

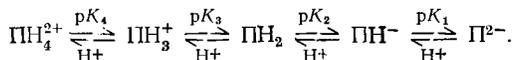
Так, легко конденсируемые тетрафенил-¹¹ или тетрапиридилпорфины^{12, 13} имеют четыре фенильные или *n*-пиридильные группы в мезо (α , β , γ , δ) положениях порфина, тогда как октаэтилпорфин¹⁴ содержит восемь этильных групп в положениях 1—8 структуры порфина. Атомы водорода в положениях 2 и 4 дейтеропорфиринового диметилового эфира (III), $R=CH_3$, $X=H$, могут быть легко замещены с помощью различных классических реакций электрофильного замещения^{1, 15}, что приводит к образованию ряда замещенных дейтеропорфиринов, проявляющих значительное расхождение в физических свойствах^{6, 16}. Члены этого ряда называются⁶ тривиальными названиями, например, мезопорфирин (III), $R=H$, $X=C_2H_5$, протопорфирин (III), $R=H$, $X=-CH=CH_2$ и т. д. Разработана синтетическая химия порфиринов и родственных им окисленных и восстановленных соединений¹⁷.

Рентгеноструктурным методом были расшифрованы кристаллические структуры различных порфиринов; эти исследования обобщены Хоардом⁸ и Флейшером⁹. Установлено, что молекулы порфиринов очень гибки, и могут иметь как искаженный, так и планарный скелет. Значительная гибкость порфиринового ядра была также доказана синтезом *N*-моно^{18, 19} и *N,N*-диметил-^{20, 21} производных и выделением четырех статистически ожидаемых изомеров мезо-тетра-*o*-гидроксифенилпорфина, возникающих в результате затрудненного вращения вокруг связей арилпорфирин²². При помещении в метанол изомер, присутствующий в наибольшем количестве, конвертируется в другие со скоростью примерно в десять раз большей, чем скорость превращения соответствующего гидратированного медного производного. Это указывает на то, что молекула порфирина в растворе подвергается сильному искажению, так как подобные вращения стерически невозможны для планарного порфиринового ядра. Меньшая скорость конформационного превращения медного производного связывается с его большей жесткостью.

Найденное значение энтальпии образования порфина приводит²³ к высокой резонансной энергии стабилизации — порядка 400 ккал/моль.

III. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Порфирины являются амфотерными молекулами, которые могут присоединять два протона к свободному основанию (PH_2) по атомам азота иминного типа, образуя моно- (PH_3^+) или дикатионы (PH_4^{2+}), а также способны отдавать два пиррольных протона с образованием моно- (PH^-) или дианионов (P^{2-}). Эти равновесия в растворе обозначаются величинами $pK^{3, 6}$, таким образом:



Равновесия обычно определяют по изменениям в характеристических спектрах поглощения вещества при титровании кислотами или основаниями. Имеются доказательства существования в растворе каждого типа равновесия, но это не обязательно для данного порфирина. Нерастворимость многих порфиринов в воде заставляет применять для титрования неводные растворители, и проводить разделение фаз для установления природы равновесия⁶. Одновременно действующие диссоциация крайних звеньев цепи карбоновой кислоты и эффекты поля, вызываемые электронодонорными (положительными) и электроноакцепторными (отрицательными) заместителями, затрудняют определение соб-

ственно констант диссоциации²⁴. Например, большинство порфиринов, содержащих карбоновую кислоту, требуют для образования P^{2-} более сильного основания, чем гидроокиси, тогда как благодаря электронодонорному действию четырех N-метилпиридильных групп в тетра-N-метилированном тетрапиридилпорфине наблюдается значение pK_3 , равное II, 6²⁵.

Большие успехи были достигнуты при использовании детергентов для мономеризации и солубилизации порфиринов в водном растворе²⁵.

Для большого числа замещенных дейтеропорфиринов (III) величины pK_3 были сведены в таблицы^{6, 16}, которые показали, что электронодонорные заместители на периферии порфиринового цикла увеличивают эффективную кислотность производных порфирина. При использовании анионных и нейтральных детергентов можно определить как pK_3 , так и pK_4 , тогда как катионные детергенты дестабилизируют PH_3^+ , позволяя получить только произведение K_4K_3 ²⁶. Тот факт, что в абсолютном этаноле с помощью HCl обнаружены как PH_3^+ , так и PH_4^+ , а в абсолютном хлороформе²⁷ найдено только равновесие PH_2 — PH_4^{2+} , свидетельствует о существенном влиянии природы растворителя на равновесный процесс кислотно-основного взаимодействия порфиринов.

Флейшер и Стоун²⁸, исходя из существенных искажений порфириновых колец кристаллических тетрапиридил- и тетрафенилпорфиринов по сравнению с относительно плоскими структурами свободных оснований, рассчитали содержание PH_3^+ в водных растворах указанных порфиринов²⁹. В случае присоединения первого протона к относительно плоской молекуле PH_2 , для которой неподеленные пары электронов азота направлены внутрь гетероциклической системы, образуется непланарная молекула PH_3^+ с противоположно расположенными пиррольными группами, наклоненными или вверх или вниз. Второй протон может, таким образом, легче протонировать новую доступную пару несвязанных электронов и образовывать дикислоту. Энергетика протонирования порфиринов противоположна наблюдающейся для большинства двухосновных кислот, для которых барьер присоединения второго протона обычно больше, чем первого.

IV. КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛАМИ

Заштрихованные клетки таблицы, изображенной на рис. 1, содержат элементы, комплексы которых с порфириновыми лигандами известны в настоящее время. Трейбс³⁰ описал детали синтеза комплексных соединений замещенных дейтеропорфиринов с Mn^{II} , Co^{II} , Co^{III} , Pd^{II} , Pt^{II} , Cd^{II} , Ag^{II} , Hg^{II} , Pb^{II} , Al^{III} , Ga^{III} , In^{III} , Ge^{IV} , Sn^{IV} , Sb^{III} и Bi^{III} .

Сообщается^{31, 32} о подобном ряде комплексов мезотетрафенилпорфина, включающих Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Fe^{II} и щелочные металлы. В монографии Фалька⁶ приводится ряд специальных методик; также описано получение дипиридинов Fe^{II} и Fe^{III} с различными лигандами^{33, 34} и порфиринов с Mg^{II} ³⁵, Au^{III} ³⁶, Mn^{III} ^{37, 38}, Si^{IV} ³⁹ и Ge^{IV} ⁴⁰. Определены ИК- и масс-спектры⁴¹ многих металлопорфиринов⁴² и свободных основных лигандов⁴³. Известны также Sc-, Zr- и Mo-порфирины⁴³.

Большое внимание привлекает синтез ранее не полученных металлопорфиринов с использованием карбониллов металлов и металлоорганических субстратов. Так $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ и их циклооктеновые производные образуют шестикоординированные Rh^{III} -порфирины и Ir^{III} -производные с прочно связанной группой CO ⁴⁴. Получен также фенилродий^{IV}-мезотетрафенилпорфин (ТФП) с σ -связью родий — углерод⁴⁵. Для образования комплексов хрома и титанила использовались $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и

дифенилтитан⁴⁶. Трудность при работе с порфиринами состоит в том, что макроцикл не может координироваться вокруг данного иона металла с такой же легкостью, как например, в случае фталоцианиновых производных⁴⁷.

Безуспешной оказалась попытка применить в металл-порфириновых синтезах темплатную реакцию^{12, 13}.

Вслед за получением марганцевого димера с кислородными мостиками во фталоцианиновом ряду^{48, 49}, несколько групп исследователей синтезировали и изучили свойства соответствующих марганцевых⁵⁰ и железных порфириновых димеров^{34, 51, 52} с кислородным мостиком. Угол Fe—O—Fe в производном ТФП оказался равным 168°; отмечены антиферромагнитные взаимодействия между атомами железа^{51, 52}. Известна кинетика образования и диссоциации димеров⁵⁰.

Проведено полное рентгеноструктурное исследование ряда металлопорфиринов⁹. Пятикоординированные ионы металлов в металлопорфинах (H₂OМg, H₂OZn, V^{IV}O, ClFe^{III}) лежат на 0,2—0,5 Å выше плоскости порфиринового кольца, причем с той же стороны, что и лиганд. Четырех-(Ni, Cu) или шести-(IM₂Fe^{III}) координированные ионы металлов располагаются приблизительно в плоскости порфиринового кольца.

Сторм⁵³ применил метод протонного магнитного резонанса для определения внутри- и внеплоскостных расстояний ионов металлов в металлопорфиринпиридинах в растворе. Его метод основан на измерении относительных химических сдвигов координированных пиридиновых протонов, которые вызываются круговым током порфиринового кольца. В работе⁵³ найдено, что кобальт находится, вероятно, в плоскости порфиринового цикла в комплексе (ПИ)₂Co^{III}П, тогда как в ПИ—ZnП и ПИ—MgП ионы металла удалены на расстояние 0,2—0,8 Å от плоскости.

Получен⁵⁴ железосодержащий порфирин, с группой C(CN)₃ в качестве аниона. Единственная полоса поглощения в ИК-спектре, найденная для аниона, показывает, что он не выступает над плоскостью комплекса. Эта же полоса свидетельствует об отсутствии ковалентного характера связи Fe—C.

Известны комплексы Zn—ТФП, в которых одна или две хромтрикарбонильные группы л-замещены на фенильные кольца. Аналогичные сообщения имеются и о комплексах других ионов первого переходного ряда⁵⁵.

Несмотря на видимое отсутствие порфиринов на лунной поверхности, было высказано предположение⁵⁶ о новом космохимическом синтезе.

Реакции алкил- и арилмагнийбромидов с пиридинобromo-Co^{III}-этиопорфирином дают акваалкильные и акваарильные комплексы кобальта⁵⁷. Другие ацил- или арил-Co^{III}-соединения получают из Co^I-порфиринов и ацил- или арилгалогенидов. Описаны также *n*-толил- и этил-Fe-порфириновые соединения^{52, 57}. В работе⁵⁸ приводятся характеристики катиона Ni^{III}, а также ряда катион-радикалов переходных металлов или металлцентрированных комплексных ионов металлпорфиринов.

Тогда как большинство порфиринов и металлопорфиринов очищаются перекристаллизацией, силоксигерманийпорфирины⁴⁰ и тетрафенилпорфирины¹¹ легко сублимируются. Бис(триметилсилокси)-тиопорфирины были выделены из других веществ с помощью газовой хроматографии³⁹. Возгонка несимметрично замещенных этиопорфиринов, однако, приводит к перегруппировке продуктов⁵⁹. Для разделения порфиринов с приблизительно одинаковым молекулярным весом была использована методика фильтрования на геле⁶⁰.

V. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Измерение магнитных восприимчивостей всегда было важно для определения степени окисления ионов металла в биологических системах⁶¹. Таблица содержит сравнительные данные для порфириновых систем⁶².

