

УДК 541.127'572.54'8.547.979.7'733.

ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАТИВНЫЙ РАСПАД ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ В РАСТВОРАХ

Б. Д. Берёзин и О. И. Койфман

В обзоре критически рассмотрены результаты исследований механизма, кинетики и термодинамики реакций образования и диссоциации хлорофилла, его металлоаналогов и других металлопорфиринов. Освещены преимущественно данные, опубликованные в литературе за последние 10 лет. Особое внимание уделено результатам исследования комплексов важнейшего природного порфирина — хлорофилловой кислоты.

Библиография — 120 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2007
II. Образование металлоаналогов и структурных аналогов хлорофилла в растворе	2008
III. Диссоциация хлорофилла, его металлоаналогов и других металлопорфиринов в растворе	2024
IV. Термодинамическая и фотохимическая устойчивость хлорофилла и его металлоаналогов в растворах	2030

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование хлорофилла и близких к нему по структуре комплексов других порфиринов вступило в последние два десятилетия в новую фазу. Всестороннее изучение свойств многочисленной группы этих комплексов выдвигается в качестве одного из важных звеньев в цепи многообразных еще не решенных вопросов, которые стоят на пути к овладению и сознательному управлению фотосинтезом. До последнего времени из физико-химических свойств наиболее интенсивно изучались преимущественно оптические и электрофизические свойства хлорофилла, его аналогов и продуктов их обратимых химических превращений¹⁻²⁰. Обширные и интересные результаты получены методами ИК-спектроскопии^{3-5, 10, 12, 18, 19}, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии^{4, 5, 6, 12}. Особое место занимают исследования электронных спектров поглощения и спектрально-люминесцентных свойств хлорофилла, его структурных аналогов и их фотовосстановленных форм^{1, 4-11}. Масштабные исследования свойств фотовосстановленных форм хлорофилла и других порфириновых соединений, выполненные в нашей стране Красновским, Евстигнеевым и др.^{6, 11, 15-17, 20}, легли в основу новых плодотворных воззрений на роль и характер превращений внутрикомплексной пигментной системы фотосинтезирующего аппарата растений в процессе его функционирования в живой клетке. За последние годы широко исследуются продукты темнового и фотовосстановления металлоаналогов и структурных аналогов хлорофилла, а также их ассоциатов с солями металлов^{10, 19, 20}.

В этой области получены результаты первостепенной важности. Однако они непосредственно не связаны с темой настоящего обзора и поэтому не будут в нем затрагиваться. Естественно, что в связи со ска-

занным авторами не ставили перед собой цель дать сколько-нибудь полный список литературы по этим вопросам. Его можно найти в цитированных выше обзорах.

Экспериментальные исследования физико-химических свойств хлорофилла и других тетрапиррольных пигментов в последнее десятилетие сопровождалось достаточно плодотворными теоретическими исследованиями этих объектов^{21–29}. Критический обзор научных результатов о структуре перечисленных молекул, полученных с помощью спектроскопических методов исследования и теоретического расчета, приведен в монографии Гуриновича, Севченко и Соловьева⁵. Хлорофилл и другие металлопорфирины в ходе их образования и распада, а также в процессе их функционирования в составе организмов растений и животных активно используют свои координационные свойства, в связи с чем исследование этих свойств представляет немалый интерес. Несмотря на то, что первые попытки исследовать количественно диссоциативный распад хлорофиллов (a) и (b) в растворе были предприняты более 30 лет назад^{30–32}, в течение последующих лет реакции образования металлоаналогов хлорофилла из солей металлов и соответствующих «готовых» молекул порфиринов, а также их диссоциативного распада исследовались почти исключительно качественно или в лучшем случае полуколичественно. Результаты этих многочисленных попыток суммированы в обзоре Филиппса³³. Систематические исследования реакций образования и распада хлорофиллоподобных внутрикомплексных соединений были начаты примерно полтора десятка лет назад. Началом этих исследований можно считать появление работ Кухтевича^{34, 35}, Кой и Корвина³⁶, Флейшера³⁷ и одного из авторов³⁸ настоящего обзора. За небольшой отрезок времени получены многочисленные данные по координационным свойствам хлорофилловой кислоты и других порфиринов, по механизму образования и распада структурных* и металлоаналогов** хлорофилла в различных растворителях. В настоящее время нет обзора по порфиринам, в котором количественные исследования координационных свойств получили бы должное освещение.

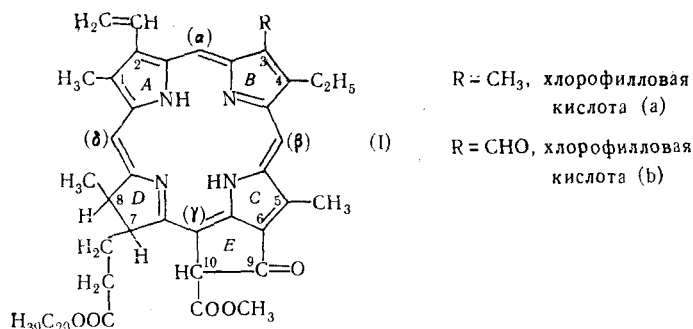
В известной весьма обширной и интересной монографии Фалка⁸ рассмотрены только устаревшие результаты полуколичественных исследований кинетики диссоциации и образования металлопорфиринов. Поэтому основания на этих данных суждения и выводы зачастую оказываются неосновательными. Целью настоящей работы является критическое рассмотрение результатов исследования координационных свойств порфиринов и выявление основных закономерностей образования и распада в растворе хлорофилла и других металлопорфиринов.

II. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАЛЛОАНАЛОГОВ И СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ ХЛОРОФИЛЛА В РАСТВОРЕ

Большинство комплексных соединений хлорофилловой кислоты (I), называемой иначе феофитином (H_2F), образуется в растворе органических растворителей из солей металлов (MX_2) и H_2F при нагревании. До настоящего времени широко используется способ, предложенный Залесским³⁹

* Структурными аналогами хлорофилла принято называть порфирины и их производные, имеющие строение, близкое к хлорофилловой кислоте, т. е. большинство тетрапиррольных пигментов с сопряжением по макрокольцу.

** Металлоаналогами хлорофилла принято называть внутрикомплексные соединения металлов с хлорофилловой кислотой, исключая магниевый комплекс.



В качестве растворителя используется ледяная уксусная кислота, в качестве солей используются ацетаты металлов в большом избытке. Нагревание смеси на кипящей водяной бане в течение 2 часов приводит к связыванию феофитина в комплекс. Позднее⁴⁰ было показано, что подобная обработка не приводит к изменениям в молекуле феофитина, а ледяная уксусная кислота (НАс) является одной из наиболее благоприятных сред⁴¹ для образования металлоаналогов хлорофилла (МФ):



В ледяной НАс образование МФ происходит наиболее быстро. Метод Залесского можно применять для получения прочных комплексов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{2+} и Zn^{2+} . Для синтеза комплексов CdФ , HgФ , PbФ , $\text{Ag}_2\text{Ф}$ и некоторых других, которые неустойчивы даже в слабых протондонорных средах, используют органические растворители других классов — спирты, сложные и простые эфиры, кетоны, пиридин, хинолин, диметилформамид (ДМФ)⁴¹. Этим способом, однако, не могут быть получены комплексы щелочных и щелочноземельных металлов (исключая Mg). Причины этого станут ясными из дальнейшего изложения. Для синтеза щелочных металлоаналогов хлорофилла нельзя также использовать способ, общепринятый для других порфиринов⁴², заключающийся в обработке порфирина алкоголятом металла в спирте или пиридине. Последнее обстоятельство связано с неустойчивостью цикlopentanонного кольца (E) хлорофилловой кислоты в присутствии щелочных агентов⁴³. Также до сих пор не получены металлоаналоги хлорофилла, содержащие Ve^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Сам хлорофилл, родоначальник всех металлофеофитинов, может быть получен введением Mg^{2+} в молекулу феофитина с помощью реактива Гриньяра^{33, 42} или субгалогенида магния, приготовленного из Mg и I_2 в сухом пиридине⁴⁴. Последние литературные данные⁴⁵ как будто бы позволяют надеяться на прямое введение иона Mg^{2+} из раствора его солей в органических растворителях в молекулу феофитина. Реальные возможности этого метода будут обсуждены ниже.

Рассмотрим первоначально закономерности образования комплексов из природных порфиринов — хлорофилловой кислоты (а).

1. Закономерности образования металлоаналогов хлорофилла в растворе

Образование комплексов хлорофилловой кислоты изучено наиболее детально.

Первая попытка количественного изучения кинетики реакции (1) была предпринята Бэкером и Ходсоном⁴⁶, которые измеряли скорости образования феофитината никеля (NiФ) в метаноле. Авторам⁴⁶ удалось получить лишь эмпирические константы скорости и эмпирическое кинетическое уравнение дробного порядка, что было связано с неоправданно

жесткими условиями эксперимента и неточностью измерений. Критическое обсуждение результатов, полученных этими авторами, сделано в работе Берёзина и Сосниковой³⁸, которые провели серию исследований⁴⁷⁻⁵² с целью установления кинетических закономерностей образования металлоаналогов хлорофилла в этаноле на примере комплексов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и Pd^{2+} . Опыты проводились с хлорофилловой кислотой в мягких условиях в интервале $15 \div 50^\circ$. Концентрация солей металлов изменялась от $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реакция (1) протекала при значительном избытке соли, так как концентрация феофитина (а) не превышала $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Установлено, что реакция (1) с CuAc_2 , FeCl_2 , CoCl_2 имеет первый порядок по концентрации соли при любых ее концентрациях. В случае других металлов с ростом концентрации порядок по концентрации соли стано-

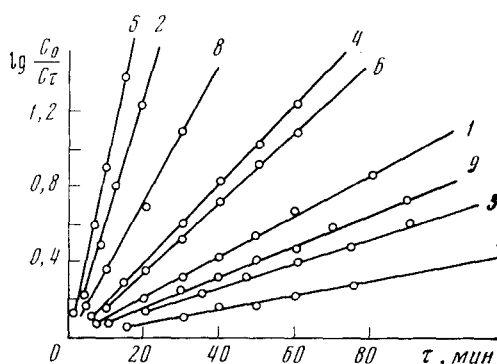


Рис. 1. Скорость образования феофитина кадмия α -ряда при различной концентрации (с) соли. В каждой паре кривых первая цифра соответствует 30° , вторая 40° . 1, 2 — CdI_2 , $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М; 3, 4 — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $c = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М; 5 — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М; 6, 8 — CdCl_2 , $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М; 7, 9 — CdCl_2 , $c = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М

вится меньше единицы. Порядок реакции (1) по феофитину первый и строго сохраняется в этаноле для всех изученных солей при всех температурах. На рис. 1 на примере образования CdF приводится общий характер кинетической зависимости реакции (1) от концентрации соли⁴⁸. На рис. 2 дается типичная для большинства солей зависимость порядка реакции (1) от концентрации соли, показанная на примере образования CdF из $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

На основании данных^{38, 48-50} был сделан вывод, что при низких концентрациях солей металлов (ниже $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) реакция (1) подчиняется кинетическому уравнению второго порядка:

$$-\frac{dc_{\text{H}_2\text{F}}}{dt} = k_0 \cdot c_{\text{H}_2\text{F}} \cdot c_{\text{MX}_2} \quad (2)$$

Величины k_0 уравнения (2), найденные при концентрациях соли $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и ниже, можно считать истинными константами скорости. При более высокой концентрации соли k_0 имеют более низкие значения и являются до известной степени условными (концентрационными константами скорости).

