako je farmakologie, supramolekulární chemie a také nanotechnologie (Anderson TW, Sanders JKM, Pantoş GD: *Org Biomol Chem*, 2010, 8, 4274-4280). U systémů tetrapyrrolového makrocyclu s vhodně zvolenými substituenty lze očekávat nové a velmi cenné vlastnosti např. komplexotvorné a schopnost selektivní molekulární interakce, fluorescenční a schopnost v excitovaných tripletových stavech podílet se v elektronové výměně. Tyto molekuly mohou mj. sloužit jako substrát matricí asistované supramolekulární amplifikace chiralitý (Soai K (Ed.): *Amplification of Chirality* (Series: Topics in Current Chemistry, Vol. 284), Springer 2008; Štěpánek P, Dukh M, Šaman D, Moravcová J, Kniežo L, Monti D, Venanzi M, Mancini G, Drašar P: *Org. Biomol. Chem.*, 2007, 5, 960–970), ale dále příkladě i jako selektivní molekulární receptor na organické i anorganické sloučeniny, dále by se daly využít např. v oblastech chemie molekulového rozpoznání, k výstavbě iontových kanálů pro přenos iontů a nebo ve fotodynamické terapii (PDT). Jako příklad lze uvést steroidní kalix[4]pyrroly (Dukh M., Šaman D., Lang K., Pouzar V., Černý I., Drašar P., Král V.: *Org. Biomol. Chem.* 1, 3458 (2003)), které vykazují schopnost enantioselektivní rekognace aprotických organických aniontů ale i porfyriny, které se prokazatelně chirálně samo-skládají (Zelenka K, Trnka T, Tišlerová I, Monti D, Cinti S, Naitana ML, Schiaffino L, Venanzi M, Laguzzi G, Luvidi L, Mancini G, Nováková Z, Šimák O, Wimmer Z, Drašar P: *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 13743 – 13753; Lorecchio C, Venanzi M, Mazzuca C, Lettieri R, Palleschi A, Nguyen Thi TH, Cardová L, Drašar P, Monti D: *Org. Biomol. Chem.*, 2014, 12, 3956–3963).

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je [(6*Z*,11*E*,17*Z*)-7,17-bis(pentafluorofenyl)-21,22,23,24-tetraaza-pentacyklo[16.2.1.1^{3,6}.1^{8,11}.1^{13,16}]tetrakosa-1(21),2,4,6,8(23),9,11,13,15,17,19-undekaen-2,12-diyl]-bis({(2*S*,3*S*,4*R*,5*R*)-3,4-bis(benzoyloxy)-2-[(benzoyloxy)methyl]tetrahydrofuran-5,2-diyl}oxy(2*R*,3*R*,4*S*,5*R*,6*R*)-6-[(benzoyloxy)methyl]tetrahydro-2*H*-pyran-2,3,4,5-tetrayl)-hexabenzoát vzorce 1.



1

Syntéza spočívá v kondenzaci 1,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-deoxy-6-(1*H*-pyrrol-2-yl)-6-(1*H*-pyrrol-3-yl)-β-*D*-fruktofuranosyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl-α-*D*-glukopyranosidu s pentafluorbenzaldehydem za katalýzy trifluoroctové kyseliny.

Tímto způsobem lze připravit porfyriny se dvěma (*para*) oligosacharidovými zbytky, připojenými v *meta*-poloze.

Výroba a vlastnosti jsou doloženy následujícími příklady, aniž by jimi byly jakkoliv omezeny.

Příklady provedení

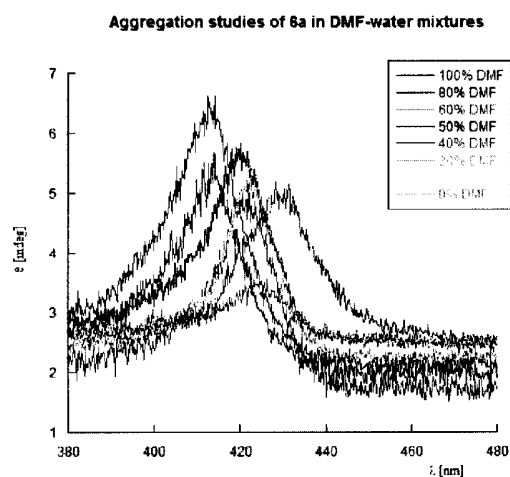
Příklad 1

Roztok 1,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-deoxy-6-(1*H*-pyrrol-2-yl)-6-(1*H*-pyrrol-3-yl)-β-*D*-fruktofuranosyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl-α-*D*-glukopyranosidu (174 mg; 0,147 mmol; 1 equiv.) v bezvodém dichlormethanu (5 ml) byl přidán pentafluorbenzaldehyd (29 mg; 0,147 mmol, 1 equiv.) a směs byla za nepřístupu světla probublávána argonem 10 min. Poté, opět za nepřístupu světla byla přidána trifluoroctová kyselina (15 μl; 0,147 mmol). Reakční směs byla míchána 10 hodin za laboratorní teploty. Po spotřebování výchozí látky (monitorováno TLC, hexan : ethyl-acetát 7:4),