Определенный интерес представляют исследования⁶³ Ni^{II}-порфириновых комплексов с помощью техники ЯМР⁶³ ¹H. Четырехкоординированные плоские молекулы Ni^{II}-порфирина диамагнитны⁶⁴, тогда как пяти-

ТАБЛИЦА

Магнитные свойства некоторых металлопорфиринов *

Система (электронная конфигурация иона металла)	Комплекс**	Координационное число	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B	Область температур***	Число неспаренных электронов	Ссылки на литературу
d^9	Cu ^{II} -НП	4	1,93	N	1	62
	Ag ^{II} -НП	1	1,94	N	1	62
d^8	Ni ^{II} -НП	4	0	N	0	62
	Ni ^{II} -DA (ПИ) ₂	6	3,45	R(S)	2	64
	Pd ^{II} -НП	4	0	N	0	62
	Pt ^{II} -ЭТИО	4	0	R	0	62
d^7	Co ^{II} -МП	4	2,89	N	1	62
	Co ^{III} -НП(OH ₂ , Cl)	6	0,23	N	0	62
d^6	Rh ^{III} -МП(Cl, OH ₂)	6	0,05	R	0	45
	Fe ^{II} -ПП(OH ₂) ₂	6	4,83-5,02	R(S)	4	129
	Fe ^{II} -ПП(ПИ, CO)	6	0	R(S)	0	89
	Ir ^{III} -НП(CO, Cl)	6	0	R	0	45
d^5	Fe ^{III} -ПП(Cl)	5	5,88	N	5	69
	Fe ^{III} -ТФП[Cl, (ИМ) ₂]	6	2,36	H	1	142, 143.
	Mn ^{II} -НП(ПИ) ₂	6	5,9	R(S)	5	144
d^4	Rh ^{IV} -ТФП(C ₆ H ₅ Cl)	6	1,95	R	1	45
	Mn ^{III} -НП(Cl, OH ₂)	6	4,88	N	4	62, 144
	Cr ^{II} -МП	?	2,84	R	?	46
	Cr ^{II} -МП	4	5,19	R(S)	1	46
d^3	Mn ^{IV} -НП[(OH ₂) ₂]	6	2,0	R(S)	1	144
d^1	V ^{IV} O-НП	5	1,79	N	1	62
d^0	Ti ^{IV} O-МП	5	0	R	0	46

* Более ранние работы см. в ссылках⁶¹ и⁶².

** Сокращения см. на стр. 1.

*** R — комнатная температура; N — температура 80 — 300° K; H — 4,2—50° K; S — раствор.

или шестикоординированные, образованные присоединением азотсодержащих оснований в аксиальном положении, в растворе становятся парамагнитными. Для Co^{II}-порфиринов наблюдается понижение величин магнитного момента при переходе от 4-х к 6-координационным полиэдрам⁶⁵. Объяснение этому явлению, вероятно, заключается в том, что на орбитальном вкладе высококоординированного двухвалентного кобальта окисление до трехвалентного состояния сказывается в большей степени, чем восстановление.

Некоторые Fe-протеины и неорганические комплексы проявляют свойства, свидетельствующие о равновесии ориентации спина, что отмечено также и для дипиридино-Fe^{III}-протопорфириновых систем⁶⁶. Эти комплексы при комнатной температуре проявляют состояние $S = 5/2$, понижающееся до $S = 1/2$ ниже 200° K. Была найдена^{67, 68} линейная зависимость между основностью координированных пиридиновых и парамагнитным химическим сдвигом протонов периферийных метильных групп в низкоспиновых формах. О подобных исследованиях сообщают для слу-

чая низкоспиновых цианогеминов⁶⁷ и различных высокоспиновых аксиальнозамещенных дейтерогеминов⁶⁸, причем подчеркивают наличие π -делокализации в спиновом механизме.

Значения магнитных моментов Fe-порфириновых димеров с кислородными мостиками (различной степени гидратации и чистоты) при комнатной температуре колеблются от 1,15 до 2,6 μ_B ^{51, 52}. Ниже 77° К моменты этих комплексов уменьшаются до нуля, что может свидетельствовать о взаимодействии Fe—Fe. Предположение о существовании подобных димеров было использовано для объяснения значительно более низких, чем чисто спиновые, величин $\mu_{эфф}$ для других железопорфириновых комплексов, найденных в растворах наряду с высокоспиновыми Fe-порфиринами⁶¹.

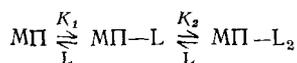
Магнитные восприимчивости гемина (хлоро-Fe^{III}-протопорфина (III), R=H, X=—CH=CH₂) и других железистых порфиринов измерены^{69, 70} в интервале температур 4—300° К. Установлено, что значения восприимчивости заметно отклоняются от закона Кюри ниже 20° К, главным образом, из-за заселения уровней в нулевом поле. Для прямого измерения расщепления уровней в нулевом поле (2D) использовалась длинноволновая ИК-спектроскопия⁷¹. Уравнение Котани⁷², дающее зависимость температурных колебаний восприимчивости от 2D, не может описать наблюдаемые значения $\mu_{эфф}$. Измерения эффекта Мёссбауэра при низких температурах⁷³, напротив, согласуются с наблюдаемыми 2D. Удовлетворительного объяснения этого аномального поведения предложено не было. Данные по гемину можно описать с помощью эмпирического уравнения⁶⁹:

$$\chi = C / (T + \epsilon),$$

где $\epsilon = 3,1^\circ \text{К}$, $C = 7,09 \cdot 10^{-3}$.

VI. КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ

Многие ионы металлов в металлопорфиринах способны присоединять один или два лиганда (льюисовские основания), причем образуются пятикоординированные приблизительно квадратные пирамиды или шестикоординированные псевдо-октаэдрические формы в растворе. Это равновесие



можно изучать по сдвигу полос поглощения порфирина, химическим сдвигам протонов координированных лигандов или порфириновых протонов, а также по изменению потенциала иона металла, входящего в комплекс. Независимо от метода существует проблема агрегации и, в особенности, димеризации порфиринов. Такая ассоциация явилась предметом многих ЭПР-⁷⁴, ЯМР-⁷⁵, электрохимических⁷⁶, спектральных и седиментационных исследований⁶. Агрегация определяется взаимодействием различных факторов. Например, полярографическое исследование показало, что Fe^{II}- и Fe^{III}-протопорфирины в растворе димеризуются⁷⁶, тогда как соответствующие гематопорфириновые комплексы (имеющие на 2—4 дигидроксиэтил-группы больше, чем число виниловых групп) являются мономерными⁷⁷. В общем, увеличение основности порфирина, большая основность боковых цепей, меньшая концентрация в растворе, присутствие координирующих или сольватирующих агентов и растворов детергентов более благоприятствуют существованию мономеров, нежели димеров⁷⁸. По данным ЭПР была определена константа равновесия для процесса димеризации Cu-уропорфирина (10^4 M^{-1} по сравнению с 10^8 M^{-1}

для фталоцианинов⁷⁹). Маклай и Эйксон⁸⁰ исследовали равновесие образования геминового димера:



и нашли, что при $\text{pH}=7$ необходима концентрация этанола 5,6 М для полудиссоциации димера. ИК-исследования показали, что ванадилпорфирины ассоциированы⁸¹; при $\text{pH}=6$ константа равновесия для ассоциации мономер — димер водорастворимого порфирина равна $7,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. При изучении температурных скачков константа скорости прямой реакции найдена равной $7,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ сек}^{-1}$, а обратной — 110 сек^{-1} ⁸².

Константы устойчивости⁸³ комплексных соединений 1:1, образованных двухвалентными тетрафенилпорфиновыми комплексами и пиридином, располагаются в ряд $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{VO}$, Cu . Для Zn , Cd и Hg константы проявляют линейную корреляцию $\lg K - \rho K$ с основностью *para*-замещенных пиридинов, а также интересную гамметовскую зависимость вида:

$$-\lg K/K_0 = \rho\sigma,$$

где K_0 — константа устойчивости пиридина, K — замещенного пиридина, σ — константа Гаммэтта заместителя и ρ — параметр чувствительности реакции.

Для Zn , Cd и Hg значение ρ составляет 1,5; 2,2 и 3,1 соответственно. Это указывает, что реакции Hg более чувствительны к влиянию заместителя в пиridине, чем реакции Zn или Cd . Объяснение заключается в том, что Hg^{II} больше акцептирует электронную пару данного пиридинового лиганда, чем Zn^{II} , вызывая больший формальный положительный заряд на пиридиновом азоте, ближайшем к атому Hg^{II} . Таким образом, реакции Hg должны быть более чувствительными к донорному эффекту *n*-заместителя, чем реакции Zn . По-видимому, ρ изменяется параллельно σ -поляризуемости иона металла и его характеру * класса *a* или *b*⁸⁴. Дифференциальный термический анализ показал⁸⁵, что величина термического отрыва лигандов типа пиридина от металлопорфиринов в твердом состоянии изменяется аналогично константам устойчивости в растворе. Более высокие температуры диссоциации были найдены в тех случаях, когда основность замещенного пиридина или отношение заряда к радиусу катиона возрастали и когда основность порфирина понижалась. Термические изучения с вакууммикровесами показали⁸⁶, что ацетато- Mn^{III} -этиопорфирин присоединяет один моль пиридина с образованием шестикоординированной структуры в твердом состоянии. При возгонке в оптическую ячейку образуется соединение Mn^{II} , быстро окисляющееся на воздухе⁸⁶.

Спектрофотометрические исследования свидетельствуют, что Ni -порфирины присоединяют два азотсодержащих основных лиганда без образования соединений 1:1⁶⁴. Как найдено для Zn , меньшая основность порфирина или большая основность лиганда приводят к большей устойчивости возникающего аддукта. Напротив, ¹H ЯМР-исследования показали, что Ni^{II} -мезопорфирин присоединяет в растворе только один пиперидиновый лиганд⁶³. Дальнейшее сравнение двух методов обещает быть плодотворным.

В растворах детергентов Ni^{II} -, Fe^{II} -порфирины образуют только комплексы состава 1:2^{87, 88}. В противоположность Zn^{II} - и Ni^{II} -комплексам, константы устойчивости Fe^{II} -порфиринов возрастают с основностью замещенного порфирина и понижаются с увеличением основности замещенного пиридина. Эта тенденция в поведении Fe^{II} -порфирина объясняется

* Характеристика ионов металлов классов *a* и *b* приведена в обзоре⁸⁴.

и его способностью π -связываться с аксиальным лигандом. Гипотеза образования π -связи подтверждается многими данными: стабильностью и существованием комплексов со смешанными лигандами (СО—ПИ и CN⁻—ПИ) по сравнению с дипиридинатами⁸⁵, увеличением устойчивости комплексов СО—Fe^{II} П—ПИ с возрастанием основности порфирина и пиридина, и увеличением частот валентных колебаний СО—группы с понижением основности порфирина⁹⁰. Сродство к кислороду для гемоглобинов и миогемоглобинов с частично измененной структурой^{87, 88} подчиняется одинаковым закономерностям; это подтверждает тот факт, что π -связывание кислорода параллельно плоскости порфиринового цикла более вероятно, чем образование наклонной конфигурации σ -типа.

Первая константа аддуктообразования Mg^{II}-порфиринов с пиридином настолько высока, что можно измерить только константу, связанную с присоединением второй молекулы пиридина и повышением координационного числа от пяти до шести⁹¹. Установлено, что константы равновесия для этого процесса почти не зависят от основности порфирина и лиганда. Было предположено⁶⁴, что с увеличением основности порфирина прочность связи как в пяти-, так и в шестикоординированных структурах увеличивается, что приводит к уменьшению влияния основности на изменение координации от пяти до шести. Для α -протонов пиридинов, координированных с Mg- и Zn-порфиринами⁹², под влиянием тока порфиринового цикла наблюдается сдвиг частоты в сторону высокого поля; однако расчету констант устойчивости мешает взаимодействие растворитель — растворенное вещество. Обмен координированного пиридина происходит легко в обеих системах, что доказывается отсутствием расширения пелос в ЯМР-спектрах аддуктов при низких температурах.