Среди многочисленных причин «концентрационной» зависимости констант скорости, обсуждаемых в литературе⁵³, вероятно, наиболее существенными следует считать две: изменение свойств и структуры растворителя с ростом концентрации соли, а также изменение геометрической конфигурации координационной сферы реагирующей соли с ростом ее концентрации, так же как и с ростом концентрации постороннего электролита. В ряде случаев дополнительными причинами безусловно могут являться⁵³ ассоциация солей, а также слабое взаимодействие соли с боковыми заместителями порфирина. Последнее приводит к «утяжелению» молекулы порфирина и изменению

реакционной способности ее главного координационного центра — четырех внутрициклических атомов азота.

В работах ⁴⁸⁻⁵³ определены основные кинетические параметры реакции образования девяти металлоаналогов хлорофилла (а) (табл. 1). Из этих данных следует, что у некоторых солей, например CuAc_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdI_2 , CdCl_2 «концентрационная» зависимость константы скорости отсутствует и при всех концентрациях соли реакция (1) с их участием подчиняется кинетическому уравнению (2). У других солей, например $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, константа скорости почти не зависит от концентрации. И, наконец, у $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CdAc_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ «концентрационная» зависимость велика. Подобная специфичность различных солей объясняется различной устойчивостью тех или иных координационных структур этих солей в органических растворителях. Из данных табл. 1 следует, что в сравнимых условиях скорость реакции (1) мало зависит от электронной структуры катиона соли, от его заряда и радиуса.

Среднее значение константы скорости реакции (1) для солей 8 металлов составляет $(9,8 \pm 6,4) \cdot 10^2 \text{ час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

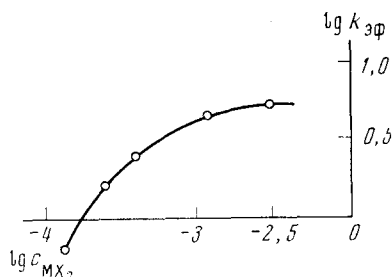


Рис. 2. Концентрационная зависимость скорости реакции образования феофитина кадмия

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры реакции образования металлоаналогов хлорофилла:
 $\text{H}_2\text{F} + \text{MX}_2 \rightarrow \text{MF} + 2\text{HX}$ в этаноле

Соль металла	Константа скорости при 25° $k_v \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	Энергия активации, ккал/моль	Энтропия активации, э. ед.
FeCl_2	$4,48 \pm 0,23^*$	$13,8 \pm 1$	-16 ± 3
CoCl_2	$0,018 \pm 0,002^{**}$	31,0	+30
CoAc_2	$0,011 \pm 0,001^*$	23,9	+6,1
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$0,106 \pm 0,012^*$	24,0	+11
	$0,068 \pm 0,008^{**}$	18,0	-10,5
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$0,34 \pm 0,04^*$	15,5	-15,4
	$1,42 \pm 0,28^{***}$	23,6	+14,4
CuAc_2	$59,1 \pm 0,6$	$10,6 \pm 1,2$	$-26 \pm 4,0$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$91,3 \pm 5,5^*$	$12,9 \pm 1,2$	$-13 \pm 3,0$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$2,30 \pm 0,20^*$	$14,1 \pm 0,5$	$-16,2 \pm 1,6$
	$15,0 \pm 2,0^{***}$	$14,1 \pm 0,7$	$-12,5 \pm 2,0$
CdAc_2	$15,1 \pm 1,2^{***}$	$13,4 \pm 1,5$	$-15 \pm 5,0$
	$3,37 \pm 0,08^*$	$16,5 \pm 0,7$	$-7,5 \pm 2,5$
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$26,0 \pm 1,7$	$16,2 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,7$
CdI_2	$5,25 \pm 0,40$	$19,6 \pm 1,7$	$+4 \pm 7,0$
CdCl_2	$18,5 \pm 0,8$	$11,1 \pm 0,5$	$-22 \pm 2,0$
HgI_2	$23,0 \pm 3^*$	$13,4 \pm 2$	$-14 \pm 7,0$
HgCl_2	$21,9 \pm 2,4^*$	—	—
AgNO_3	$2,66 \pm 0,15^*$	$19,0 \pm 0,2$	$+34 \pm 0,5$
PdCl_2	$4,76 \pm 0,15^*$	$18,0 \pm 1$	$-2 \pm 3,0$

* Концентрация соли $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

** Концентрация соли $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

*** Концентрация соли $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Комплекс никеля образуется со скоростью на порядок, а феофитинат кобальта на два порядка ниже средней скорости образования остальных МФ. Энергия активации оказывается более чувствительной к характеру катиона соли, чем скорость, и изменяется в пределах от 10,6 ккал для CuAc_2 до 31 ккал для CoCl_2 . Энтропия активации в соответствии с кинетическим компенсационным эффектом, который, как это отмечалось⁵⁴, строго соблюдается в ряду феофитинатов металлов, изменяется от -26 э. е. для CuAc_2 до $+30$ э. е. для CoCl_2 . По данным работ⁴⁸⁻⁵², скорость образования феофитинатов существенно зависит от анионного состава среды. На примере солей Cd^{2+} и Co^{2+} показано⁵³, что скорость реакции уменьшается в ряду анионов: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Ac}^-$ (табл. 1). В такой последовательности уменьшаются константы нестойкости солей Cd^{2+} и Co^{2+} с этими анионами, т. е. возрастает прочность связи $\text{M}-\text{X}$ в растворе. Вероятно, характер связи аниона X^- с катионом косвенно влияет на прочность сольватной оболочки соли $\text{M}(\text{Solv})_{n-2}\text{X}_2^*$, определяющей скорость и другие кинетические параметры реакции (1). Влияние структуры координационной сферы исходной соли на образование металлоаналогов хлорофилла изучалось в работах^{50, 51}. С этой целью авторы⁵⁰ измерили скорость образования феофитината меди при различных температурах с комплексными солями меди различного строения — малонатом, сукцинатом, цитратом и аланинатом в 90%-ном этаноле и этанол-аммиачных средах, в которых вышеперечисленные соли имеют удовлетворительную растворимость. Анализ опытных данных (табл. 2)

ТАБЛИЦА 2

Образование феофитината меди из различных комплексных солей меди

Соль меди	$k_{\text{ср}}^{25^\circ} \cdot 10^{-3}$, $\text{час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	Растворитель
CuAc_2	5,91	10,6	-26	Абс. этанол
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	4,67 *	41,7	+82	90%-ный этанол
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,445 *	42,5	+80	90%-ный этанол + NH_3
Cu (малонат)	1,23 **	13,2	-16	90%-ный этанол
Cu (малонат)	0,0273 **	41,8	+73	90%-ный этанол + NH_3
Cu (сукцинат)	0,150 **	28,4	+31	То же
Cu (цитрат)	0,390 **	21,9	+11	Абс. этанол
Cu (аланинат)	2,06 **	6,5	-37	90%-ный этанол

* Концентрация соли CuX_2 составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л** Концентрация соли равна $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

позволил заключить, что замена аниона X^- в координационной сфере соли MX_2 изменяет скорость реакции не более чем на порядок, независимо от типа координации (линейная, циклическая, внутрикомплексная) органического аниона — лиганда, от прочности связи его с катионом. Известно⁵⁵, что аланинат и цитрат образуют с Cu^{2+} очень прочные комплексы хелатного типа, однако с хлорофилловой кислотой они реагируют так же легко, как и ацетат меди. Эти факты позволяют сделать вывод, что реакция (1) протекает с недиссоциированной солью MX_2 и стадия активации соли связана с потерей молекулы растворителя, а не аниона из координационной сферы катиона.

Насыщение 90%-ного этанола аммиаком (табл. 2) приводит к снижению скорости реакции (1) в 10—20 раз, к росту энергии и энтропии

* Solv — молекула растворителя; n — максимальное координационное число катиона в конкретных условиях.

активации, что было объяснено⁵⁰ как перестройкой внутренней координационной сферы Cu^{2+} с сольвата на аммиакат, так и перестройкой структуры растворителя около этой сферы. Высокие значения энергий и энтропий активации в водно-спиртовых и аммиачно-спиртовых средах были объяснены образованием второй и последующих сольватационных сфер вблизи координированной H_2O или NH_3 , что невозможно в случае спиртов.

Чтобы проследить, как влияет число заполнения координационных мест катиона соли простыми анионами, была изучена кинетика реакции (1) с хлоридными и иодидными комплексами ртути (табл. 3)⁵¹.

ТАБЛИЦА 3

Кинетические параметры реакции образования феофитината ртути

Соль металла	Концентрация соли $\text{с} \cdot 10^3 \text{ моль/л}$	$k_{\text{D}}^{25^\circ} \cdot 10^{-3}$, $\text{час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	Растворитель
HgCl_2	0,25	28,0	13,9	—5	Этанол
HgCl_4^{2-}	0,25	очень медл.	—	—	Этанол
HgCl_2	0,25	0,58	56,4	+101	Метанол
HgCl_2	0,50	0,43	48,7	+129	То же
HgCl_4^{2-}	0,25	0,67	12,7	—16	»
HgCl_4^{2-}	2,50	0,046	11,3	—26	»
HgI_2	2,50	0,230	13,4	—14	Этанол
HgI_4^{2-}	2,50	очень медл.	—	—	То же
HgI_2	2,50	0,021	13,1	—22	Метанол
HgI_4^{2-}	0,25	0,068	21,8	+14	То же

Из данных табл. 3 следует, что уменьшение числа молекул растворителя, находящихся в координационной сфере Hg^{2+} , с двух для HgX_2 до 0 для HgX_4^{2-} сильно тормозит реакцию (1) в этаноле, тогда как в метаноле скорости образования HgФ из HgCl_2 и HgCl_4^{2-} одинаковы, а в слу-

ТАБЛИЦА 4

Кинетические характеристики реакции $\text{CuAc}_2 + \text{H}_2\text{Ф} \rightarrow \text{CuФ} + 2\text{HAc}$ в различных растворителях

Растворитель	$\text{с}_{\text{CuAc}_2} \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{D}}^{25^\circ} \cdot 10^{-3}$, $\text{час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,130	5,91	10,6	—26
CH_3OH	0,150	29,7	14,8	— 4
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0,240	1,99	27,1	31
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0,280	3,26	11,1	—16
$\text{O}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)_2\text{O}$	0,300	0,165	17,2	— 6
CH_3COOH	0,160	95,0	11,2	—14
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	0,900	0,131	18,9	— 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	0,900	0,0331	22,9	9
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	0,900	0,101	24,1	15

чае HgI_4^{2-} даже выше, чем HgI_2 . Объяснение столь необычного поведения солей ртути будет дано в следующих разделах, где пойдет речь о механизме реакции (1). Здесь же следует отметить чрезвычайно сильную зависимость скорости реакции образования феофитинатов от природы

растворителя. Этот факт становится очевидным, если учесть, что растворитель формирует структуру координационной сферы соли $M(\text{Solv})_{n-m}X_m$, определяет прочность связей $M-X$ и $M-\text{Solv}$ в растворе, а также степень сольватации реагентов, т. е. определяет энергетические и энтропийные составляющие свободной энергии активации реакции (1). В работах Берёзина и Смирновой^{41, 56-62} были измерены скорости реакции (1) с солями Cu^{2+} и Zn^{2+} в органических растворителях различной природы — спиртах, кетонах, эфирах, амидах, азотсодержащих гетероциклах и жирных кислотах (табл. 4).