byl přidán triethylamin (20 μ l: 0,147 mmol) a 2,3-dichlor-5,6-dikyano-1,4-benzochinon (70 mg; 0,31 mmol: 2,1 equiv.). Směs byla dále míchána za laboratorní teploty 2 h, pop přidání Na_2CO_3 byla směs odpařena. Odparek byl chromatografován na koloně silikagelu (hexan : ethyl-acetát 8:1-7:2). Bylo získáno 57 mg (28.5%) fialovo-červené amorfnní látky. ^1H NMR (CDCl_3 δ) 10.06 (br, 4H), 9.04 (br, 4H), 8.38 (d, 4H, $J = 6\text{Hz}$), 8.21 (d, 4H, $J = 6\text{Hz}$), 7.86 (d, 4H, $J = 6\text{Hz}$), 7.78-7.67 (m, 15H), 7.6-7.38 (m, 24H), 7.33-7.19 (m, 14H), 7.14 (t, 4H, $J = 6\text{Hz}$), 7.04-6.96 (m, 4H), 6.71 (t, 4H, $J = 6\text{Hz}$), 6.5 (d, 2H, $J = 3\text{Hz}$), 6.42-6.35 (m, 4H), 5.84 (t, 2H, $J = 9\text{Hz}$), 5.04-4.94 (m, 4H), 4.73 (dd, 2H, $J = 3\text{Hz}$). Pro $\text{C}_{152}\text{H}_{104}\text{F}_{10}\text{N}_4\text{O}_{34}$ (2720.44) bylo vypočteno: monoisotopická hmota 2718.637228; změřeno: MS-ESI+ (m/z), 2718.63 $[\text{M}]^+$, 2719.64 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2720.67 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 2758.64 $[\text{M}+\text{H}+\text{K}]^+$.

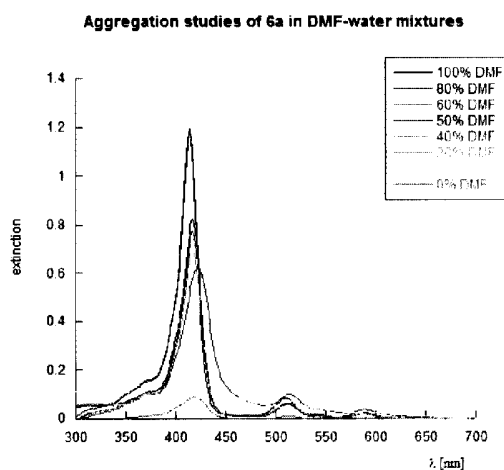
Příklad 2

Příklady samoskladných a chiroptických vlastností sloučeniny dle vynálezu:



Agregační studie sledovaná CD

Obě studie dokazují použitelnost sloučeniny podle vynálezu jak ke konstrukci samoskladebných tak chirálních nanostruktur a nanoobjektů.



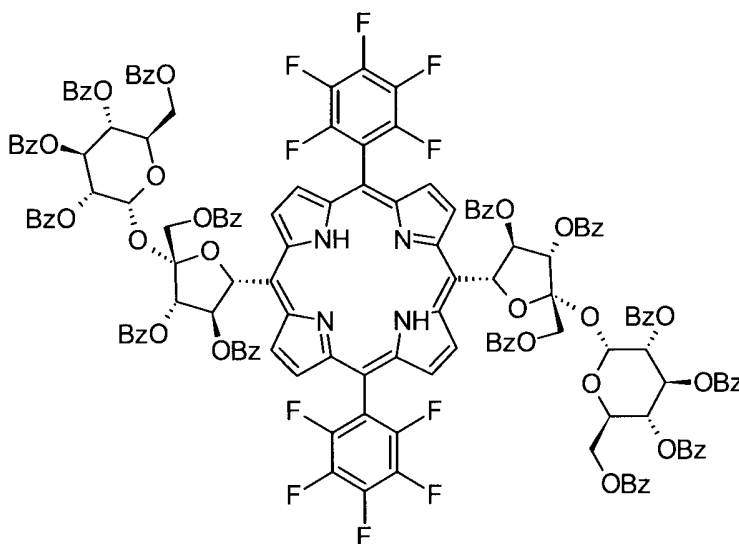
Agregační studie sledovaná UV

Průmyslová využitelnost

Sloučenina podle vynálezu je použitelná pro výrobu elektrochemických sensorů a výrobků sloužících jako detektory a přenašeče vybraných substrátů a jako chirální lešení umožňující např. enantioselektivní průběh reakcí.

Patentové nároky

1) [(6*Z*,11*E*,17*Z*)-7,17-bis(pentafluorofenyl)-21,22,23,24-tetraazapentacyklo[16.2.1.1^{3,6}.-1^{8,11}.1^{13,16}]tetrakosa-1(21),2,4,6,8(23),9,11,13,15,17,19-undekaen-2,12-diyl]bis({(2*S*,3*S*,4*R*,5*R*)-3,4-bis(benzoyloxy)-2-[(benzoyloxy)methyl]tetrahydrofuran-5,2-diyl}oxy(2*R*,3*R*,4*S*,5*R*,6*R*)-6-[(benzoyloxy)methyl]tetrahydro-2*H*-pyran-2,3,4,5-tetrayl)-hexabenzooát vzorce 1.



2) Způsob přípravy sloučeniny vzorce spočívající v kondenzaci 1,3,4-tri-*O*-benzoyl-6-deoxy-6-(1*H*-pyrrol-2-yl)-6-(1*H*-pyrrol-3-yl)-β-*D*-fruktofuranosyl-2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl-α-*D*-glukopyranosidu s pentafluorbenzaldehydem za katalýzy trifluoroctové kyseliny.