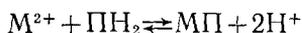
Филлипс³ пересмотрел и по-новому интерпретировал раннюю работу по равновесию Fe^{II}- и Fe^{III}-порфиринов в водном растворе. Эти исследования осложняются димеризацией Fe-производных, содержащих в качестве лигандов по меньшей мере одну молекулу основания или воды. По-видимому, в марганцевых и кобальтовых системах отсутствует димеризация, а трехвалентные, так же как и двухвалентные, Mn-производные должны присоединять две молекулы лиганда. Электродные потенциалы марганцевых порфиринов изменяются в зависимости от аксиального лиганда и типа порфирина⁹³. Порфирины Co^{II} аномальны тем, что они при помещении в растворитель с диэлектрической константой выше определенной величины очень легко окисляются в Co^{III}-производные^{94, 95}. ЭПР-исследования в толуольных растворах свидетельствуют о возможности образования пяти- или шестикоординационных аддуктов Co^{II}-порфиринов с аминами, причем были обнаружены комплексы типа амин—Co^{II}-O₂⁹⁶. Кобоглобины также обратимо присоединяют молекулярный кислород⁹⁷.

Результаты, полученные при определении констант устойчивости и исследовании физических свойств (положение полос поглощения, расщепление в нулевом поле, квадрупольное расщепление) аддуктов железистых порфиринов, могут быть объяснены^{64, 78} при допущении, что усиление связи порфирин — ион металла предполагает ослабление взаимодействия ион металла — лиганд, ответственного за аддуктообразование. Например, энтальпии аддуктообразования для Ni^{II}-комплексов повышаются с уменьшением основности порфирина.

Порфирины могут образовывать также и молекулярные комплексы. Бензилвиологен образует очень устойчивый комплекс состава 1 : 1 в случае гематопорфирина⁹⁸. Маузералл⁷⁹ показал, что многие плоские нейтральные гетероциклические основания и большие органические катионы образуют ряд комплексов с уропорфинами.

VII. МЕХАНИЗМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Проблеме механизма включения ионов металла в молекулы порфиринов

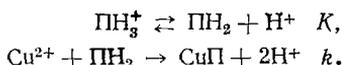


посвящено большое количество исследований. Хотя известно, что при комплексообразовании ионы металла обязательно должны потерять свою сольватную оболочку, а порфирин — высвободить два центральных протона, очередность этих процессов еще не вполне ясна. Проблема низкой растворимости порфиринов в водных средах решена с помощью применения водорастворимых производных, растворов детергентов или смешанных растворителей.

Кинетика комплексообразования Cu^{II} с водорастворимым диметилловым эфиром 2,4-дисульфонируемого дейтеропорфирина в кислых и нейтральных растворах подчиняется уравнению⁹⁹

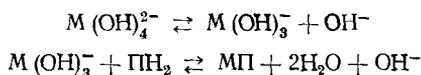
$$d[CuP]/dt = kK [PH_2] \cdot [Cu]/(K + [H^+])$$

в соответствии с механизмом



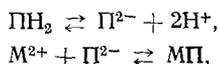
Преимущественно из-за электростатических факторов не было найдено непосредственных доказательств прямого включения металла в катионы PH_4^{2+} и PH_3^+ . Вместе с тем прямые измерения величин K согласуются со значениями, найденными из данных кинетического анализа.

Медь и цинк образуют комплексы с гематопорфирином в растворе преимущественно согласно механизму

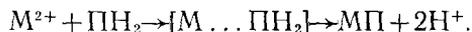


Предварительная диссоциация $Zn(NH_3)_4^{2+}$ и $Zn(CN)_4^{2-}$, приводящая к образованию ионов, связанных с тремя аддендами (NH_3 или CN^-), свидетельствует о необходимости учета геометрического фактора при рассмотрении взаимодействия типа металл — лиганд^{100, 101}. Аналогично, при образовании комплекса Cu -оксим оказался активным комплекс состава 1 : 1, но не 1 : 2¹⁰².

Детали процесса комплексообразования рассматривались как с точки зрения механизма S_N1 :



так и по схеме S_N2 :

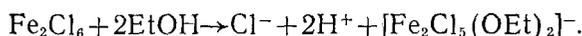


Основанием для обсуждения механизмов явилась кинетика комплексообразования Cu^{II} , соответствовавшая первому порядку по иону металла и порфирину. В отсутствие строгих доказательств возможности существования при данном рН комплексов с уменьшенным или увеличенным координационным числом, возрастание скорости комплексообразования с ростом основности порфириновых лигандов отдавало предпочтение механизму S_N2 .

Флейшер и Ванг¹⁰³ получили доказательство существования в метанольно-хлороформных растворах мономерного комплексного соединения $FeCl_3$ и протопорфирина с составом 1 : 1, который они назвали «сидящим на верхушке комплексом» — «*sat*-форма». Это соединение увеличило

число аргументов в пользу механизма S_N2 . Была постулирована димерность комплекса в чистом хлороформе и способность диссоциировать при высоких концентрациях спирта или пиридина. На основании определенного сдвига полос в спектрах поглощения порфирина в ацетоновом растворе при добавлении ионов металла были получены доказательства существования *sat*-комплексов Fe^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} , Pt^{IV} , Sn^{II} , Zn^{II} , V^{IV} и U^{VI} . Некоторые из этих *sat*-порфиринов при нагревании образуют металлопорфирины. Позже было показано, что по кристаллической структуре предполагаемый *sat*-комплекс²⁸ является двухкислотным производным $[H_4P^{2+}Cl(FeCl_4)^-]$.

Было обнаружено, что спектры *sat*-соединения похожи на спектры двухкислотных производных⁴. Бэрнхем и Цуккерман²⁷ представили доказательства, что *sat*-формы в неводном растворе в действительности являются солями, образованными двухкислотным порфирином и анионами сольватированного иона металла. Например, было показано, что Fe_2Cl_6 сольволизирован этанолом:

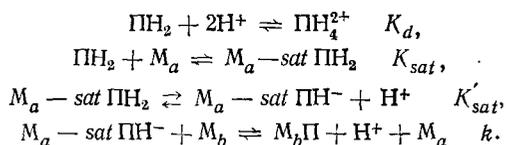


Два освобождающихся протона должны образовывать PH_4^{2+} из PH_2 с двумя сольволизированными одноотрицательными димерами, выступающими в качестве противоионов.

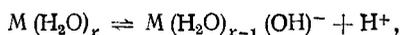
В водном растворе водорастворимый мезо-тетрапиридилпорфин образует аддукты состава 1 : 1 с большим количеством одно-, двух- и трехвалентных катионов¹⁰⁴, имеющие константы устойчивости от 1,5 для K^+ до 85 для Fe^{3+} . Кинетика комплексообразования двухвалентных ионов описывается уравнением:

$$d[MPI]/dt = \frac{kK_{sat}K_{sat}[M]^2 \cdot [PH_2]}{[H^+](1 + K_{sat}[M] + K_d[H^+]^2)}$$

При этом предполагаемый механизм, включающий наблюдаемые *sat*-формы ($M_{sat} - PH_2$), таков:



Константа kK_{sat} может быть отброшена. Порядок ионов был $Cu > Zn > Mn > Co > Fe > Ni > Cd$. Хотя схема реакции предполагает, что при протонной диссоциации порфирина, которой способствует ион металла, возникает обратная зависимость от кислотности лиганда, нельзя исключить и равновесие



Любопытной особенностью является то, что для процесса включения требуется два иона металла, и невозможно сказать, какой из катионов, *sat*-катион (M_a) или другой (M_b) координируется с порфирином, так как M_a и M_b одинаковы.

Измерены¹⁰⁵ скорости образования комплексов Zn и Cu с порфирином как функции концентрации Li^+ ; Li^+ образует *sat*-форму, но не металлопорфирин. Были найдены два значения константы скорости; одно из них — второго порядка по Zn , другое — первого порядка по Zn и Li . Это указывает на то, что *sat*-ион не может быть внедряющимся.

Показано¹⁰⁴, что Cr^{3+} образует *sat*-формы с константами устойчивости, близкими к таковым для других трехвалентных ионов. Так как Cr^{3+}

инертен при замещении, а тетрапиридилпорфирин довольно гибок, *sat*-форма может содержать молекулы воды, заключенные в «ловушку» между катионом и порфирином. Это объясняет причину того, почему *sat*-катион не может просто «проникнуть» в порфирин. Другое предположение заключается в том, что *sat*-формы искажают тетраположительные молекулы порфирина, стабилизируемые нитрат-анионами⁷⁹.

Мезо-тетрапиридилпорфин не образует *sat*-формы в смесях уксусная кислота — вода¹⁰⁶, а скорости комплексообразования, соответствующие первому порядку по металлу и порфирину, убывают в ряду $Cu > Zn > Co > Ni$. Скорость процесса в случае меди проявляет обратную зависимость от активности водородных ионов, которая необъяснима, поскольку для этого порфирина не известно диссоциационного равновесия в изученном ряду. Скорости проявляют интересную зависимость от концентрации уксусной кислоты, с минимумом при 50% и максимумом около 90%, что было отнесено за счет смешанной координационной сферы меди.

Плэйн с сотрудниками показали, что комплексообразование Mg и Zn катализируется азотсодержащими основаниями. Для Zn¹⁰⁷ при постоянном рН скорость комплексообразования v равна

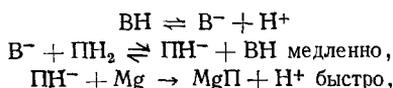
$$v = k [Zn] \cdot [ПН_3^+] + k' [Zn] \cdot [ПН_2] \cdot [В],$$

где В — пиридин, метилзамещенные пиридины или имидазол. Тот факт, что 2,6-диметилпиридин каталитически неактивен, служит доказательством координации оснований с Zn в ходе процесса. При этом скорость координационного взаимодействия возрастает с основностью лиганда.

Для Mg в метаноле¹⁰⁸ было найдено, что скорость равна

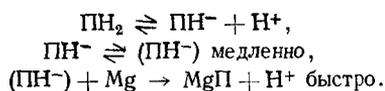
$$v = k_1 [ПН_2]/[H^+] + k_2 [ПН_2] \cdot [Mg] \cdot [ПИ]/[H^+].$$

Из-за ограничений, присущих кинетическому методу, нельзя различить два варианта для некатализируемых путей: где В⁻ — основание (ОН⁻, СН₃О⁻ и т. п.).



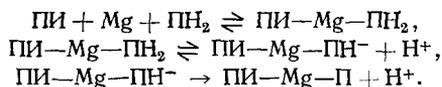
где В⁻ — основание (ОН⁻, СН₃О⁻ и т. п.)

и



Обе серии реакций более концентрируют внимание на диссоциативном, чем на ассоциативном механизме.

Для катализируемого пути предполагается нижеследующая последовательность реакций:



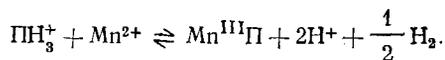
Была постулирована диссоциация порфиринового протона от комплекса магний — пиридин — порфирин, подобная происходящей в случае *sat*-реакции. Поскольку Mg при комплексообразовании — один из самых «медленных» ионов, предположили¹⁰⁸, что пиридин, изменяя координа-

ционную сферу Mg, несколько увеличивает его реакционную способность в процессе аддуктообразования.

На скорость комплексообразования влияют заряд на порфирине и его окружение. Так, в случае Fe^{II} в 10%-ном растворе пиридина при постоянном рН скорости возрастают с числом отрицательно заряженных карбоксильных групп на порфирине, равным соответственно 8, 4 и 2 для уро-, копро- и гематопорфирина⁹⁸. Скорости изменяются в 370 раз и зависят от энтропии активации. Последнее обстоятельство было подтверждено тем, что с возрастанием числа отрицательных кислотных функциональных групп все более стабилизируется активированный *sat*-комплекс. Аналогично, скорость включения Си в отрицательно заряженный порфирин с двумя сульфогруппами превышает скорость комплексообразования с тетрапиридилпорфином более, чем в четыре раза¹⁰⁹. Найдено, что Си координируется диметилловым эфиром протопорфирина, растворенного в отрицательном детергенте — додецилсульфате натрия, в 20 000 раз быстрее, чем в положительно заряженном цетилтриметиламмонийбромиде¹¹⁰. Энергия активации реакции в отрицательном детергенте на 7 ккал/моль меньше, чем в положительном.