Из данных табл. 4 следует, что в зависимости от природы органического растворителя скорость образования металлоаналогов хлорофилла может изменяться в тысячи раз. Она максимальна в ледяной уксусной кислоте и минимальна в пиридине. Влияние растворителя на кинетику реакции (1) авторы⁵⁶⁻⁶² объясняют различной прочностью сольватной координационной сферы соли $M(\text{Solv})_{n-2} \cdot X_2$, понимая под ней легкость разрыва связи $M-\text{Solv}$, и пространственными факторами, в частности,

ТАБЛИЦА 5

Кинетика образования CuF в этанол-глицериновых средах

Состав растворителя (% глицерина к % этанола)	Время истечения из капилляра вискози- метра	$k_v^{25^\circ} \cdot 10^{-3}$, $\text{час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. ед.
0:100	4 сек.	3,42	10,6	22,7
20:80	10 сек.	1,81	10,8	23,4
50:50	1 мин.	1,46	11,9	20,0
80:20	7 мин.	0,44	12,8	19,4

стерическими препятствиями, создаваемыми молекулами растворителя в координационной сфере активированной соли, мешающими вступлению большой плоской молекулы феофитина. Из данных табл. 4 следует, что с ростом объема, занимаемого растворителем в непосредственной близости от катиона скорость реакции (1) уменьшается и возрастает энергия активации^{63, 64}. Это характерно для диоксана, пиридина, хинолина, ДМФ и *n*-пентанола. Характерно, что одно лишь упрочнение координационной связи (этанол \rightarrow метанол) не приводит к снижению скорости реакции (1), хотя заметно увеличивается ее энергия активации. Также весьма интересно, что изменение состояния молекулы феофитина (H_2F) почти не сказывается на скорости реакции. Так, в ледяной HAc , образующей с атомами азота реакционного центра H_2F сильную водородную связь, скорость реакции (1) в 15 раз выше, чем в этаноле, который слабее блокирует атомы азота. Взаимодействие ароматических колец феофитина и азотистых гетероциклов (пиридин, хинолин) по $\pi-\pi$ -типу также не оказывает заметного влияния на реакционную способность феофитина. Это следует из примерно одинаковых скоростей реакции (1) в хинолине и ДМФ. Аналогичное влияние природы растворителя на реакционную способность в системе феофитин — соль металла было установлено^{41, 56-61} и в случае солей цинка. В работе⁶² показано, что сдвиг кето-енольного равновесия феофитина (а), имеющий место в этанол-глицериновых растворах, а также повышение вязкости среды (табл. 5) не оказывают существенного влияния на скорость реакции (1). Было предположено, что енольная форма H_2F (а) все же обладает более высокой кинетической координационной способностью, чем его кетонная форма.

В работах Берёзина и Клоповой⁶⁵⁻⁶⁷ исследована кинетика реакции (1) в смесях этанол — уксусная кислота в зависимости от их состава.

Скорость, энергия и энтропия активации реакции (1) имеют на кривых состав — свойство несколько экстремальных точек (рис. 3—5). Их происхождение приписывается⁶⁶ пересольватации сольвато-комплекса $[M(НАс)_{n-2}Ac_2]$ при переходе от уксуснокислых к спиртовым средам че-

Рис. 3. Зависимость константы скорости образования $CuФ$ от состава смеси этанол — уксусная кислота.

1, 2, 3 — $c^0_{CuAc_2} \sim 2,5 \cdot 10^{-3} M$ при 15, 25, 35° соответственно; 4, 5, 6 — $c^0_{CuAc_2} \sim 2,5 \cdot 10^{-4} M$ при 15, 25, 35° соответственно

Рис. 4. Зависимость энергии активации $CuФ$ от состава растворителя: 1 — концентрация $CuAc_2 \sim 2,5 \cdot 10^{-3} M$; 2 — концентрация $CuAc_2 \sim 2,5 \cdot 10^{-4} M$

Рис. 5. Зависимость энтропии $CuФ$ от состава растворителя: 1 — концентрация $CuAc_2 \sim 2,5 \cdot 10^{-3} M$; 2 — концентрация $CuAc_2 \sim 2,5 \cdot 10^{-4} M$

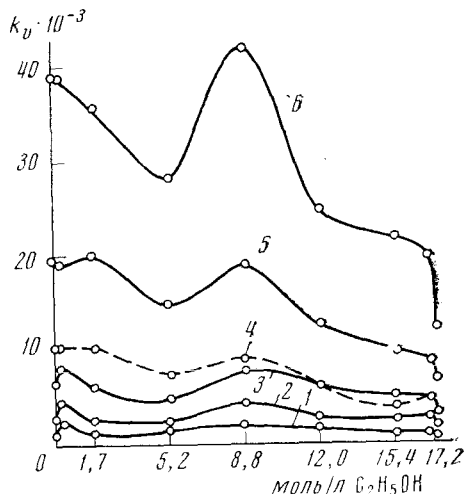


Рис. 3

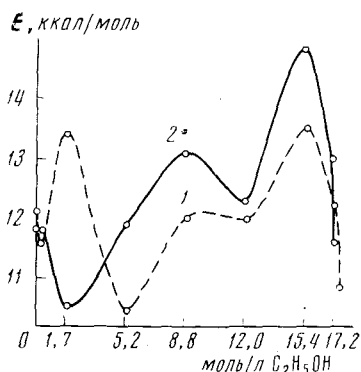


Рис. 4

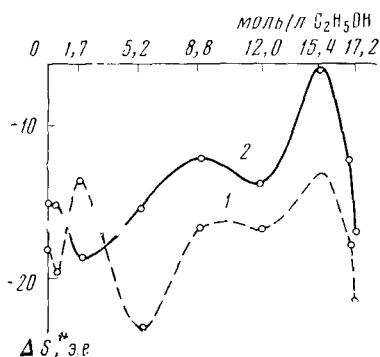


Рис. 5

рез $[M(НАс)_{n-2-m}(C_2H_5OH)_mAc_2]$ к $[M(C_2H_5OH)_{n-2}Ac_2]$, образованию структуры ассоциата $CH_3COOH \dots C_2H_5OH$ с прочной водородной связью и в некоторой степени с пересольватацией реакционного центра феофитина от $>N \dots HOOCCH_3$ к $>N \dots HOC_2H_5$ и $>NH \dots O-C_2H_5$.

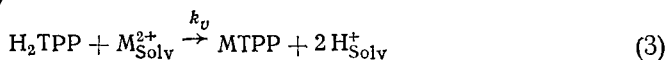
Немаловажную роль играет, вероятно, перестройка структуры чистого растворителя при небольших добавках другого растворителя, в частности стабилизация структуры метанола⁶⁸.

Очень сильное влияние природы растворителя на скорость образования других металлопорфиринов отмечено в работе Филлипса и сотр.⁶⁹. Найдено, что соли Co^{2+} быстро реагируют с порфиринами в сухом ацетоне уже при 25°. Добавка небольшого количества воды сильно замедляет реакцию. Еще более интересное наблюдение, которое пока не удается интерпретировать, было сделано в случае солей никеля. Оказалось, что Ni^{2+} реагирует очень быстро при проведении реакции в высших (C_4 , C_5) спиртах или в феноле и очень медленно реагирует в метаноле, этаноле или воде. Причины такого поведения в настоящее время подробно изучаются на примере комплексов Co^{2+} с хлорофилловой кислотой⁷⁰.

2. Образование комплексных соединений — структурных аналогов хлорофилла

Количественное исследование реакции образования комплексов порфиринов — структурных аналогов хлорофилла началось сравнительно недавно ⁷¹. Необходимость их изучения связана с важностью и высокой биологической активностью не только хлорофилла, но и других металлопорфиринов, обладающих иной, чем у него, системой боковых заместителей и иными центральными атомами металлов. Вероятно, избирательное действие металлопорфиринов как раз обусловлено природой и набором боковых заместителей. Последние изменяют σ - и π -акцепторные и донорные свойства сопряженного макрокольца, а вместе с ним и способность центрального атома металла к координации дополнительных лигандов, участвующих в тех или иных биологических актах (фотосинтеза, дыхания, окисления, разложения и т. д.). Поэтому задача исследования кинетики и равновесий образования металлопорфиринов в зависимости от природы и числа боковых заместителей порфина является весьма актуальной.

Чой, Флейшер и сотр. ^{71, 72} изучили комплексообразование α , β , γ , δ -тетрапиридилпорфина (H_2TPP) с солями Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} в ледяной и водной HAc . H_2TPP обладает хорошей растворимостью в протонодонорных средах, в том числе и в водных. Реакция, по-видимому, протекает по уравнению (3):



имеет первый порядок по H_2TPP и первый по M^{2+} . К сожалению, авторы ^{71, 72} измеряли скорость реакции только при одной концентрации соли металла (примерно $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). При этом было сделано необоснованное допущение, что $CuAc_2$ в ледяной уксусной кислоте находится в растворе в виде Cu^{2+} . Значения констант скорости реакции (3), рассчитанных по уравнению второго порядка (2), составляют при 25° для $CuAc_2$, $CoAc_2$, $MnAc_2$ и $NiAc_2$ соответственно $1,40 \cdot 10^3$, $0,31 \cdot 10^3$, $0,021 \cdot 10^3$ и $0,087 \cdot 10^3$ час⁻¹ · л · моль⁻¹. Реакция идет значительно медленнее, чем с хлорофилловой кислотой (ср. табл. 4).

Скорость реакции (3) образования комплексов меди и цинка из их перхлоратов в 8,3%-ной водной HAc с добавкой 0,01 М $HClO_4$ характеризуется при 25° константами скорости $0,63 \cdot 10^3$ и $0,022 \cdot 10^3$ час⁻¹ · л · моль⁻¹. Замена молекул HAc на молекулы H_2O в координационной сфере приводит к снижению скорости в 2—3 раза. Было найдено ^{71, 72}, что скорость реакции (1) в водных растворах изменяется обратно пропорционально концентрации H^+ , а в смесях ледяной уксусной кислоты с H_2O проходит через максимум в 90%-ной HAc (рис. 6). Эти факты, однако, не получили объяснения в работе ⁷¹. Можно предположить, что протонирование остатков пиридина ускоряет реакцию (в среде концентрированной водной HAc) вследствие роста степени протонизации пиррольных связей $N-H$, а протонирование реакционного центра, т. е. N -атомов пиррола (водная $HClO_4$), снижает скорость реакции. Конкуренция обоих процессов может создавать наблюдаемую зависимость (рис. 4). Факт отсутствия образования комплексов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} с H_2TPP в выбранных усло-

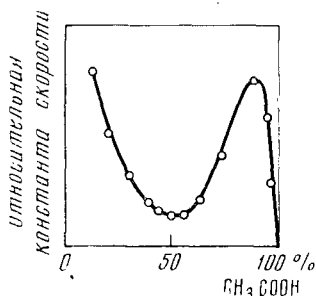


Рис. 6. Зависимость скорости образования $CuTPP$ от концентрации HAc

виях ⁷¹ не вызывает удивления, так как эти комплексы малоустойчивы в протонодонорных средах.

Брисбин и Баланура ⁷³ изучили кинетику реакции Mn^{2+} с гематопорфирином в ледяной HAc и предложили механизм реакции, который был подвергнут справедливой критике ⁷⁴. Влияние pH среды на скорость координации сульфированного дейтеропорфирина IX ионами Cu^{2+} изучали Вивер и Плэн ⁷⁵; каталитическое действие азотсодержащих растворителей на реакцию Zn^{2+} с водорастворимыми порфиринами исследовали Стэйн и Плэн ⁷⁶. Мы не останавливаемся на этих работах, так как данные их не вносят ничего существенно нового в кинетику и механизм реакций солей металлов с порфиринами.

Одним из наиболее интересных является сообщение Баума и Плэна ⁷⁷ о непосредственном введении в порфирин Mg^{2+} из раствора его солей в обычных органических растворителях (ацетон, метанол).

Скорость внедрения Mg^{2+} в диметилловый эфир дейтеропорфирина IX описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[MP]}{dt} = k_1 \frac{[PH_2]}{[H^+]} + k_2 \frac{[PH_2][Mg^{2+}][Py]}{[H^+]} \quad (4)$$

в котором $k_1 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ характеризует некаталитическую реакцию, а $k_2 = 3,6 \text{ час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответствует реакции, катализируемой пиридином и другими азотсодержащими растворителями. Энергия активации некаталитической реакции $E_1 = 36,5 \text{ ккал/моль}$, в то время как для каталитической реакции $E_2 = 15,8 \text{ ккал/моль}$. Сравнение этих величин с данными табл. 1 позволяет заключить, что скорость координации Mg^{2+} порфиринами из раствора исчезающе мала, однако каталитическое действие азотсодержащих соединений оказывается столь высоким, что скорость внедрения Mg^{2+} приближается к скоростям внедрения Co^{2+} из $CoCl_2$ и $CoAc_2$ в этанольных растворах.

Данные цитируемой работы позволяют выразить оптимизм по поводу непосредственного введения Mg^{2+} в хлорофилловую кислоту, а также по-новому взглянуть на образование хлорофилла в живой клетке ⁷⁸.

Систематические исследования влияния структурных элементов молекулы порфирина на кинетику образования металлопорфиринов приведены в работах Берёзина и Койфмана ⁷⁹⁻⁸⁶ (см. табл. 6). Для облег-

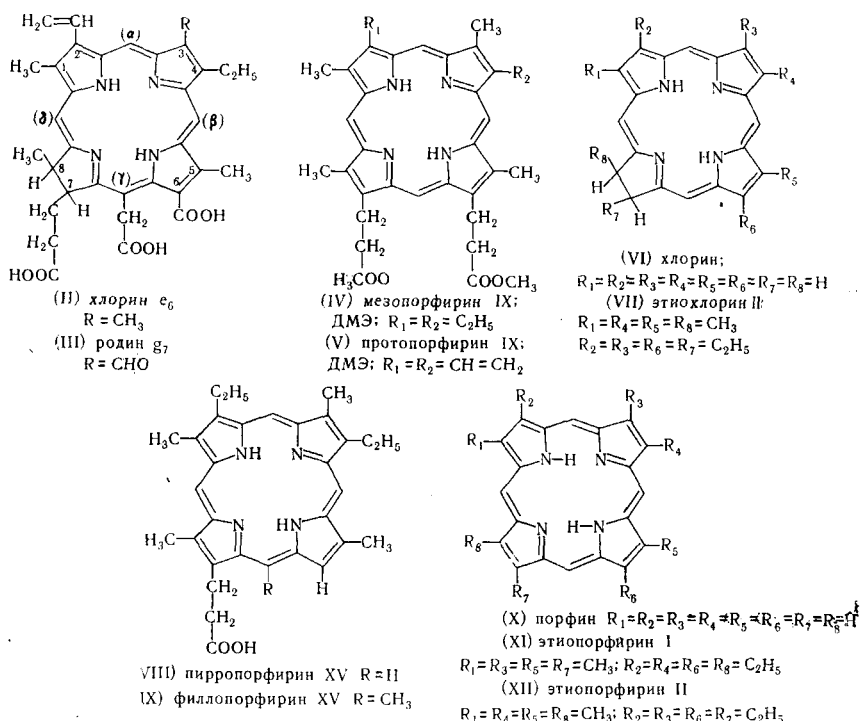
ТАБЛИЦА 6

Кинетические параметры реакций образования медных комплексов природных и синтетических порфиринов в этаноле

Порфирин	$\overset{0}{C}_{CuAc_2} \cdot 10^4$, моль/л	$\overset{25^\circ}{K_D} \cdot 10^{-3}$, час ⁻¹ · л · моль ⁻¹	E, ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.
Хлорофилловая кислота (а)	3,75	5,91	11,8	-17
Хлорофилловая кислота (b)	4,50	0,18	14,0	-17
Феофорбид (а)	3,75	4,75	7,5	-28
Хлорин e_8	4,50	8,20	6,5	-34
Родин g_7	2,70	1,70	6,4	-38
Синтетический хлорин	5,50	2,20	11,2	-21
Порфин	4,45	2,00	13,2	-16
Мезопорфирин IX ДМЭ *	2,50	6,70	7,5	-31
Протопорфирин IX ДМЭ *	2,50	3,60	8,8	-29
Пирропорфирин XV	2,64	15,50	7,0	-32
Филлопорфирин XV	0,90	48,50	10,0	-18
Этиопорфирин I	2,30	7,00	13,4	-12
Этиопорфирин II	2,30	6,90	12,8	-14
Этиохлорин II	2,30	7,50	11,3	-18

* ДМЭ — диметилловый эфир.

чения обсуждения результатов приводим структурные формулы изученных природных и синтетических порфиринов.



Раскрытие циклопентанонного кольца (кольцо E в структуре I), т. е. переход феофорбид (a) → хлорин e_6 (II), увеличивает скорость реакции в два раза, оставляя энергию и энтропию активации практически неизменной. Авторы⁸⁰ объясняют это тем, что появление в хлорине e_6 у C_6 -

атома вместо $R-C\equiv O$ карбоксильной группы изменяет индукционное влияние заместителя на атомы азота макрокольца. Вероятно, $HOOC$ -группа, обладая примерно таким же эффектом сопряжения, как и $R-C\equiv O$, вызывает более значительный индукционный эффект, следствием чего может явиться большая протонизация N—H-связи в хлорине, способствующая ускорению реакции



Предположение о важном влиянии состояния связи N—H в порфирине на его координационную способность подтверждено в работе⁷⁹, в которой сравниваются хлорофилловые кислоты (a) и (b) (структура I). Переход $H_2F(a) \rightarrow H_2F(b)$ связан с уменьшением скорости координации Su^{2+} примерно в 7 раз и с заметным ростом энергии активации, что связано с ростом электронной плотности на связи N—H под влиянием положительного эффекта сопряжения (+C-эффект) формильной группы при C_3 -атоме (см. структуру I).

Более высокая устойчивость в растворе хлорофилла (b) позволяет окончательно убедиться в правильности сделанного^{74, 79} предположения.

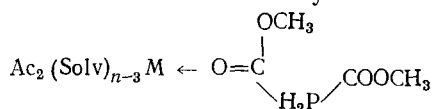
Отрицательное влияние формильной группы у C_3 -атома на скорость образования комплексов в растворе было установлено также в рабо-

те⁸⁴, в которой сравнены хлорин e_6 (II), родин g_7 (III), находящиеся в таком же структурном родстве, как и хлорофилловые кислоты (а) и (b).

Было показано⁸⁴, что переход хлорин e_6 (II) → мезопорфирин (IV), при котором исчезает одна карбоксильная группа, сопряженная с макрокольцом у C_6 -атома, и винильная группа у C_2 -атома, практически не меняет кинетических параметров (табл. 6). Здесь одинаковые по природе электроноакцепторные заместители ($-\text{COOH}$ и $\text{CH}=\text{CH}_2$) заменены также на одинаковые по природе алкильный (C_2H_5) и «псевдоалкильный» ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$) заместители. Кинетические параметры не изменялись, так как заместители в положении C_2 и C_6 действуют, по-видимому, в противоположных направлениях.

Уменьшение скорости координации солей меди в два раза по сравнению с мезопорфирином обнаружено⁸⁴ у протопорфирина. Переход мезопорфирин (IV) → протопорфирин (V) связан с заменой двух алкильных заместителей у C_2 и C_4 на винильные группы, которые обладают аналогичным, но более слабым, чем у формильной группы, +С-эффектом. Последний приводит к уменьшению протонизации связи N—H и снижению скорости реакции.

Совершенно неожиданными оказались результаты исследования⁸² координационных свойств порфина (X) и синтетического хлорина (VI) и сравнения их с этиопорфинами (XI, XII)⁸⁵. Порфин и синтетический хлорин (табл. 6) не отличаются кинетическими характеристиками в реакции координации (табл. 6). Следовательно, гидрирование одной «полуизолированной» двойной связи пиррольного кольца не изменяет в заметной степени состояния связи N—H и их реакционную способность. В то же время порфин и синтетический хлорин координируют соли меди в 4 раза медленнее, чем хлорин e_6 или мезопорфирин. Авторы⁸⁴ объяснили положительное влияние остатков пропионовой кислоты первичной координацией на них соли металла по типу:



Первичная координация из-за благоприятного расположения метилкарбоксильных групп относительно главного координационного центра (4 атома азота макрокольца), вероятно, способствует включению обоих реагирующих центров в «клетку» растворителя, что приводит к росту скорости и снижению энергии активации. Энтропия активации при этом также уменьшается в соответствии с компенсационным эффектом, характерным^{74, 83} для реакции (5). Этиопорфирин (XI, XII), имеющий на месте остатков пропионовой кислоты алкильные группы, обладает при тех же скоростях координации вдвое более высокой энергией активации. Аналогичное явление обнаруживается при сравнении этиохлорина (VII) и хлорина e_6 (II). Высокие скорости реакции (5) в случае этиопорфина и этиохлорина по сравнению с порфином (X) и хлорином (VI) объяснены существованием в реакциях координации порфиринов фактора, который действует в противовес энергетическому⁸⁵. Этим фактором является универсальная сольватация, которая, вероятно, менее благоприятна на алкилзамещенных пиррольных ядрах порфиринов, чем на незамещенных. Этот сольватационный фактор проявляется особенно сильно, когда нарушается симметрия молекулы порфирина и вместе с ней и симметрия π -электронного облака макрокольца. Пирропорфирин XV (VIII), не имеющий заместителей в положении C_6 , вступает в реакцию координации со скоростью, вдвое превышающей таковую для мезопорфирина (табл. 6). И, наконец, филлопорфирин XV (XI), имеющий в отличие от

пирропорфирина алкильную группу в γ -положении, обладает максимальной скоростью координации солей металлов⁸⁶. Он реагирует с CuAc_2 в 270 раз быстрее, чем феофитин (b).

В монографии Фалка⁸ приводятся данные об относительных скоростях образования комплексов Cu^{2+} в водных растворах натрий додецилсульфата с мезопорфирином, протопорфирином и 2,4-диацетилдейтеропорфирином. Соотношение скоростей 7:1,5:1,0 находится в хорошем согласии с данными цитированных выше работ⁷⁸⁻⁸⁵ и подтверждает основные выводы этих работ.

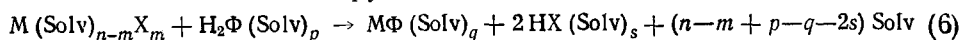
Таким образом, к настоящему времени не только установлено сильное влияние структурных особенностей молекулы порфирина на ее реакционную способность в реакциях координации, но и показана роль энергетических факторов (изменение состояния N—H-связи под влиянием заместителей), факторов сольватации и первичной координации на кинетические параметры.