В нескольких работах^{106, 107} нашли, что по величине относительной скорости комплексообразования в водном растворе ионы металлов приблизительно можно расположить в ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+} \gg \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$. Эти относительные скорости изменяются в общем параллельно скоростям обмена воды с помощью аква-ионов¹⁰⁶. Высказано⁹⁸ предположение о том, что малая скорость реакций металл — порфирин по сравнению с реакциями с другими типами лигандов обусловлена необходимостью одновременно удалить более, чем одну молекулу лиганда, связанную с центральным катионом перед комплексообразованием. Найдено¹¹¹, что некоторые внутриорбитальные хелатирующие агенты могут как катализировать, так и ингибировать процесс комплексообразования Си. Это явление объясняется на основе предположения о делокализации заряда катиона и постепенном освобождении его от остаточной координационной сферы.

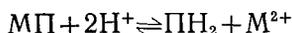
Брисбин и Балахура¹¹² показали, что при смешении Mn^{2+} с дикатионом гематопорфирина в ледяной уксусной кислоте быстро появляется спектр монокатиона; то же обнаружено для Fe^{3+} - и Co^{3+} -ацетатов, но Zn^{2+} и Cu^{2+} не образуют такого промежуточного соединения. Продуктом взаимодействия порфирина с Mn^{II} является Mn^{III}P , которой образуется по реакции первого порядка по Mn^{II} и PH_3^+ . Эту реакцию можно записать так:



Кингхэм и Брисбин¹¹³ обнаружили, что скорости комплексообразования ионов металлов первого переходного ряда с гематопорфирином в ледяной уксусной кислоте изменяются параллельно изменениям энергии стабилизации кристаллического поля для процесса S_N2 (координационное число изменяется от 6 до 7). Аналогично, таким же оказался порядок реакции образования комплексов Zn и Cd с порфирином и N-метилпорфирином. Однако скорость во втором случае была примерно в 105 раз больше, чем в первом. Это различие нельзя объяснить ни основностью, ни статистическими факторами: оно было связано с непланарностью молекул N-метилпорфирина, которая обуславливает атаку ионом металла порфириновой системы только с одной стороны¹¹⁴.

VIII. УСТОЙЧИВОСТЬ ИОНОВ МЕТАЛЛА В МЕТАЛЛОПОРФИРИНАХ

Для исследования устойчивости ионов металла в металлопорфиринах применялись различные методы. Среди них — катализируемые кислотами реакции диссоциации вида:

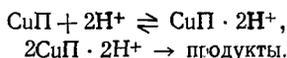


Качественные исследования⁶ показали, что вода разлагает главным образом хелаты щелочных металлов, Са, Ве, Нг и Рб; разбавленные кислоты — комплексы Zn, Cd и Mg, тогда как концентрированная серная или метан-сульфокислоты¹¹⁵ деме­таллизируют производные Cu, Ni, Co и трехвалентных Fe и Mn. Для выделения ионов металлов, координированных с более основными порфиринами¹¹⁶, требуются среды с более низкой кислотностью.

В смесях серная кислота — уксусная кислота скорости выделения ионов металлов располагаются в ряд¹¹⁷ $\text{Co} > \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$. Диссоциация Cu-этиопорфина в этой среде подчиняется уравнению

$$-d[\text{CuП}]/dt = k[\text{CuП}]^2 \cdot [h_0]^4,$$

что предполагает механизм

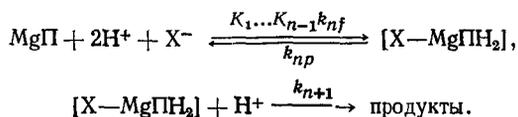


Эти экспериментальные методы неоднократно проверялись^{118, 119}.

Изучена¹¹⁹ кинетика разложения MgП в метаноле, содержащем хлорную кислоту, пиридин и воду. Наблюдаемый порядок реакции описывается уравнением:

$$-d[\text{MgП}]/dt = [\text{MgП}] \{k_1[\text{H}^+]^3/(\rho_1 + [\text{H}^+]) + k_2[\text{ПИ}] \cdot [\text{H}^+]/\rho_2 + [\text{H}^+] + k_3[\text{ПИ}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]^2\}.$$

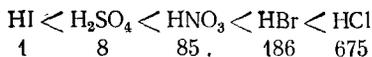
Механизм для данной схемы такой:



Целый ряд протонированных или координированных форм определяет стадию, ответственную за конечную скорость реакции. Такой стадией может быть третья протонизация или процесс, предшествующий протонированию при высоких кислотностях среды. Протонирование и координация взаимно облегчают протекание одно другого, так что «взаимно удовлетворяются требования координации иона магния и атомов азота порфина вследствие ослабления связи Mg—N и удаления иона металла от плоскости порфина»¹¹⁹.

Реакция отщепления Mn^{II} от гематопорфина¹²⁰ в водноэтанольных смесях имеет первый порядок по М и П. Этот порядок относительно H⁺ сохраняется при низких и высоких кислотностях, но повышается при средних рН.

Единственная реакция сольволиза, катализируемого кислотой, для металлопорфиринов в водном растворе — реакция отщепления Zn от водорастворимого мезо-тетра(4-N-метилпиридил)порфина^{109, 121}. Реакция имеет первый порядок по Zn и П при концентрациях кислоты 1,0 M. Относительные скорости реакции располагаются в ряд:



$$1 \quad 8 \quad 85 \quad 186 \quad 675$$

и описываются уравнением:

$$-d[\text{ZnП}]/dt = k_s [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{X}^-]^2,$$

где k_s изменяется в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Для NO_3^- приведенное уравнение должно быть возведено в квадрат относительно $[\text{H}^+]$, но относительно $[\text{NO}_3^-]$ — первого порядка. В смесях HCl — метанол¹²² скорости выделения иона Zn из цинк-порфиринов увеличивались с повышением основности порфирина. Было выведено соотношение для скорости реакции

$$R = k[\text{ZnП}] \cdot [\text{HCl}]^x / (\rho + [\text{HCl}]),$$

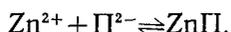
в случае порфиринов ($x=3$) и N-метилпорфиринов ($x=2$). По отношению к порфиринам N-метилпроизводные координированы скорее в положениях 3, чем 4. Предполагалось, что один или два протона атакуют неподеленные пары противоположных пиррольных атомов азота, изгибая при этом плоскости этих пирролов вниз. Два других пиррольных фрагмента поднимаются вверх, выдвигая, таким образом, координированный Zn из теперь формально нейтральной молекулы порфирина. В предполагаемой конфигурации один или два атома галогена занимают свободные координационные места иона цинка. Атака последнего протона в любом случае делает ион металла монокоординированным по отношению к порфируну, что и приводит к сольволизу. При этом не должно наблюдаться значительного переноса заряда (от Zn^{2+} к P^{2-}).

Айзнер и Хардинг¹²³ продемонстрировали возможность расположения металлопорфиринов в ряд по устойчивости (в зависимости от числа эквивалентов атомов лития в этилендиамина, требующихся для нейтрализации иона металла). Приблизительный порядок такой:



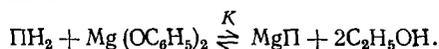
Механизм этого явления был неясен, но Флейшер⁹ отметил, что длины связей между азотом порфирина и ионом металла проявляют корреляцию с тенденцией комплексов к диссоциации.

Демпси с сотрудниками⁴ определили константу равновесия ($\lg K_s = 29$) для следующей реакции, включающей мезопорфирин:



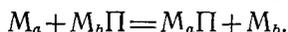
Большая величина ее указывает на крайне высокую устойчивость четырехкоординированных хелатов по сравнению с комплексами менее жестких лигандов. Эти равновесия были слабо изучены, так как не были известны необходимые константы превращения $\text{P}^{2-} \rightarrow \text{ПН}_2$. Кроме того, равновесие достигается очень медленно, или настолько сдвинуто в одну сторону, что затрудняет определение параметров реакции.

Корвин и Уэй¹¹⁶ изучили равновесие между порфиринами и хлоридами при 100°K в феноле



Было установлено, что комплексные соединения порфиринов являются более устойчивыми, чем менее основные хлорины, а этиопорфирин вытесняет Mg из соответствующего хлоринового комплекса в кипящей уксусной кислоте¹²⁴.

Барнс и Дорр¹²⁵ исследовали замещение одного двухвалентного иона, координированного в хелате мезотетрафенилпорфина, другим:



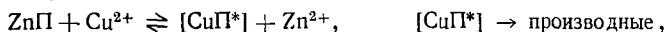
В этом случае не удалось измерить равновесия, а относительный порядок замещения был: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Li}_2 > \text{Na}_2 > \text{K}_2$, или: малые

двухвалентные >большие двухвалентные> ионы щелочных металлов. Подобные же результаты были получены и другими авторами⁶.

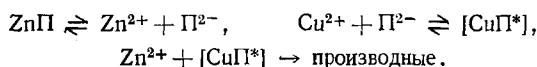
Кинстические измерения показали возможность реализации многочисленных механизмов при таких изменениях¹²⁶. Например, в системе Cu—ZnП соотношение, описывающее скорость реакции в кипящем пиридине, оказалось таким:

$$-d[\text{ZnП}]/dt = k[\text{ZnП}] \cdot [\text{Cu}]/(k' + [\text{Zn}]).$$

Это согласуется с несколькими механизмами, включающими неустойчивые промежуточные соединения, например,



или



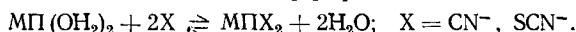
Реакции Zn—CdП и Zn—HgП имели первый порядок относительно иона металла и порфирина, тогда как реакция Zn—Pb имела второй порядок по Zn. Промежуточные свободные основания удалялись, а реакция Zn—PbП катализировалась с помощью Hg^{II}.

При нормальных условиях большинство металлопорфиринов очень устойчивы к замещению определенным изотопом. Незначительное замещение было найдено в Mg-хлорофилле (*a* или *b*)¹²⁷, Fe^{III}-порфиринах¹²⁸, Cu-феофитине и Co-мезопорфирине¹²⁹. Ионы натрия быстро обмениваются с двунатриевыми порфиринами¹³⁰, а Mg обменивается с хлорофильными производными в петролейноэфирном экстракте из растительного материала¹³⁰. Ионы Fe обмениваются с железистыми дейтеропорфиринами в резорциновых расплавах⁶.

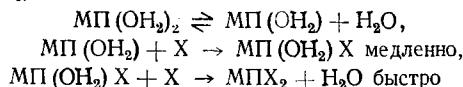
Рассматривая различные критерии «устойчивости», Филлипс³ получил следующий ряд: Pt^{II} > Pd^{II} > Ni^{II} > Co^{II} > Ag^{II} > Cu^{II} > Zn^{II} > Mg^{II} > Cd^{II} > Sn^{II} > Li₂ > Na₂ > Ba^{II} > K₂ > Ag₂^I. Чем более «устойчив» ион металла, тем выше чистый положительный заряд на порфириновом кольце. Так, потенциалы одноэлектронного окисления металлопорфиринов¹³¹ увеличиваются со стабильностью иона металла, а потенциалы восстановления подчиняются обратной зависимости.