Все выводы работ⁷⁹⁻⁸⁵, полученные для реакции (6) с солями Cu^{2+} , оказались справедливыми и для солей Zn^{2+} ⁷⁴.

3. Механизм образования металлоаналогов хлорофилла и других металлопорфиринов

Реакции образования комплексных соединений с крупными плоскими молекулами с непрерывным сопряжением по периферии этих молекул обладают рядом особенностей, отличающих их от реакций образования комплексов (или как их часто называют — реакций замещения лигандов) с простыми лигандами^{87, 88}. Особенности этих реакций определяются: 1) малой подвижностью лиганда в растворе, который является мишенью для более подвижного реагента — молекулы (или ионов) соли; 2) кислотной природой лигандов, которые обычно чрезвычайно трудно переходят в состояние аниона ($\text{H}_2\text{P} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{P}^{2-}$); 3) наличием сплошного π -облака сопряженной системы макрокольца (см. структуры I—XII), которое экранирует реакционный центр лиганда, включающий четыре внутренних атома азота; 4) сложностью явлений сольватации лиганда, который является носителем многообразных центров сольватации, существенно отличающихся друг от друга по своей природе.

Основной особенностью реакций образования металлопорфиринов является их медленность по сравнению с реакциями координации других лигандов. Результаты систематических исследований образования металлоаналогов хлорофилла^{48-51, 56-62} дали основание записать стехиометрическое уравнение реакции для органических растворителей, не обладающих заметным ионизирующим действием:



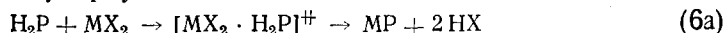
которая подчиняется кинетическому уравнению второго порядка (2).

В большинстве изученных растворителей реакция (6) идет, вероятно, в одну стадию, так как промежуточные соединения не были обнаружены ни кинетическими экспериментами, ни спектрально^{48, 49}.

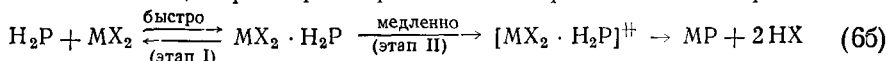
Однако в ряде случаев была установлена возможность протекания реакции (6) через образование промежуточного комплекса типа $\text{H}_2\text{P} \cdot \text{MX}_2$ ^{87, 89, 90}. Такие комплексы образуются в ледяной уксусной кислоте при проведении реакции (6) с ZnCl_2 , CoCl_2 , CoAc_2 , FeCl_2 , PdCl_2 и HgAc_2 в этаноле. Эти комплексы отличаются от феофинита гипсохромным сдвигом двух первых полос и сильным bathochромным сдвигом трех остальных в электронном спектре поглощения. Исключение составляет $\text{H}_2\text{P} \cdot \text{HgAc}_2$ ⁹¹. Промежуточные комплексы по устойчивости намного уступают комплексам M^{2+} с пиридином, спиртами. Их превращение в

соответствующие феофитинаты наблюдается либо при комнатной температуре ($\text{H}_2\text{Ф} \cdot \text{CoAc}_2$), либо при кипячении растворов ($\text{H}_2\text{Ф} \cdot \text{FeCl}_2$). По всей вероятности, стехиометрический механизм (мы используем классификацию Лэнгфорда и Грэя⁸⁷) реакции образования металлопорфиринов исчерпывается двумя возможными вариантами (приводим их в упрощенной записи):

1) в одну бимолекулярную стадию:

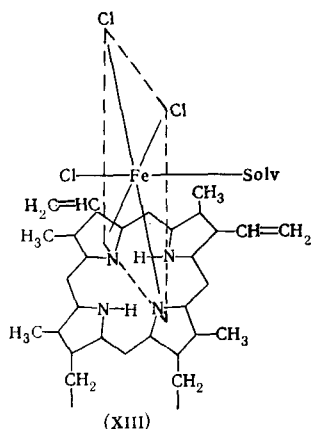


2) в две стадии, через предварительное образование интермедиата:



Оба пути реакции безусловно пересекают потенциальные барьеры различной формы, но форма и высота конечного пика потенциальной кривой, определяемая структурой переходного состояния $[\text{MX}_2 \cdot \text{H}_2\text{P}]^\ddagger$, одна и та же, так как структура его в реакциях (6a) и (6б) одинакова. Согласно существующим схемам классификации^{86, 88, 92, 93}, стехиометрический механизм реакций (6a) можно представить или как ассоциативный бимолекулярный S_E2 ⁹³, или как согласованный процесс с ассоциативной активацией⁸⁷. Механизм реакций (6б) можно обозначить как диссоциативный мономолекулярный S_E1 по классификации Ингольда⁹².

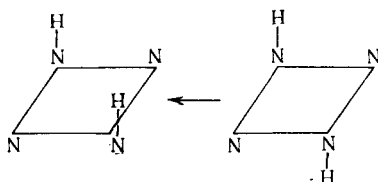
Представляет интерес рассмотреть данные, касающиеся интимного механизма элементарной стадии реакции координации порфиринов солями металлов. Эти данные также углубляют и уточняют сведения о стехиометрическом механизме. В работе³⁷ впервые установлено, что диметиловый эфир протопорфирина в ацетоне, хлороформе и других слабосольватирующих растворителях образует с солями Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Pt^{IV} , Sn^{2+} , Zn^{2+} сначала комплекс, близкий по спектру к двукратнопротонированному порфируну $\text{H}_2\text{PnH}_2^{2+}$. На этом основании комплексу была приписана структура (XIII), которая, вероятно, наиболее правильно отражает действительность.



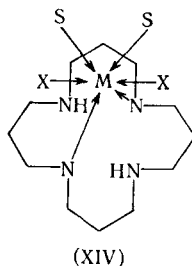
Эта структура подтверждена данными ИК-спектроскопии³⁷. Было показано изменение характера колебаний N—H-связи.

В сильносольватирующих средах, таких, как H_2O , спирты, пиридин и др., вышеуказанные катионы давали металлопорфирины без образования интермедиатов. Катионы Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} с ДМЭ протопорфирина в ацетоне реагируют без образования промежуточных комплексов. В реакции с хлорофилловой кислотой образование промежуточных комплексов в полярных растворителях, включая и ацетон, наблюдалось только в очень редких случаях^{57, 89, 90}. Такие комплексы образуются, как

правило, в ледяной НАС, поскольку сольватные координационные сферы соли $M(\text{Solv})_{n-2}X_2$ характеризуются невысокой прочностью связи $M(\text{Solv})$. Из этих наблюдений следует, что элементарный акт как реакций (6а), так и этапа I реакций (6б) включает отрыв одной или двух молекул растворителя из внутренней сферы соли, т. е. ее активацию до $M(\text{Solv})_{n-3}X_2$ или $M(\text{Solv})_{n-4}X_2$ и активацию порфирина, которая, по-видимому, связана с переходом *транс*-формы H_2P в *цис*-форму с ее частичной пересольватацией⁹⁰:



В результате реагирующая система реакции (6а) образует активированный комплекс (переходное состояние $[H_2P \cdot MX_2]^\ddagger$), а реагирующая система (6б) образует комплекс типа $H_2P \cdot MX_2$. Нет особых оснований сомневаться в том, что структуры $[H_2P \cdot MX_2]^\ddagger$ и $H_2P \cdot MX_2$ одинаковы (XIV).



Реагирующая система (6а), достигнув вершины потенциального барьера, легко отщепляет $2H^+$ и $2X^-$ и, возможно, часть молекул Solv из внутренней сферы и дает металлопорфирин (МР). Реагирующая система (6б) остается в потенциальной яме на вершине барьера, так как в слабосольватирующей среде, в которой только и образуются интермедиаты, отщепление анионов соли X^- , а возможно, и H^+ затруднено. Добавка более полярного растворителя приводит к вытеснению молекулы H_2P из промежуточного комплекса и реагирующая система (6б) возвращается в исходное состояние. Это указывает на то, что интермедиат является очень неустойчивым комплексом. Несмотря на это обстоятельство, второй этап реакции (6б) затруднен и осуществляется только при длительном нагревании. Это связано с тем, что, как было предположено в работе⁹⁰, образование металлопорфиринов идет в этом случае за счет распада комплекса интермедиата на исходные продукты, которые реагируют по схеме (6а).

Таким образом, весьма вероятно⁹⁰, что образование металлопорфирина по схеме (6б) вообще не имеет места. В подтверждение этого мнения приводятся соображения об аналогичном поведении системы из MX_2 и H_2P в сильнопротонодонорных растворителях, в которых образуются частицы $H_2RNH_2^{2+}$, по свойствам напоминающие интермедиат $H_2P \cdot MX_2$.

В 95%-ной $HCOOH$ константа скорости образования СиФ при 25° в 3000 раз ниже, чем в ледяной уксусной кислоте, и составляет $6,5 \text{ час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энергия активации возрастает с 10,5 до 29 ккал, т. е. вклю-

чает энергию активации распада $\text{H}_2\text{RNH}_2^{2+}$ до H_2R и энергию активации MX_2 и H_2R в реакции (6а).

В своей монографии⁸ Фалк, опираясь на данные Филиппса и сотр.⁶⁹, приходит к выводу, что образование металлопорфиринов, как и комплексов хлорофилловой кислоты, идет предпочтительно по схеме (6а), т. е. подчиняется бимолекулярному механизму*. В работах^{94, 95} имеются некоторые интересные сведения, касающиеся интимного механизма реакции (6). Установлено, что образование комплекса Cu^{2+} с мезопорфирином ускоряется в присутствии оксихинолина (OX^-), если концентрация OX^- соответствует образованию CuOX^+ . Далее скорость резко снижается, когда образуется $\text{Cu}(\text{OX})_2$. Таким образом, хелатирующий лиганд, добавленный в систему $\text{MX}_2 + \text{H}_2\text{R}$, может быть и активатором и ингибитором. Авторы^{94, 95} не смогли объяснить истинных причин такого поведения посторонних лигандов. Вывод напрашивается сам собой на основании данных^{48-51, 56-62} по комплексам хлорофилловой кислоты (см. табл. 2, 3, 4). Когда реагирующая соль $\text{M}(\text{Solv})_{n-2}\text{X}_2$ содержит анион X^- во внутренней сфере, как это имеет место в случае оксихинолина, тогда число координированных молекул растворителя снижается от 4 до 0 и прочность их связи с катионом соли уменьшается. Фактор ослабления связи $\text{M}-\text{Solv}$ благоприятствует реакции, повышая скорость и снижая энергию активации. Фактор снижения числа молекул Solv во внутренней сфере действует в обратном направлении, и когда $n-2=0$, реакция может остановиться, как это имеет место в случае $\text{Cu}(\text{OX})_2$ ^{94, 95}. Вышеизложенные соображения легко объясняют факты, установленные в^{48-53, 56-62}, отсутствия торможения реакции (6) такими хелатирующими добавками, как малонат, сукцинат, цитрат, аланинат (табл. 2), которые занимают во внутренней сфере Cu^{2+} не более 2—4 координационных мест, оставляя в ней 2 молекулы Solv , протекания реакции (6) с очень высокими скоростями в случае очень прочных комплексных солей HgCl_2 , HgI_2 (табл. 3) или снижения скоростей в растворе крупных, объемистых молекул растворителей типа диоксана, амилового спирта, ДМФ, пиридина и т. д. (табл. 4).

В то же время протекание реакции образования металлопорфиринов с HgCl_4^{2-} и HgI_4^{2-} и отсутствие реакции^{53, 63, 64} с солями $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{HCOO})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}]^{2-}$ свидетельствует о наличии второго возможного интимного механизма реакции (6а) — механизма смещения лигандов со своих координат в акте взаимодействия порфирина с комплексной солью⁵¹. Такое смещение возможно у HgX_4^{2-} и невозможно у $[\text{CoL}_6]^{n+}$ и $[\text{FeA}_6]^{n-}$. По этому механизму с порфиринами могут реагировать соли, не содержащие молекул растворителя во внутренней сфере, если в таких солях возможно искажение, сжатие координационной сферы с освобождением двух мест для развития взаимодействия с 2 N-атомами реакционного центра порфирина.

При исследовании реакций (6) координации порфиринов возникает вопрос, будут ли изменяться кинетические параметры реакции, если реакция пойдет с катионом диссоциированной соли:



В таком виде стехиометрическое уравнение приведено в работах^{8, 33, 35, 37}. Подобная, грубо схематическая запись реакции предполагает, что соль $\text{M}(\text{Solv})_{n-2}\text{X}_2$ полностью или почти полностью диссоциирована и находится или в виде $\text{M}(\text{Solv})_n^{2+} + 2\text{X}^-$, или же в виде ионной

* Авторы^{8, 69} записывают механизм не $\text{S}_\text{E}2$, а $\text{S}_\text{N}2$, т. е. они за реагент принимают порфирин, что по вышеизложенным соображениям нельзя считать рациональным.

пары $[M(\text{Solv})_n]X_2$. Такое состояние соли возможно в случае сильно сольватирующих растворителей только при наличии в растворе слабого координационного взаимодействия $M-X$ (большие значения констант нестойкости для MX_2).

Вся совокупность данных, полученных для реакций координации хлорофилловой кислоты, свидетельствует о том, что кинетические параметры изменяются незначительно, если соль изменит состояние от $[M(\text{Solv})_{n-2}X_2]$ к $[M(\text{Solv})_n]X_2$ или даже к $[M(\text{Solv})_n]^{2+} + 2X^-$. Этот вывод следует из эксперимента и легко объясняется механизмом реакции (6а).

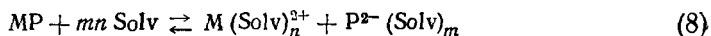
Важным для понимания интимного механизма является вопрос о том, как изменяется состояние молекул порфирина в процессе активирования, в частности состояние связи $N-H$. Некоторые данные для ответа на этот вопрос имеются в работах ^{50, 79, 86}.

Показано ^{50, 80}, что порфирин в органических растворителях вступает в элементарный акт в виде H_2P , но не $H_2PH_2^{2+}$, PH^- или P^{2-} . Малая зависимость скорости реакции (1) от природы катиона соли в идентичных условиях опыта позволяет заключить, что основной энергоемкой составляющей в общей энергии активации является растяжение связи $N-H$.

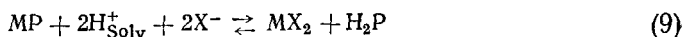
Исследование влияния структурных изменений молекулы порфирина ⁷⁹⁻⁸⁶ на скорость, энергию и энтропию активации реакции (6) не только подтвердило этот вывод, но и позволило установить, что поляризация (протонизация) связи $N-H$ благоприятствует реакции.

III. ДИССОЦИАЦИЯ ХЛОРОФИЛЛА, ЕГО МЕТАЛЛОАНАЛОГОВ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В РАСТВОРЕ

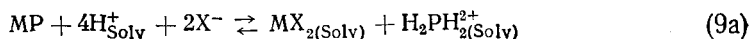
В этом разделе речь пойдет о гетеролитическом распаде, или сольволитической диссоциации комплексов порфиринов, которая имеет место только в протонодонорных средах. Диссоциация комплексов на ионы:



не обнаруживается вследствие очень малой кислотности H_2P и очень высокой прочности комплексов металлопорфиринов MP в растворе. Диссоциация в заметной степени начинает проявляться в средах, содержащих сольватированные протоны H^+_{Solv} или же молекулы сильных кислот. Она проходит как протолитическая диссоциация

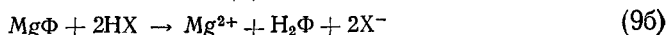


а в средах с высокой кислотностью:



1. Диссоциация хлорофилла и его лабильных металлоаналогов

Первая попытка количественного изучения кинетики диссоциации хлорофилла принадлежит Макиннею и Джослин ³⁰⁻³². Реакция



изучалась ими в 90%-ном водном ацетоне. В качестве кислот были исследованы $H_2C_2O_4$, H_2SO_3 , H_2SO_4 и HCl . Предположительно установлен первый порядок по кислоте. Порядок по хлорофиллу не установлен. Не было получено надежных кинетических характеристик. Неудачи этих опытов объясняются выбором неподходящего протонодонорного растворителя, в котором было возможно частичное протонирование $H_2\Phi$ до

$\text{H}_2\text{F}\text{H}_2^{2+}$, агрегация H_2F и т. д. Важным результатом работ³⁰⁻³² явился тот факт, что хлорофилл (а) диссоциирует в 7 раз быстрее, чем хлорофилл (b) *.

Опыты по исследованию кинетики диссоциации хлорофилла и некоторых его производных были повторены позднее⁹⁶ Шандерлом, Чичерстером и Маршем. Реакция (9) изучалась в 80%-ном водном ацетоне при добавках 10^{-4} моль/л HCl . Оказалось, что в выбранных условиях MgF (а) диссоциирует в 5,5 раз быстрее MgF (b) при одинаковых энергиях активации, равных 10,5 ккал/моль. Замещение фитольного остатка ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}$) хлорофиллов на C_2H_5 , CH_3 и H , т. е. переход от хлорофиллов к этилфеофорбидам, метилфеофорбидам и феофорбидам, вызывает небольшое ускорение диссоциации (при 25° опытные константы скорости соответственно равны для соединений (а) — ряда 0,0103; 0,0127; 0,0156 и 0,0171 мин.⁻¹) и не изменяет энергии активации. Проведенные исследования не позволили получить информации относительно механизма реакции (9) и характера связи Mg с порфирином. Поэтому диссоциация хлорофилла и его аналогов была изучена в сравнимых условиях в работах Берёзина и Дробышевой^{89, 91, 97-105}. Диссоциация хлорофилла (а), а также феопитинов Cd и Hg изучалась¹⁰² в абсолютном этаноле с небольшими добавками ледяной уксусной кислоты в интервале температур 20÷60°. Результаты исследования¹⁰² приведены в табл. 7.

Диссоциация хлорофилла в этанол-уксуснокислых средах протекает необратимо по уравнению (9), имеет строго первый порядок по MgF , характеризуется энергией активации $E = 13,7 \pm 0,5$ ккал/моль и энтропией активации $\Delta S^\ddagger = -37 \pm 1$ э. е. и имеет очень высокую степень (выше четвертой) зависимости скорости от общей концентрации уксусной кислоты. Аналог хлорофилла, содержащий Cd^{2+} , диссоциирует обратимо по первому порядку относительно CdF с нулевой энергией активации. Зависимость эффективной константы скорости диссоциации MgF и CdF от квадрата общей концентрации HAc приведена на рис. 7. Порядок реакции диссоциации CdF по $[\text{HAc}]$ второй, а по $[\text{H}^+_{\text{soln}}]$, вычисленной в предположении, что сольватированный протон является атакующей частицей в акте диссоциации CdF , порядок равен четвертому.

Столь необычную зависимость авторы^{91, 102} объясняют тем, что в случае не слишком устойчивых металлопорфиринов (MgF , CdF , HgF) активными протогенными частицами кроме $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$ могут быть и другие, в частности CH_3COOH . Кроме того, вероятно, следует учитывать изменение структуры и свойств растворителя (этанола) с ростом концентрации HAc . Как показано в⁶⁵⁻⁶⁷, влияние этих изменений на кинетику может быть велико. Поскольку вопрос о частице-реагенте в акте диссоциации хлорофилла и его аналогов является важным, следует направить усилия на поиски такого протонодонорного растворителя, в котором преобладал бы один тип донора протона, а его концентрация под-

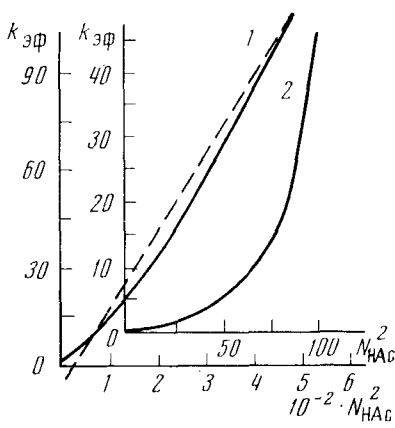


Рис. 7. Зависимость эффективной константы скорости диссоциации CdF (1) и MgF (2) от кислотности среды

* Хлорофилл (b) — магниевый комплекс хлорофилловой кислоты (b). См. структуру (1).

ТАБЛИЦА 7

Диссоциация феофитинов Mg, Cd и Hg в смеси этанол — HAc

Комп- лекс	Концентра- ция HAc в этанол (моль/л)	t, °C	$\kappa_{\text{эф}} \cdot \text{час}^{-1}$	Комп- лекс	Концентра- ция HAc в этанол (моль/л)	t, °C	$\kappa_{\text{эф}} \cdot \text{час}^{-1}$
MgФ	2,0	25	0,013 *	CdФ	0,02	25	0,68
		40	0,038			35	0,64
		50	0,076			45	0,62
		60	0,142			25	1,86
	4,0	25	0,34	0,04	25	3,80	
	8,0	25	3,30	0,06	25	13,8	
	10,0	25	41,5	0,10	25	83,0	
				0,20	25	очень быстро	
			HgФ	0,02	25		

* Рассчитана по уравнению Аррениуса.

давалась бы точному расчету. В лаборатории авторов ведутся поиски таких средств.

Из данных табл. 7 следует неожиданно большое различие в кинетической прочности MgФ, CdФ и HgФ. Комплекс HgФ поразительно неустойчив; в этаноле он мгновенно диссоциирует в присутствии следов HAc. Устойчивость CdФ выше, чем у HgФ, на несколько порядков. Самым устойчивым из этих лабильных феофитинов оказался хлорофилл. Эта устойчивость является немаловажным фактором его выбора природой в качестве основного комплекса, осуществляющего фотосинтез.

2. Диссоциация стабильных комплексов хлорофилловой кислоты и других порфиринов

Устойчивость комплексов порфиринов представляет большой интерес для биохимии, поэтому качественные наблюдения этого важнейшего свойства комплексов проводились давно. Результаты этих наблюдений суммированы в работах ^{8, 33, 36}. Первой работой, в которой содержатся количественные данные о скоростях диссоциации этиопорфирина меди (см. структуру XII), было исследование Корвина и Кой ³⁶. Диссоциация CuЭР изучалась в ледяной HAc с добавками моногидрата H₂SO₄. Полученные результаты приведены в табл. 8.

Скорость реакции описывается кинетическим уравнением ³⁶:

$$-\frac{d[\text{CuЭР}]}{dt} = k[\text{CuЭР}]^2 \cdot h_0^4 \quad (10)$$

Трактовка результатов работы ³⁶ вызвала возражения ^{37, 106, 107} и не подтвердилась в ходе исследования других порфиринов.