IX. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА

Флейшер и сотр.¹³² изучали кинетику реакций нуклеофильного замещения диакво-Fe^{III}- и Co^{III}-гематопорфирина ионами CN⁻ и SCN⁻



Наблюдаемые скорости всегда были первого порядка относительно порфиринов, причем в случае Fe^{III} скорости следовали линейной зависимости и не зависели от природы анионы (X⁻). Для всех реакций был принят механизм S_N1:

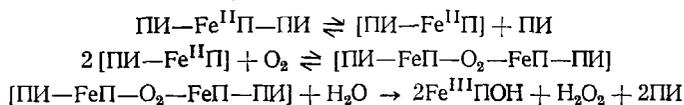


Реакции замещения кобальта были быстрыми по сравнению с большинством *d*⁶-систем, что вызвало предположение о делокализации электрона в порфириновой молекуле. Было отмечено, что по кинетическим соображениям механизм замещения ионной пары не может быть отклонен.

Для мономеризации Fe^{III}-протопорфирина был использован этанол; для выяснения механизма присоединения имидазола к гемину было использовано изучение температурного скачка и расширение линии в

Окисление, таким образом, идет и прямым внешнесферным (k_b) путем, и внутрисферным путем с образованием «оксигема». Показано, что скорости окисления снижаются с полярностью растворителя, в соответствии с предположением, что оксигем разлагается на O_2^- (или HO_2) и $Fe^{III}P$.

Коэн и Кофи¹³⁸, однако, обнаружили более сложную зависимость скорости окисления в бензол-пиридиновых растворителях. Предложенный ими механизм имеет вид:



В противоположность приведенным выше исследованиям в воде, авторы¹³⁸ не нашли подтверждения внешнесферной реакции. Их механизм основывается на координации одной молекулы O_2 с двумя молекулами Fe -порфирина перед переносом электрона и на требовании наличия двух восстанавливающих эквивалентов на реакционном центре.

В согласии с этими соображениями Корвин с сотр.^{139, 140} показали обратимое окисгенирование комплексов бис-имидазола и бипиридила с мезогемами и протогемами в твердом состоянии, а Уэнг¹⁴¹ описал несколько новых моделей оксидазных систем гемоглобина и цитохрома.

Найдено, что растворители с диэлектрическими постоянными выше, чем $\sim 12^{94}$ и ненасыщенные углеводороды⁹⁵ вызывают окисление Co^{II} -порфиринов в Co^{III} -порфирины. Процесс окисления, индуцируемый растворителем, может быть обратимым (при удалении растворителя). Однако, в случае олефинов порфирин разлагается. Изомеризация *цис*- в *транс*-2-бутен и спектральные сдвиги указывают на образование π -связи между ионом металла и углеводородом. Возникновение такой связи облегчает образование октаэдрической координации Co^{II} , и тем самым делает комплекс двухвалентного кобальта менее устойчивым, чем комплекс Co^{III} . Окисление Fe^{II} , вызываемое олефинами, однако, было приписано перекисным примесям¹⁴². Описаны также реакции ферропорфиринов с алкилгалогенидами, хинонами, нитро- и нитрозосоединениями¹⁴³⁻¹⁴⁶.

ДОПОЛНЕНИЯ ПЕРЕВОДЧИКОВ

Чтобы представить современное состояние координационной химии металлопорфиринов, необходимо, помимо данных Хэмбрайта, рассмотреть материалы, сосредоточенные в обзорах¹⁴⁷⁻¹⁵³ и монографиях¹⁵⁴⁻¹⁵⁶, и в оригинальных статьях, вошедших в указанные литературные источники и появившихся после выхода их в свет.

Синтезом комплексов лантаноидов¹⁵⁷ и актиноидов^{157, 158} достигнут существенный прогресс в синтетической химии металлопорфиринов: как справедливо отмечают авторы¹⁵⁸, теперь не осталось белых мест в таблице, охватывающей элементы, могущие образовывать комплексы с порфиринами¹⁵¹. Оба типа новых комплексов получены методом обмена лигандов: из 2,4-пентадионат соответствующих металлов в среде 1,2,4-трихлорбензола^{157, 158}. Тот же метод, но с использованием карбонильных^{46, 159-165} и гидридных¹⁶⁴ комплексов, использован для получения других трудно доступных металлопорфиринов (хрома, молибдена, рутения, иридия, рения и технеция). Небезынтересна методика получения комплексных соединений порфиринов окислительной циклизацией биленов — в^{156, 165} и биладииенов — в^{156, 165}.

В серии работ^{147, 151, 154, 168} описаны биметаллические комплексы. При получении их учтена способность металлопорфиринов выступать в качестве льейсовских оснований и образовывать аддукты с солями металлов в безводных органических средах^{147, 151}.

Успешно развивается синтетическая химия металлоорганических производных порфиринов^{151, 167, 169}.

Учитывая трудности, возникающие вследствие ограниченной растворимости в воде многих порфириновых систем, используемых в качестве лигандов, для синтеза металлопорфиринов предложено применять диметилформамид, ацетон, диоксан и этанол¹⁵¹. Особенно эффективным в синтетической химии металлопорфиринов оказался диметил-

формами, который благодаря высокой диэлектрической проницаемости способствует диссоциации как порфиринов, так и солей металлов¹⁷⁰.

В серии исследований изучены геометрические возможности вхождения ионов металлов в порфириновый цикл¹⁵¹. С этих позиций объяснено¹⁵¹ отсутствие порфириновых комплексов для лантанондов и актиноидов: металлы с радиусом больше определенного размера не могут внедряться в порфириновое кольцо. Однако после получения комплексов лантанондов^{157, 158} и актиноидов¹⁵⁸ все эти рассуждения потеряли смысл.

Можно оспорить положение Остфельда и Судзуи¹⁵⁴ о том, что порфиринами являются только производные порфина, а поэтому среди порфириновых комплексов не следует рассматривать хлорофилл, кобаламины, цитохромы и другие металлокомплексы с частично модифицированными боковыми звеньями при сохранении порфиринового скелета.

Видимо, правы те исследователи^{148, 149, 152, 171–178}, которые ведут сравнительное изучение аналогов металлопорфиринов. Среди последних особенно интересны комплексы корринов (природных биологически активных соединений)^{177, 178}, металлопорфирины с кислород- и серосодержащими гетероароматическими циклами¹⁵², а также термостойкие би- и полиметаллические производные полифтадацианинов^{179–185}.

В связи со значительным местом аддуктообразования в координационной химии металлопорфиринов (см. главу VI настоящего обзора) необходимо привлечь данные работ^{151, 154, 186–187} по молекулярным соединениям¹⁵¹ и, в частности, комплексам с переносом заряда (КПЗ) с органическими акцепторами. Установлено¹⁸⁷, что металлопорфирины являются сильнейшими органическими донорами электронов — их КПЗ с тетрацианхинодиметаном (ТЦХД) имеют полосы переноса заряда (ПЗ) в столь длинноволновой области (1300–1400 нм), в которой не поглощает ни один из известных* комплексов ТЦХД^{189, 190}.

С помощью рентгеноструктурного анализа расшифровано строение металлопорфиринов, в которых металл по стерическим соображениям не может войти в порфириновый цикл и расположен над плоскостью порфиринового кольца. К этим комплексным соединениям относится металлопорфирины железа в определенных степенях окисления¹⁹¹, моно- и димерные производные^{192–194}, ацетатные и ацетилацетонатные комплексы скандия, циркония и гафния с координационным числом больше шести^{195, 196}. Безусловно, такую же структуру должны иметь комплексы актиноидов¹⁵⁷ и лантанондов^{157, 158}.

Механизм комплексообразования (см. главу VII настоящего обзора) невозможно обсуждать без данных, полученных в результате систематических исследований Березина и сотр.^{148, 149, 197–207}. Авторами проведен детальный анализ влияния структурных особенностей реагентов на кинетические параметры реакции порфиринов с солями металлов. Показан¹⁵⁹ вклад уходящих и входящих групп (лигандов) в энергетiku переходного состояния реакции комплексообразования, предложен механизм ассоциативно-диссоциативной активизации для реакции взаимодействия солей металлов с порфиринами. Детально рассмотрены вопросы образования и устойчивости промежуточных молекулярных соединений (интермедиатов, *sat*-комплексов¹⁰³), играющих исключительно важную роль в понимании механизма комплексообразования порфиринов^{148, 149, 197}. Не имея принципиальных возражений по поводу оценки факторов, ответственных за устойчивость интермедиатов¹⁹⁷, мы бы считали необходимым учитывать в этом вопросе и льюисовскую кислотность солей металлов²⁰⁸. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что наиболее устойчивые *sat*-комплексы образуются в ходе взаимодействия порфиринов с солями металлов со значительной льюисовской кислотностью. Кроме того, другие факторы (полярность среды) действуют в случае образования молекулярных комплексов льюисовских кислот так же, как и при возникновении и стабилизации интермедиатов в реакции комплексообразования порфиринов.

Обсуждены^{148, 149, 197–207} зависимость кинетики и термодинамики реакции от природы металла и аниона соли, характера растворителя¹⁹⁹, солевого фона²⁰¹, влияние универсальной и специфической сольватации молекул порфиринов и солей металлов^{149, 198}.

Установлено¹⁴⁹, что основной особенностью реакций образования металлопорфиринов является их медленное течение в сравнении с другими лигандными системами. Это связывается^{148, 149} с малой подвижностью порфириновых молекул в растворе и низкой степенью их кислотной диссоциации.

Достигнуты заметные успехи в изучении комплексообразования порфиринов в неводных средах¹⁴⁹: 1) предложено стереохимическое уравнение реакции для органических растворителей с низким ионизирующим действием; 2) показано, что порфирин вступает в элементарный акт в виде недиссоциированной молекулы — ПН₂; 3) установлено, что основной вклад в общую энергию активации вносит энергия растяжения НН-связи.

* Исключение составляет ион-радикальная соль Cs^+ ТЦХД, имеющая ПЗ при 1390 нм¹⁸⁹.

Большое внимание уделено исследованию влияния структурных модификаций молекулы порфиринов и их комплексообразующей способности^{149, 197, 200, 209}.

В работе²⁰⁹ критически оценен тезис Фалька⁶ о снижении скорости комплексообразования и уменьшения термодинамической устойчивости металл-хелатов порфиринового ряда с уменьшением основности атомов азота порфиринового цикла или в результате введения изоцикла. Авторы на основе экспериментальных данных приходят²⁰⁹ по существу к противоположному заключению: «в изоэнтропийных реакциях координации порфиринов солями металлов заместители, вызывающие рост электронной плотности на атомах азота реакционного центра порфиринов, вызовут снижение скорости комплексообразования и рост прочности металлопорфирина».

Глава VIII должна быть дополнена данными¹⁴⁹ по диссоциации металлопорфиринов в растворах кислот и в других протонодонорных средах в зависимости от устойчивости комплексных соединений (диссоциация стабильных и лабильных комплексов порфиринов). Здесь же полезно рассмотреть термодинамическую и фотохимическую устойчивость металлопорфиринов, сведения о которых содержатся в^{147-149, 152}.

Реакции, приведенные на рис. 2, охватывают далеко не полный круг превращений, которым подвергаются металлопорфирины. Принципиально важна реакция обратимого фотовосстановления соединений ряда металлопорфиринов^{147, 154, 210}, открытая в 1948 г. Красновским²¹¹ на примере хлорофилла. Не менее интересны реакции обратимого окисления металлопорфиринов¹⁵⁰, существенную роль в которых играет одноэлектронный перенос²¹². Известны¹⁵² многочисленные внутримолекулярные перегруппировки металлопорфиринов; рассмотрены¹⁴⁷ реакции гидрирования и дегидрирования пиррольных колец порфирина в различных условиях (темновое и фотохимическое).