В работах ⁹⁷⁻¹⁰³ спектрофотометрическим методом измерены скорости диссоциации стабильных комплексов хлорофилловой кислоты (а-ряда). Комплексы Fe³⁺ ⁸⁰, Ni²⁺ ¹⁰⁰, Cu²⁺ ^{97, 100}, Pd²⁺ ¹⁰⁰ диссоциируют с измеримой

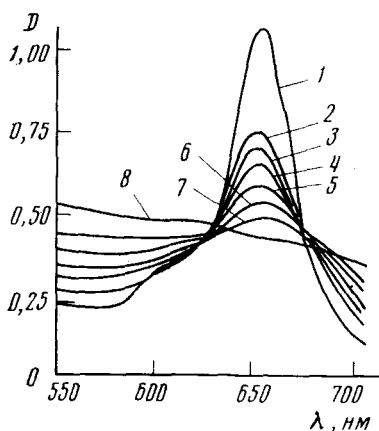


Рис. 8. Диссоциация CuF в ледяной $\text{HAc} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 70° . 1 — исходный CuF в смеси $\text{HAc} \pm 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 25° ; 2 — он же в условиях опыта; 3, 4, 5, 6, 7 и 8 через 0,25; 0,75; 1,25; 2,25; 3,25 и 5,0 час., соответственно ($l=1 \text{ см}$)

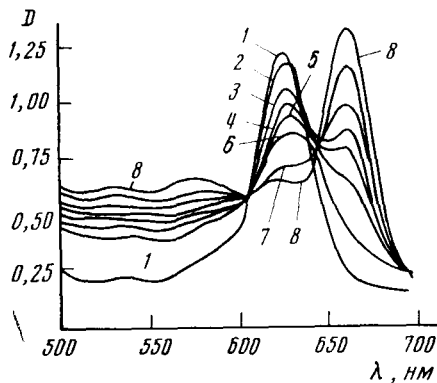
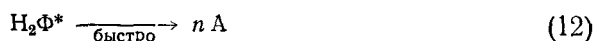
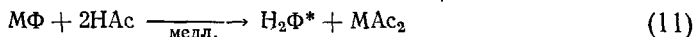


Рис. 9. Диссоциация AcFeF в смеси ледяной $\text{HAc} + 1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 50° ; $l=1 \text{ см}$; 1 — исходный AcFeF в ледяной HAc ; 2 — он же в условиях опыта; 3, 4, 5, 6, 7 и 8 — через 1, 2, 3, 5, 10 и 20 час., соответственно

скоростью в сильно протонодонорных средах (моногидрат H_2SO_4 в ледяной HAc), а комплексы Zn^{2+} ⁹⁸, Co^{2+} ⁹⁹ и Ag^{2+} ¹⁰¹ распадаются уже в слабо протонодонорных средах (ледяная HAc и смеси ее с этанолом). При высоких температурах удалось также измерить скорости диссоциации комплексов Ni^{2+} и Cu^{2+} в ледяной HAc . Диссоциация феофитинов (а) Fe , Zn , Ag , так же как Mg , Cd , Hg , проходит согласно уравнению (9) или (9а). Диссоциация феофитинов (а) Cu^{2+} , Pd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} сопровождается деструкцией молекулы феофитина H_2F (а) до слабоокрашенных продуктов. Предполагается⁹⁷, что после отщепления иона металла молекула H_2F (а) может получаться в активной форме, которая быстро распадается:



Показано⁹¹, что превращение по схеме (12) не связано с изменением боковых заместителей H_2F (а), а сопровождается глубоким нарушением сопряжения в макрокольце, которое невозможно без предварительного отщепления металла по реакции (11) и освобождения реакционного центра. В настоящее время¹⁰⁵ изучаются условия и механизм диссоциации по схемам (11, 12). Установлено, что ей благоприятствует прочная ковалентная связь $\text{M}-\text{N}$ в диссоциирующем комплексе. Исключение составляет комплекс Fe^{3+} ⁹¹. Протекание реакций по схеме (9) или (11, 12) сильно зависит от температуры и растворителя. Характер изменения спектров поглощения по данным⁹¹ для реакций (9) и (11, 12) приводится на рис. 8, 9.

В табл. 9 представлены кинетические параметры диссоциации стабильных комплексов феофитина (а), заимствованные из^{91, 100, 108}.

Диссоциация стабильных комплексов хлорофилловой кислоты (а) протекает очень медленно, со средними значениями энергий активации 10–12 ккал (за исключением NiF в ледяной HAc) и сильно отрицательными энтропиями активации, обусловленными высокой полярностью переходного состояния и активным участием растворителя в акте дис-

ТАБЛИЦА 9

Кинетические характеристики диссоциации МФ (а) в ледяной НАС

Комплекс	Добавка H_2SO_4 , моль	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	Эффективная константа скорости $k_{эф}^{25}$ час ⁻¹
AcFeФ	0,500	17,30	-29	$8,95 \cdot 10^{-4}$
NiФ	0,500	16,50	-28	$1,20 \cdot 10^{-2}$
	1,00	17,00	-26	$1,67 \cdot 10^{-2}$
CuФ	0,200	16,40	-28	$1,23 \cdot 10^{-2}$
	0,500	15,30	-31	$1,92 \cdot 10^{-2}$
PdФ	1,00	17,10	-29	$2,18 \cdot 10^{-3}$
CoФ		12,80	-44	$1,61 \cdot 10^{-3}$
NiФ		27,40	-11	$1,3 \cdot 10^{-6}$
CuФ		19,00	-29	$9,8 \cdot 10^{-5}$
ZnФ		10,10	-40	0,976
AgФ		19,60	-16	$2,25 \cdot 10^{-2}$

социации. По данным табл. 7 и 9 был составлен ряд кинетической устойчивости: $AcFeФ > PdФ > NiФ > CuФ > CoФ > AgФ > ZnФ \gg MgФ > > CdФ > HgФ$.

Представляют интерес проведенные в последнее время¹⁰⁴ исследования кинетической и термодинамической устойчивости комплексов Cu^{2+} и Zn^{2+} с хлорофилловой кислотой (b)-ряда. Сравнение кинетической устойчивости металлоаналогов хлорофилла (a) и (b)-рядов сделано в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Диссоциация комплексов хлорофилловой кислоты в ледяной НАС

Комплекс	Константа скорости, $k_{эф}$ час ⁻¹	E , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	K_p
CuФ (b)	$0,38 \cdot 10^{-5}$	23,4	-25	$1,6 \cdot 10^{-9}$
CuФ (a)	$9,8 \cdot 10^{-5}$	19,0	-29	$5,1 \cdot 10^{-9}$
ZnФ (b)	$3,1 \cdot 10^{-3}$	10,9	-49	$2,4 \cdot 10^{-5}$
ZnФ (a)	0,976	10,1	-40	$7,3 \cdot 10^{-5}$

Диссоциация комплексов хлорофилловой кислоты (b)-ряда характеризуется снижением скорости в 25—300 раз по сравнению с производными (a)-ряда. Скорости образования комплексов (b)-ряда также уменьшаются на 1—2 порядка. Авторы¹⁰⁴ объясняют эти факты влиянием формильной группы на изменение электронной плотности из атомов азота реакционного центра. Тормозящее влияние СНО-группы на скорость образования и диссоциации комплексов элиминируется в константах равновесия. Поэтому комплексы (b)- и (a)-ряда по термодинамической прочности отличаются всего лишь в 3 раза.

Исследование кинетической прочности протопорфирина Fe^{3+} (гемин) показало, что гемин и комплексное соединение Fe^{3+} с хлорофилловой

ТАБЛИЦА 11

Диссоциация протопорфирина Fe^{3+} (гемина) в ледяной HAc

Добавка H_2SO_4	t°, C	$k_{\text{эф}}, \text{час}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{э. е.}$
2,0	25	0,00177	15,9	-34
2,0	70	0,056		
2,0	80	0,103		
2,0	90	0,200		
5,0	25	0,00845		
5,0	60	0,205	18,0	-24
5,0	70	0,455		
5,0	80	1,04		
5,0	90	1,88		

ТАБЛИЦА 12

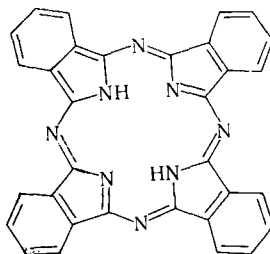
Константы равновесия реакции диссоциации стабильных феофитинов в ледяной HAc при 25°

Комплекс	$K_p = \frac{[\text{MAc}_2][\text{H}_2\text{F}]}{[\text{HAc}]^2[\text{MF}]}$
ZnФ	$7,32 \cdot 10^{-5}$
CoФ	10^{-5}
AgФ	$2,3 \cdot 10^{-7}$
NiФ	$3 \cdot 10^{-8}$
CuФ	10^{-9}
PdФ	$8 \cdot 10^{-11}$
AcFeФ	$5 \cdot 10^{-11}$

кислотой (а) близки по устойчивости в ледяной HAc с добавками H_2SO_4 . Это можно проиллюстрировать сравнением данных, приведенных в табл. 9 и 11.

3. Механизм диссоциации металлопорфиринов в протонодонорных средах

Первые предположения о механизме реакции протолитической диссоциации металлопорфиринов были сделаны в работе ³⁶. Расшифровывая кинетическое уравнение (10), дающее второй порядок по порфируну, авторы предложили маловероятное переходное состояние $[\text{MP} \cdot 2\text{H}^+]_2^\ddagger$. Вряд ли можно принимать всерьез комбинацию из двух молекул порфирина в истинном растворе, в котором малоподвижные «мишени» молекул этиопорфирина, не имеющего активных боковых заместителей, атакуются протонодонорной частицей. На малую вероятность такого механизма указано в литературе ^{97, 107}. Позднее ^{97-102, 104} при исследовании диссоциации комплексов хлорофилловых кислот, а также протопорфирина железа ¹⁰⁵ был убедительно показан первый порядок реакции по порфируну. Из этого следует, что переходное состояние включает одну молекулу комплекса порфирина. Подтверждением общности этого положения для всех комплексов тетрапиррольных лигандов могут служить данные по кинетике диссоциации комплексных соединений фталоцианина. Фталоцианин (XV) является близким структурным аналогом порфиринов и широко используется в научных исследованиях в качестве простой модели последних ^{1, 3-5, 6-10, 14-18, 110}.