Обсуждено¹⁵² влияние металла на реакционную способность порфириновой системы. Установлено¹⁵² резкое возрастание активности дейтерообмена¹⁴⁷ в медных и железных комплексах порфиринов по сравнению с порфириновыми системами, не включающими металлы. Показано и влияние природы металла на скорость реакции в отдельных превращениях, протекающих с участием порфиринового цикла металлопорфиринов. На примере формилирования этиопорфириновых комплексов по Вильсмайеру обнаружено²¹³ ускорение реакции в ряду $\text{Cu}^{\text{II}} \sim \text{Ni}^{\text{II}} < \text{Co}^{\text{II}}$. Вместе с тем Mn^{III} и Fe^{III} комплексы этиопорфирина в это превращение не вступают²¹³.

Значение металлопорфиринов общеизвестно: они являются полупроводниками и сверхпроводниками, антибластиками, катализаторами и красителями. Однако, самое главное их значение в исключительной биологической роли. В основном в этой связи фрагменты металлопорфириновой системы и прежде всего комплексы с металлоциклом, содержащим четыре атома азота, стали классическими объектами изучения в координационной^{153, 176-178, 214} и бионеорганической²¹⁵ химии*. Недаром в¹⁵³ подчеркнута, что порфирины и их аналоги являются высшим классом квадридентатных хелатных агентов.

С другой стороны, подход к изучению металлокомплексов порфиринов, тщательная и всесторонняя разработка координационной химии металлопорфиринов, продемонстрированные настоящим образом, должны быть использованы при изучении многих объектов и процессов химии комплексных соединений. Это касается прежде всего изучения кислотно-основных свойств комплексов (аддуктообразование льюисовских кислот и оснований), к которым проявляется постоянный интерес^{208, 211, 216, 217}.

Разработка механизма комплексообразования металлопорфиринов показывает, как важно учитывать различные факторы при выводах о стереохимии комплексообразования. Обнаружение, выделение и установление факторов устойчивости промежуточных в ходе комплексообразования соединений (интермедиатов, *sat*-комплексов) является безусловно вкладом общехимического значения в изучение кинетики и механизма реакций, донорно-акцепторного взаимодействия в целом, и количественных аспектов льюисовской кислотности и основности, в частности.

Обнаружение среди металлопорфиринов комплексов с вынесенным над плоскостью цикла атомом металла заставляет по-новому взглянуть на возможность синтеза и структуру ряда металл-хелатов, в клетки которых «не помещается» атом металла. К таким системам вполне могут быть отнесены краун-эфиры и крипаты, координационная химия которых разрабатывается сейчас высокими темпами^{153, 218-220}.

В проблеме изучения реакционной способности координированных лигандов^{153, 221, 222} важное место должны занять методы координационной химии металлопорфиринов.

* * *

За время пребывания рукописи в редакции опубликованы данные по синтезу новых металлопорфиринов: комплексов двухвалентной ртути с мезо-тетрафенилпорфирином и N-метилпорфирином²²³, титанила с алкил- и арилзамещенными порфиринами²²⁴, двухвалентного кобальта и FeCl_3 с циклофановыми порфириновыми системами

* См. многочисленные работы, цитированные в^{153, 186-178, 214, 215}.

ми²²⁵, одновалентного родия с прото-, дейтеро-, октаэтил- и этиопорфиринами²²⁶, двухвалентного осмия²²⁷ и четырехвалентных циркония и гафния с октаэтилпорфирином²²⁸. Синтезированы и исследованы различными физико-химическими методами комплексы порфиринов с карбонилами родия²²⁶, ди-родия²²⁹ и осмия²³⁰.

Проведены рентгеноструктурные исследования впервые синтезированных нитрозил- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилпорфирината (1-метилимидазол) железа²³¹ и пероксотитаноктаэтилпорфирина — первого пероксометаллопорфирина с дикислородным лигандом, симметрично связанным обоими O-атомами²³².

Спектроскопическое исследование (электронные, колебательные, ЭПР- и ЯМР-спектры) металлопорфиринов дало возможность установить влияние) металлоионов на ассоциативные процессы²³³ и электроотрицательных заместителей в порфириновом кольце на электронные спектры комплексов²³⁴, показать ошибочность гипотезы о 16-членном механизме π -электронной делокализации в порфириновом цикле²³⁵, обсудить эффекты кольцевого тока и зависимость химсдвига ¹³C от иона металла²³⁶, рассчитать относительные орбитальные энергии *d*-орбиталей и параметры спин-орбитального взаимодействия для кобальтовых комплексов тетра-(*n*-карбоксилфенил)порфирината-кобальта (II)²³⁷, обнаружить заметные различия в степени поляризации фосфоресценции хлорофиллоподобных молекул²³⁸ и характера спектров резонансного комбинационного рассеяния анион-радикалов и дивалентных металлопорфиринов²³⁹ от природы металла. Проведено изучение электронного строения металлопорфиринов с привлечением расчетных методов квантовой химии^{240–245}.

Большое число исследований^{225, 231, 232, 237, 246–253} посвящено изучению процесса аксиальной координации металлопорфиринами разнообразных лигандов, лежащего в основе функционирования ферментативных систем²⁴⁶. В этом процессе металлопорфирины выступают в качестве льюисовских кислот, способных образовывать аддукты с σ ^{225, 231, 232, 246–249} и π -донорами²⁴². Вместе с тем, металлопорфирины являются и льюисовскими основаниями, образуя биядерные комплексы с σ (SbCl₅)²⁵⁴ — и аддукты с π (тринитробензол)^{251, 255}-акцепторами.

Проведены исследования кинетической устойчивости комплексов с Zn²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ с производными мезо-порфирина²⁵⁶; Fe³⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ с $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетрафенилпорфиринном²⁵⁷ в ледяной уксусной кислоте в зависимости от концентрации моногидрата H₂SO₄. Реакция диссоциации имеет первый порядок по концентрации комплексов.

Установлено, что в этаноле и его смеси с бензолом наиболее активны при комплексобразовании с этиопорфирином мономерные частицы ацетата меди (CuAc₂), тогда как димерные частицы (CuAc₂)₂ менее активны²⁵⁸.

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика реакции N-метилтетрафенилпорфиринатамеди²⁺ с ди-*n*-бутиламином, в результате которой образуется планарный комплекс²⁵². Скорость реакции выражается уравнением первого порядка относительно обоих реагентов. Высказаны соображения в пользу протекания этой реакции по двум параллельным механизмам, рассчитаны термодинамические параметры процесса²⁵².

Методом рамановского лазерного скачка температуры изучена кинетика процесса гидратации $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетра(2N-метилпиридин)-порфината никеля²⁵⁹. Предположено, что медленной стадией реакции является присоединение первой молекулы воды, сопровождающееся изменением спинового состояния. Изучена²⁶⁰ реакция электрохимического окисления магниевого октаэтилпорфиринового комплекса (MgL) NO₂ и NaNO₂ в CH₂Cl₂, приводящая к получению π -катион радикала MgL⁺ и π -катиона MgL⁺⁺.

Актуальность тематики, посвященной химии металлопорфиринов, подчеркнута выходом в 1975—1977 гг. двух монографий^{261, 262} и ряда обзоров^{263–265}.

Широкое использование современных достижений координационной химии безусловно послужит дальнейшему прогрессу в изучении металлопорфиринов, которые «выбрала природа для осуществления своих самых основных биохимических процессов»¹⁷⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fischer, H. Orth, Die Chemie des Pyrrols. Akad. Verlagsgesellschaft, v. 2, part I, Leipzig, 1937.
2. R. Lemberg, J. W. Legge, Haematin Compounds and Bile Pigments. Interscience. N. Y., 1949.
3. J. N. Phillips, Rev. Pure Appl. Chem., 10, 35 (1960).
4. J. E. Falk, R. Lemberg, R. K. Morton (eds.), Haematin Enzymes, Pergamon Press, London, 1961.
5. J. E. Falk, J. N. Phillips, in Chelating Agents and Metal Chelates (eds.), F. P. Dwyer, D. P. Mellor. Acad. Press, N. Y., 1964, p. 442.
6. J. E. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, Amsterdam, 1964.
7. J. N. Phillips, in Comprehensive Biochemistry (eds) M. Florkin, H. E. Stoltz, v. 9, Elsevier, Amsterdam, p. 34.

8. J. L. Hoard, in *The Chemistry of Hemes and Hemoproteins*, (eds.), B. Chance, R. W. Estbrook, T. Yonetani, Acad. Press, N. Y., 1966.
9. B. Fleischer, *Accounts Chem. Res.*, 3, 105 (1970).
10. H. H. Inhoffen, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 17, 443 (1968).
11. A. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.*, 32, 476 (1967).
12. F. R. Longo, M. G. Finarelli, J. B. Kim, *J. Heterocycl. Chem.*, 6, 927 (1969).
13. E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.*, 1, 493 (1962).
14. H. W. Whitlock, R. Hanaver, *J. Org. Chem.*, 33, 2169 (1968).
15. W. S. Caughey, J. O. Alben, W. Y. Fujimoto, J. L. York, *Там же*, 31, 2631 (1966).
16. W. S. Caughey, W. Y. Fujimoto, B. P. Johnson, *Biochemistry*, 5, 3830 (1966).
17. R. N. Harris, A. W. Johnson, I. T. Kay, *Quart. Rev.*, 20, 211 (1966).
18. W. H. McEwan, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 711 (1946).
19. R. C. Ellingson, A. H. Corwin, *Там же*, 68, 1112 (1946).
20. G. R. Dearden, A. H. Jackson, *Chem. Commun.*, (1970), 205.
21. M. J. Broadhurst, R. Grigg, G. Shelton, *Там же*, (1970), 231.
22. L. K. Gottwald, E. F. Ullman, *Tetrahedron Letters*, 36, 3071 (1969).
23. F. R. Longo, J. D. Finarelli, E. Schmalzbach, *J. Phys. Chem.*, 74, 3296 (1970).
24. A. Neuberger, J. J. Scott, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A213, 307 (1952).
25. P. Hambricht, E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.*, 9, 1757 (1970).
26. J. N. Phillips, in *Current Trends in Heterocyclic Chemistry*, (eds.), A. Albert, G. M. Badger, C. W. Shopper, Butterworth, London, 1965, p. 30.
27. B. F. Burnham, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1547 (1970).
28. E. B. Fleischer, A. L. Stone, *Там же*, 90, 2735 (1968).
29. E. B. Fleischer, L. Webb, *J. Phys. Chem.*, 67, 1131 (1963).
30. A. Treibs, *Liebigs Ann. Chem.*, 728, 115 (1969).
31. P. Rothermund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1808 (1948).
32. G. D. Dorough, C. Miller, F. M. Huennekens, *Там же*, 74, 3974 (1952).
33. J. O. Alben, W. H. Fuchsman, C. A. Beaudreau, W. S. Caughey, *Biochemistry*, 7, 624 (1968).
34. N. Sadasivan, H. I. Eberspaecher, W. H. Fuchsman, W. S. Caughey, *Там же*, 8, 534 (1969).
35. P. E. Wei, A. H. Corwin, R. Arellano, *J. Org. Chem.*, 27, 3344 (1962).
36. E. B. Fleischer, A. Laszlo, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 373 (1969).
37. L. J. Boucher, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6640 (1968).
38. M. Calvin, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 15, 1 (1965).
39. B. D. Boylan, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5472 (1967).
40. A. R. Kane, R. G. Yalman, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, 7, 2588 (1968).
41. A. D. Adler, J. H. Green, M. Mautner, *Org. Mass. Spectrom.*, 3, 955 (1970).
42. L. J. Boucher, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4073 (1967).
43. T. S. Srivastava, E. B. Fleischer, *Там же*, 92, 5518 (1970).
44. N. Sadasivan, E. B. Fleischer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 591 (1968).
45. E. B. Fleischer, D. Lavallee, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7132 (1967).
46. H. Tsutsui, R. A. Velapoldi, K. Suzuki, F. Vohwinkel, M. Ichikawa, T. Koyane, *Там же*, 91, 6262 (1969).
47. A. B. P. Lever, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7, 27 (1965).
48. L. Vogt, A. Zalkin, D. Templeton, *Inorg. Chem.*, 6, 1725 (1967).
49. J. A. Elvidge, A. B. P. Lever, *Proc. Chem. Soc.* 1959, 195.
50. E. B. Fleischer, *Lecture at Howard University*, 1970.
51. E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2403 (1969).
52. I. A. Cohen, *Там же*, 91, 1980 (1969).
53. T. B. Storm, *Там же*, 92, 1423 (1970).
54. M. F. Reich, I. A. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 343 (1970).
55. U. J. Gogan, Z. U. Siddiqui, *Chem. Commun.*, 1970, 284.
56. G. W. Hodgson, E. Peterson, K. A. Knenovolden, E. Bunnenberg, B. Halder, C. Ponnampuruma, *Science*, 30, 763 (1970).
57. D. A. Clarke, D. Dolphin, R. G. Rigg, A. W. Johnson, H. A. Pinnock, *J. Chem. Soc. (C)*, 1968, 881.
58. A. Wolburg, J. Manassen, *Inorg. Chem.*, 9, 2365 (1970); *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2983 (1970).
59. E. W. Baker, *Lecture at Howard University*, 1970.
60. B. Burnham, *J. Chromatogr.*, 41, 394 (1969).
61. F. E. Senftle, W. P. Hambricht, in *Biological Effects of Magnetic Fields*, (ed.) M. Barnohti, v. 2, Plenum Press, N. Y., 1969, p. 261.
62. W. P. Hambricht, A. N. Thorpe, C. C. Alexander, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 3139 (1968).
63. R. J. Abraham, P. F. Swinton, *J. Chem. Soc. (B)*, 1969, 903.
64. B. D. McLees, W. S. Caughey, *Biochemistry*, 7, 642 (1968).
65. R. Havemann, W. Haberditzl, K. H. Mader, *Z. Phys. Chem.*, 218, 71 (1961).

66. H. A. O. Hill, K. G. Morallee, *Chem. Communs*, 1970, 266.
67. K. Wuthrich, R. G. Schulman, R. J. Wyluda, W. S. Caughey, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 62, 636 (1969).
68. W. S. Caughey, L. F. Johnson, *Chem. Communs*, 1969, 1362.
69. S. Sullivan, P. Hambright, B. J. Evans, A. Thorpe, J. Weaver, *Arch. Biochem. Biophys.*, 137, 51 (1970).
70. C. Maricondi, W. Swijt, D. K. Straub, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5205 (1969).
71. P. L. Richards, W. S. Caughey, H. Eberspaecher, G. Feher, M. Malley, *J. Chem. Phys.*, 47, 1187 (1967).
72. M. Kotani, *Progr. Theor. Phys. Suppl.*, 17, 4 (1961).
73. T. H. Moss, A. J. Bearden, W. S. Caughey, *J. Chem. Phys.*, 51, 2624 (1969).
74. J. F. Boas, J. R. Pilbrow, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969), 721.
75. D. A. Doughty, C. W. Dwiggens, Jr., *J. Phys. Chem.*, 73, 423 (1969).
76. T. M. Bednarski, J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1552 (1967).
77. J. G. Montalvo, Jr., D. G. Davis, *J. Electroanal. Chem.*, 23, 164 (1969).
78. W. S. Caughey, H. Eberspaecher, W. H. Fuchsman, S. McCoy, *Ann. N. Y., Acad. Sci.*, (1969), 722.
79. D. Mauzerall, *Biochemistry*, 4, 1801 (1965).
80. A. C. Mackly, A. Akeson, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1259 (1958).
81. F. E. Dickson, L. Petrakis, *J. Phys. Chem.*, 74, 2850 (1970).
82. R. A. Das, R. F. Pasternack, R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2991 (1970).
83. C. H. Kirksey, P. Hambright, *Inorg. Chem.*, 9, 958 (1970).
- 84*. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Rev.*, 12, 265 (1958).
85. R. Lee, P. Hambright, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 477 (1970).
86. A. Yamamoto, L. K. Phillips, M. Calvin, *Inorg. Chem.*, 7, 847 (1968).
87. J. E. Falk, J. N. Phillips, E. A. Magnusson, *Nature*, 212, 1531 (1966).
88. S. J. Cole, G. C. Curthoys, E. A. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2991 (1970).
89. J. H. Wang, A. Nakahara, E. B. Fleischer, *Там же*, 80, 1109 (1958).
90. J. O. Alben, W. S. Caughey, *Biochemistry*, 7, 175 (1968).
91. C. B. Storm, A. H. Corwin, R. R. Arellano, M. Martz, R. Weintraub, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2525 (1966).
92. C. H. Kirskey, P. Hambright, C. B. Storm, *Inorg. Chem.*, 8, 2141 (1969).
93. L. J. Boucher, H. K. Garber, *Inorg. Chem.*, 9, 2644 (1970).
94. D. G. Whitten, E. W. Baker, A. H. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 28, 2363 (1963).
95. M. Tsutsui, R. A. Velapoldi, L. Hoffman, K. Sozuki, A. Ferrari, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3337 (1969).
96. F. A. Walker, *Там же*, 92, 4235 (1970).
97. B. M. Hoffman, D. H. Petering, *Chem. Eng. News*, Sept., 1970, p. 41.
98. R. J. Kassner, J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5150 (1966).
99. J. Weaver, P. Hambright, *Inorg. Chem.*, 8, 167 (1969).
100. D. K. Cabiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2151 (1970).
101. R. Yalman, R. Overton, P. Hambright, 144th ACS Meetin, N. Y., 1963.
102. M. B. Lowe, J. N. Phillips, *Science*, 190, 202 (1961).
103. E. B. Fleischer, J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3498 (1960).
104. E. B. Fleischer, E. I. Choi, P. Hambright, A. Stone, *Inorg. Chem.*, 3, 1284 (1964).
105. P. Hambright, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2449 (1970).
106. E. I. Choi, E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.*, 2, 94 (1963).
107. T. P. Stein, R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 607 (1969).
108. S. J. Baum, R. A. Plane, *Там же*, 88, 910 (1966).
109. P. Hambright, E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.*, 9, 1757 (1970).
110. J. N. Phillips, *Enzymologia*, 32, 13 (1968).
111. M. B. Lowe, J. N. Phillips, *Science*, 194, 1058 (1962).
112. D. A. Brisbin, R. J. Balahura, *Canad. J. Chem.*, 46, 3431 (1968).
113. D. J. Kingham, D. A. Brisbin, *Inorg. Chem.*, 9, 2034 (1970).
114. B. Shah, B. Shears, P. Hambright, *Там же*, 10, 1828 (1971).
115. G. W. Hodgson, E. Peterson, B. L. Baker, *Microchim. Acta*, 1969, 805.
116. A. H. Corwin, P. E. Wei, *J. Org. Chem.*, 27, 4285 (1962).
117. W. S. Caughey, A. W. Corwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1509 (1955).
118. Б. Д. Бerezин, *Ж. физ. химии*, 36, 494 (1962).
119. R. Snelgrove, R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3185 (1968).
120. D. G. Davis, J. G. Montalvo, Jr., *Anal. Chem.*, 41, 1195 (1969).
121. B. Shah, P. Hambright, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3420 (1970).
122. B. Shears, B. Shah, P. Hambright, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 776 (1971).
123. U. Eisner, M. J. C. Harding, *J. Chem. Soc.*, 1964, 4089.
124. A. H. Corwin, M. H. Melville, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2755 (1955).
125. J. W. Barnes, G. D. Dorough, *Там же*, 72, 4045 (1950).
126. C. Grant, P. Hambright, *Там же*, 91, 4195 (1969).

* Звездочками отмечены ссылки, добавленные при переводе.

127. S. Rubin, A. W. Frenkel, M. D. Kamen, J. Phys. Chem., 46, 710 (1942).
128. S. Rubin, A. W. Frenkel, M. B. Allen, P. Nahinsky, J. Am. Chem. Soc. 64, 2297 (1942).
129. N. Aselford, D. P. Mellor, Austral. J. Sci. Res., 5A, 784 (1952).
130. R. S. Becker, B. K. Sheline, J. Chem. Phys., 21, 946 (1953).
131. J. H. Fuhrhod, D. Manzerall, J. Am. Chem. Soc., 91, 4174 (1969).
132. E. B. Fleischer, S. Jacob, L. Mestichelli, Там же, 90, 2527 (1968).
133. N. S. Angerman, B. B. Hasinoff, H. B. Dunford, R. B. Jordan, Canad. J. Chem., 47, 3217 (1969).
134. B. V. Hasinoff, H. B. Dunford, D. J. Horne, Там же, 47, 3225 (1969).
135. P. Hambright, E. B. Fleischer, Inorg. Chem., 4, 912 (1965).
136. C. E. Castro, H. F. Davis, J. Am. Chem. Soc., 91, 5405 (1969).
137. O. Kao, J. Wang, Biochemistry, 4, 621 (1965).
138. I. A. Cohen, W. S. Caughey, Там же, 7, 636 (1968).
139. A. H. Corwin, S. D. Bruck, J. Am. Chem. Soc., 80, 4736 (1958).
140. A. H. Corwin, Z. Reyes, Там же, 78, 2437 (1956).
141. J. H. Wang, Accounts. Chem. Res., 3, 90 (1970).
142. R. W. Wade, R. Havlin, C. E. Castro, J. Am. Chem. Soc., 91, 7530 (1969).
143. L. Pauling, C. D. Coryell, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 22, 159 (1936).
144. L. M. Epstein, D. K. Straub, C. Maricondi, Inorg. Chem., 6, 1720 (1967).
145. G. Blauer, A. Ehrenberg, Biochim. Biophys. Acta, 112, 496 (1966).
146. P. A. Loach, M. Calvin, Biochemistry, 2, 361 (1963).
- 147*. A. H. Сидоров, Успехи химии, 35, 366 (1966).
- 148*. Б. Д. Березин, Докт. дисс., ИОНХ АН УССР, Киев, 1966.
- 149*. Б. Д. Березин, О. И. Койфман, Успехи химии, 42, 2007 (1973).
- 150*. K. M. Smith, Quart. Rev., 25, 31 (1971).
- 151*. D. Ostfeld, H. Tsutsui, Acc. Chem. Res., 7, 52 (1974).
- 152*. A. W. Johnson, Chem. Soc. Rev., 4, 1 (1975).
- 153*. Д. Ст. Блэк, А. Дж. Хартшорн, Успехи химии, 44, 260 (1975).
- 154*. Г. П. Гуринович, А. Н. Савченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, «Наука и техника», Минск, 1968.
- 155*. The Chemical and Physical Behavior of Porphyrin Compounds and Related Structures, Ann. N. Y. Acad. Sci., v. 206, 1973, p. 1—761.
- 156*. Химия биологически активных природных соединений, ред. Н. А. Преображенского, Р. П. Евстигнеевой, «Химия», М., 1976, стр. 100.
- 157*. C. P. Wang, R. F. Venteider, W. Dew. Horrocks, J. Am. Chem. Soc., 96, 7149 (1974).
- 158*. C. P. Wang, W. Dew. Horrocks, Tetrahedron Letters, 1975, 2637.
- 159*. M. Tsutsui, M. Ichikawa, F. Vohwinkel, K. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 88, 854 (1966).
- 160*. E. B. Fleisher, T. S. Srivastava, Inorg. Chem. Acta, 5, 151 (1972).
- 161*. M. Tsutsui, D. Ostfeld, L. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 93, 1820 (1971).
- 162*. B. C. Chow, I. A. Cohen, Vicinorg. Chem., 1, 57 (1971).
- 163*. M. Tsutsui, C. P. Hrug, Chem. Letters, 1973, 941.
- 164*. H. H. Inhoffen, J. W. Bucher, Tetrahedron, Letters, 1968, 2057.
- 165*. А. Ф. Миронов, Р. П. Евстигнеев, Химия и гетероцикл. соед., 1976, 291.
- 166*. И. И. Дилунг, Докт. дисс., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1971.
- 167*. B. J. James, D. W. Stynes, J. Am. Chem. Soc., 94, 6225 (1972).
- 168*. B. R. James, D. V. Stynes, Chem. Commun., 1972, 1261.
- 169*. I. A. Cohen, B. C. Chow, Inorg. Chem., 13, 488 (1974).
- 170*. L. K. Hanson, M. Gouterman, J. C. Hanson, J. Am. Chem. Soc., 95, 4822 (1973).
- 171*. D. St. Black, E. Markham, Rev. Pure Appl. Chem., 15, 109 (1965).
- 172*. F. H. Moser, A. J. Thomas, Phtalocyanine Compounds, N. Y., 1963.
- 173*. Б. Д. Березин, А. Н. Дробышева, Е. А. Венедиктов, Коорд. химия, 2, 491 (1976).
- 174*. M. I. Broadhurst, R. Grogg, A. W. Johnson, J. Chem., Soc., C, 1971, 3681.
- 175*. A. W. Johnson. Chemistry in Britain, 1967, 253.
- 176*. Т. А. Мелентьева, Н. Д. Перкель, В. М. Березовский, Успехи химии, 38, 2016 (1969).
- 177*. А. Эшенмозер, Там же, 42, 1524 (1973).
- 178*. Р. В. Вудворд, Там же, 43, 727 (1974).
- 179*. H. Inoue, J. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2214 (1965).
- 180*. H. Inoue, J. Kida, E. Imoto, Там же, 40, 184 (1967).
- 181*. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Изв. вузов, химия и хим. технол., 16, 121 (1973).
- 182*. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Н. Н. Захарова, Там же, 16, 442 (1973).
- 183*. Б. Д. Березин, Л. С. Акопов, Т. Н. Харина, Там же, 18, 932 (1975).
- 184*. Б. Д. Березин, Л. С. Акопов, Т. Н. Харина, Там же, 18, 1446 (1975).
- 185*. Л. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Ключев, Г. Г. Морозова, Ж. неорг. химии, 20, 1264 (1975).

- 186*. H. A. O. Hill, A. J. Macfarlane, P. I. P. Williams, J. Chem. Soc., A, 1969, 1704.
187*. А. Н. Сидоров, Теор. и эксп. химия, 4, 550 (1973).
188*. Y. Onashi, T. Sakata, Bull. Chem. Soc. Japan., 46, 3300 (1973).
189*. Б. П. Беспалов, В. В. Титов, Успехи химии, 44, 2249 (1975).
190*. В. Н. Шейнкер, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. С. Уткина, ДАН СССР, 223, 619 (1975).
191*. J. L. Hoad, Science, 174, 1295 (1971).
192*. D. Cullen, E. Meyer, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, J. Am. Chem. Soc., 94, 7603 (1972).
193*. D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. C. Conway, J. Coord. Chem., 2, 101 (1972).
194*. M. Tsutsui, C. P. Hsung, J. Am. Chem. Soc., 95, 5777 (1973).
195*. J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehade, см. 155, p. 116.
196*. J. W. Buchler, K. Rohbock, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 1073 (1972).
197*. Б. Д. Березин, Теор. и эксп. химия, 4, 500 (1973).
198*. Б. Д. Березин, О. А. Голубчиков, О. И. Койфман, Ж. физ. химии, 47, 2817 (1973).
199*. Б. Д. Березин, Л. В. Клопова, Там же, 48, 312 (1974).
200*. Б. Д. Березин, О. Б. Лапшина, Там же, 49, 303 (1975).
201*. Б. Д. Березин, Н. И. Волкова, Ж. неорг. химии, 18, 1285 (1973).
202*. Б. Д. Березин, О. И. Койфман, А. Н. Дробышева, О. А. Голубчиков, Н. Г. Ми-
неева, Там же, 18, 1540 (1973).
203*. А. Н. Дробышева, Б. Д. Березин, Там же, 19, 837 (1974).
204*. Б. Д. Березин, Н. И. Волкова, Е. Б. Карасева, Там же, 19, 3053 (1974).
205*. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Р. И. Фельдман, Там же, 19, 1833 (1974).
206*. Н. И. Волкова, Е. Б. Карасева, Б. Д. Березин, Там же, 20, 1929 (1975).
207*. Б. Д. Березин, О. А. Голубчиков, О. И. Койфман, Изв. вузов, химия и хим.
технол., 17, 1265 (1974).
208*. Д. П. Н. Сэтчелл, Р. С. Сэтчелл, Успехи химии, 42, 1009 (1973).
209*. Б. Д. Березин, А. Н. Дробышева, Ж. физ. химии, 48, 2742 (1974).
210*. А. А. Красновский, Успехи химии, 29, 736 (1960).
211*. А. А. Красновский, ДАН СССР, 60, 421 (1948).
212*. R. H. Felton, D. Dolfin, D. C. Borg, J. Faier, J. Am. Chem. Soc., 91, 196 (1969).
213*. R. Grigg, G. Shelton, A. Sweeney, A. W. Johnson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I,
1972, 1789.
214*. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Н. Н. Богдашев, Успехи химии,
42, 177 (1973).
215*. Д. Уильямс, Металлы жизни, «Мир», М., 1975.
216*. R. I. Sundberg, R. B. Martin, Chem. Rev., 74, 471 (1974).
217*. А. Д. Гарновский, Д. Г. Батыр, О. А. Осипов, В. Н. Шейнкер, В. А. Четверикова,
В. Е. Нурка, М. П. Старыш, И. И. Булгак, Коорд. химия, 2, 614 (1976).
218*. К. Д. Педерсен, Х. К. Френсдорфф, Успехи химии, 42, 492 (1973).
219*. J. M. Lehn, Angew. Chem., 85, 622, 828 (1973).
220*. J. J. Christensen, D. I. Eatouch, R. M. Izatt, Chem. Rev., 74, 351 (1974).
221*. Ю. Н. Кукушкин, Успехи химии, 39, 361 (1970).
222*. Дж. Келдлин, К. Тэйлор, Д. Томпсон, Реакция координированных соединений
переходных металлов, «Мир», М., 1970.
223. M. F. Hudson, K. M. Smith, Tetrahedron, 32, 597 (1976).
224. P. Fournari, R. Guillard, M. Fontesse, J. M. Latour, J. C. Marchon, J. Organometal.
Chem., 110, 205 (1976).
225. H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, Heterocycles, 3, 1146 (1975).
226. R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha, Tetrahedron Lett. 1976, 289.
227. J. W. Buchler, P. D. Smith, Ber., 109, 1465 (1976).
228. J. W. Buchler, M. Folz, H. Habets, J. Van Kaam, Там же, 109, 1477 (1976).
229. A. M. Abeyssekera, R. Grigg, J. Trocha-Grimshaw, V. Viswanatha, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun., 1976, 227.
230. J. W. Buchler, K. L. Lay, P. D. Smith, W. R. Scheid, G. A. Rupprecht, J. E. Kenny,
J. Organometal. Chem., 110, 109 (1976).
231. W. R. Scheid, P. L. Piciulo, J. Am. Chem. Soc., 98, 1913 (1976).
232. R. Guillard, M. Fontesse, P. Fournari, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 161.
233. Г. В. Пономарев, Т. М. Иванова, Биоорган. химия, 2, 542 (1976).
234. С. Ф. Гинсбург, Л. П. Брвина, Г. В. Пономарев, Н. Б. Ольшанская, В. В. Храпов,
Коордн. химия, 3, 77 (1977).
235. R. J. Abraham, H. Pearson, K. M. Smith, P. Loftus, J. D. Roberts, Tetrahedron Lett.,
(1976), 887.
236. S. S. Eaton, G. R. Eaton, Inorg. Chem., 15, 134 (1976).
237. W. C. Lin, P. W. Lan, J. Am. Chem. Soc., 98, 1447 (1976).
238. А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Опт. и спектр., 41, 57 (1976).
239. Н. М. Ксенофонтowa, В. Г. Маслов, А. Н. Сидоров, Я. С. Бобович, Опт. и спектр.,
40, 809 (1976).
240. Н. М. Ксенофонтow, К. Н. Соловьев, Тезисы докладов выездной сессии научного

- Совета АН СССР, посвященной проблемам бионеорганической химии, Изд. КГУ, Краснодар, 1976, стр. 63.
241. Г. А. Загуста, В. Н. Котло, С. Ф. Шкирман, Там же, стр. 64.
 242. В. В. Сапунов М. П. Цвирко, Там же, стр. 65.
 243. С. С. Дворников, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Там же, стр. 66.
 244. В. А. Кузьмицкий, Там же, стр. 67.
 245. А. Т. Градюшко, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Там же, стр. 68.
 246. Б. Д. Березин, Там же, стр. 4.
 247. R. G. Litte, V. M. Hoffmann, J. A. Ibers, *Bioinorgan. Chem.*, 3, 207 (1974).
 248. J. F. Kirner, J. Garajalo, R. Scheid, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11, 107 (1975).
 249. H. Goff, L. O. Morgan, *Inorg. Chem.*, 15, 2062 (1976).
 250. H. Goff, L. O. Morgan, Там же, 15, 2069 (1976).
 251. G. P. Fultou, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2119 (1976).
 252. D. K. La Vallee, *Inorg. Chem.*, 15, 691 (1976).
 253. N. Datta-Gupta, J. C. Fannig, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 623 (1976).
 254. Н. П. Елецкий, П. В. Демус, Ю. К. Максютин, В. И. Титов, *Ж. прикл. спектр.*, 24, 1093 (1976).
 255. G. P. Fulton, G. N. La Mar, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2124 (1976).
 256. Б. Д. Березин, А. Н. Дробышева, Е. А. Венедиктов, *Коорд. химия*, 2, 491 (1976).
 257. Б. Д. Березин, А. Н. Дробышева, В. А. Венедиктов, там же, 2, 346 (1976).
 258. О. А. Голубчиков, О. И. Койфман, Б. Д. Березин, *Ж. физ химии*, 50, 1469 (1976).
 259. P. F. Pasternack, N. Sutin, D. H. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1908 (1976).
 260. E. C. Jonson, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 2197.
 261. *Porphirins and Metalloporphirins*. Ed. K. M. Smith, Elsevier, Amsterdam, 1975.
 262. Б. Д. Березин, Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. «Наука», М., 1977.
 263. M. Tsutsui, C. P. Hrung, in «Organotransition Metal. Chem.», ed. M. Tsutsui, Acad. Press, N. Y.—L., 1975, стр. 355.
 264. H. Ogoshi, Там же, стр. 345.
 265. M. F. Hudson, K. M. Smith, *Chem. Soc. Rev.*, 4, 363 (1975).

Химический факультет
Говардского университета
Вашингтон, США