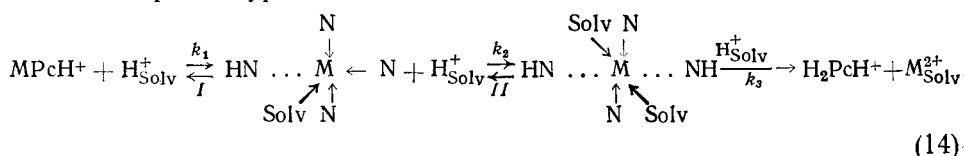


(XV)

Комплексные соединения фталоцианина (МРс) диссоциируют в соответствии с кинетическим уравнением третьего порядка:

$$\frac{dc_{\text{MPc}}}{dt} = -k \cdot c_{\text{MPc}} c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \quad (13)$$

На ряде убедительных фактов¹⁰⁹ показано, что наиболее вероятным механизмом диссоциации МРс является тримолекулярный. В растворах концентрированной H_2SO_4 , в которых МРс диссоциирует с измеримой скоростью чаще всего только при температуре 100° , атакующей частицей является не H_2SO_4 , а H_3O^+ . В переходном состоянии $[\text{MPc} \cdot 2\text{H}_3\text{O}^+]^\ddagger$ намечаются две связи $\text{N} \cdots \text{H}$ за счет кислотно-основного взаимодействия, возникают две координационные связи $\text{M} \leftarrow \text{OH}_2^+$, деформируются и ослабляются две связи $\text{M} \leftarrow \text{N}$. Механизм диссоциации МРс можно схематично отразить уравнением:



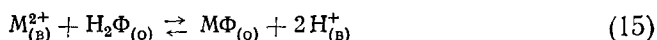
Для стабильных фталоцианинов процессы *I* и *II* ур. (14) идут в одну элементарную стадию. Высокая структурная аналогия фталоцианина и порфиринов позволила^{109, 110} предположить справедливость механизма (14) также и для стабильных комплексов порфиринов. Экспериментальные исследования порядка реакции диссоциации стабильных комплексов хлорофилловой кислоты по протонодонорной частице пока не дали общего подтверждения этому предположению. Однозначный результат был получен⁸⁹ пока лишь для феофитината Fe^{3+} , скорость диссоциации которого в ледяной НАс оказалась пропорциональной общей концентрации H_2SO_4 . Для слабоионизирующих сред, какой является НАс, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{общ}} \approx [\text{H}_{\text{Solv}}^+]$, что является подтверждением справедливости уравнения (13) для AcFeP и подчинения его механизму (14).

Общие теоретические представления координационной химии дают возможность предсказать, что для лабильных металлофталоцианинов и металлопорфиринов, в которых связь металл — лиганд является преимущественно ионной, достаточно будет порвать одну связь $\text{M} \cdots \text{N}$ с ее переходом в $\overset{+}{\text{M}} \cdots \text{NH}$. После выхода металла из плоскости макрокольца последующий разрыв оставшихся связей и переход к структуре (XIV) будет проходить легко. Для этих комплексов можно не только ожидать первый порядок по $[\text{H}_{\text{Solv}}^+]$, но и допустить в качестве активной протоненной частицы молекулу H_2SO_4 и даже НАс. В связи с этим понятно, почему лабильные комплексы мгновенно диссоциируют от добавки в их уксуснокислые растворы следов H_2SO_4 и показывают высокий порядок относительно общей концентрации НАс^{91, 100, 102}. К этой категории комплексов можно отнести и сам хлорофилл. Предполагается, что для него в процессе (14) характерно $k_1 \gg k_2$.

IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И ФОТОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО МЕТАЛЛОАНАЛОГОВ В РАСТВОРАХ

Первое сообщение о термодинамической прочности цинкового комплекса диметилового эфира мезопорфирина (ZnMP) относится к 1961 г.¹¹¹ Было найдено значение константы нестойкости в водном растворе цетилтриметиламмоний бромид, равное 10^{-29} . Эту цифру в соответствии с критическими замечаниями¹¹² следует считать грубо ориентировочной. Однако, несмотря на ее приближенность, она наглядно демонстрирует чрезвычайно высокую прочность комплексов порфиринов.

В самом деле, один из наиболее сильно хелатирующих лигандов — этилендиаминтетраацетат образует комплексы цинка с константой нестойкости 10^{-16} , ⁵⁵. Столь высокая прочность комплексов порфиринов обусловлена очень низкими скоростями их образования и диссоциации, обусловленными π -электронной экранизацией координационного центра из 4 атомов азота. Первыми в этой области были исследования равновесий образования металлоаналогов хлорофилла экстракционным методом, проведенные Кухтевичем ^{34, 35, 113, 114}. Им изучены равновесия:



образования феофитинатов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} с последующим их распределением между водной фазой (в) и органическим растворителем (о), в качестве которого взят бутанол. Кухтевич рассчитал константы равновесия реакции (15) и так называемые «экстракционные» константы:

$$\frac{[M^{2+}]_в [\Phi^{2-}]_в}{[M\Phi]_о} = K_{M\Phi_{о/в}} \quad (16)$$

Для $Cu\Phi$, $Co\Phi$, $Zn\Phi$ и $Cd\Phi$ они оказались соответственно равными $2 \cdot 10^{-23}$, $5,2 \cdot 10^{-20}$, $5 \cdot 10^{-20}$ и $1,7 \cdot 10^{-11}$. Значения констант для комплексов хлорофилловых кислот (а) и (б) совпали. В работе ³⁵ также сообщаются значения так называемых «экстракционных» констант ионизации феофитина как кислоты по первой и второй ступени:

$$K_1 = \frac{[H^+]_в \cdot [\Phi H^-]_в}{[H_2\Phi]_о} = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ и}$$

$$K_{1,2} = \frac{[H^+]_в^2 \cdot [\Phi^{2-}]_в}{[H_2\Phi]_о} = 10^{-20}$$

Данные по диссоциации феофитина резко отличаются от ориентировочных данных, сообщенных Мак-Ивеном ¹¹⁵ для этиопорфирина ($K_1 \approx 10^{-16}$ и $K_{1,2} \approx 10^{-32}$). Различие констант ионизации на 12 порядков не может быть объяснено влиянием структуры молекулы. Точные значения констант кислотной диссоциации порфиринов, необходимые для расчетов констант нестойкости их комплексов, остаются неизвестными и задача их определения является одной из актуальных в физико-химии порфиринов. «Экстракционные» константы только грубо ориентировочно характеризуют порядок прочности комплексов порфиринов. Однако эти константы позволили правильно отметить очень высокую прочность комплексов, большую разницу в прочности $Zn\Phi$ и $Cd\Phi$ и слабовыраженные кислотные свойства хлорофилловой кислоты. Существенные недостатки экстракционного метода отмечены в статье ¹¹⁶, в которой указано на игнорирование существующих экстракционных равновесий, на отсутствие ясности в механизме образования комплексов в двухслойной системе вода — органический растворитель. В связи с трудностями непосредственного измерения равновесий с участием комплексов порфиринов был успешно применен ^{91, 108, 112} кинетический метод в двух вариантах. В первом варианте расчет констант равновесия для металлопорфиринов (МР) проводился по известным значениям констант скорости диссоциации и образования МР, полученным в идентичных условиях (температура, растворитель, анионный состав среды и т. д.). Был использован принцип детального равновесия ¹⁰⁸ в связи с тем, что стадии образования и диссоциации металлопорфиринов имеют одно и то же переходное состояние (см. разд. II, III). Этим способом были найдены константы равновесия диссоциации феофитинатов $Zn\Phi$, $Co\Phi$, $Cu\Phi$, $Ni\Phi$ в ледяной

уксусной кислоте⁹¹. Для PdФ, FeФ и AgФ не удалось получить константы скорости их образования в условиях диссоциации. Поэтому константы равновесия их диссоциации были рассчитаны по второму варианту кинетического метода. В этом варианте используется слабая зависимость констант скорости образования МФ от природы металла, т. е. $k_v^{0p} \approx \text{const}$. Тогда для комплекса, принятого за эталон, и для сравниваемого с ним i -того комплекса МР можно записать соотношение:

$$\frac{K_{MP}^0}{K_{M'P}} = \frac{k_v^0}{k_v'} \quad (17)$$

Если константу равновесия для эталона K_{MP}^0 принять равной единице, то относительная константа равновесия М'Р будет равна отношению констант скоростей диссоциации i -того комплекса и эталона в сравнимых условиях:

$$K_{M'P}^i = k_v^i / k_v^0 \quad (18)$$

Таким путем были найдены константы равновесия для Pd²⁺, Fe³⁺ и Ag²⁺ по отношению к СиФ как эталону. Известное значение истинной константы равновесия СиФ позволило найти истинные константы для PdФ, AcFeФ и AgФ. Данные, полученные обоими вариантами кинетического метода, приведены в табл. 12⁹¹.

Очень сильное различие в прочности комплексов ZnФ и CdФ исключает возможность определения их констант равновесия в одной и той же протонодонорной среде.

Константы CdФ были измерены в этаноле с небольшими добавками НАс, а константы ZnФ — в ледяной НАс с небольшими добавками этанола. Затем была сделана экстраполяция этих констант к 50 %-ной этанольной НАс. Полученные таким путем ориентировочные значения составляют $K_p^{CdФ} \approx 0,5$ и $K_p^{ZnФ} \approx 5 \cdot 10^{-7}$. Следовательно, в идентичных условиях комплексы CdФ и ZnФ должны отличаться по прочности примерно на 6 порядков. Литературные данные позволяют ориентировочно оценить константу равновесия диссоциации хлорофилла. По константе скорости диссоциации хлорофилла, измеренной¹⁰² в этаноле с добавкой 2М НАс; и по константе скорости образования Mg-мезопорфирина, трансформированной с помощью данных табл. 4 и 6 в константу скорости образования хлорофилла в этаноле $k_v^{0p} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ час}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$, получится константа равновесия реакции диссоциации хлорофилла в этанолуксуснокислой среде:

$$K_p \approx \frac{0,013}{3,6 \cdot 10^{-5}} \approx 360$$

Аналогичная оценка константы равновесия в 10 М этанольной НАс дает значение $1,2 \cdot 10^6$, которое на 12 порядков выше константы для ZnФ и более чем на 6 порядков выше, чем в случае CdФ.

Из приведенных значений следует несколько выводов. Во-первых, положение металлоаналогов хлорофилла в ряду кинетической прочности (см. выше) и в ряду термодинамической прочности: AcFeФ > PdФ > СиФ > NiФ > AgФ > СоФ > ZnФ > CdФ > MgФ, HgФ не совпадает в тех случаях, когда в скоростях их образования отмечаются аномалии. Скорость образования хлорофилла (MgФ) на 7—8 порядков ниже, чем у его металлоаналогов. Поэтому, обладая намного более высокой кинетической прочностью, чем CdФ, хлорофилл сильно уступает ему в термодинамической прочности. Некоторые аномалии в скоростях образования NiФ делают его менее термодинамически устойчивым по сравнению с СиФ, тогда как кинетическая устойчивость NiФ несколько выше.

То же самое можно сказать о СоФ и AgФ. СоФ кинетически устойчивее AgФ, тогда как термодинамическая устойчивость выше у AgФ.

В связи с этим многочисленные попытки делать выводы о термодинамической прочности по скоростям диссоциации комплексов порфиринов, широко предпринимаемые в зарубежной^{8, 33, 36} и отечественной литературе¹¹², следует рассматривать как первое очень грубое приближение. Во-вторых, положение комплекса в ряду кинетической прочности определяется преимущественно ковалентностью связи металл — порфирин. Кинетическая устойчивость в растворе, вероятно, может служить достаточно надежным критерием типа связи. Связь Mg^{2+} — порфирин намного более ковалентна, чем связь Cd^{2+} — порфирин и Hg^{2+} — порфирин. Эта ковалентность и определяет достаточную устойчивость хлорофилла в условиях растительной клетки. Вместе с тем хлорофилл намного менее ковалентен, чем ZnФ, — один из наименее прочных комплексов группы стабильных феофитинов. Это промежуточное положение MgФ в ряду ковалентности обеспечивает наличие на Mg достаточного эффективного заряда, который благоприятствует координации различных молекул, входящих в состав сложного фотосинтетического аппарата².

В-третьих, положение металлопорфирина в ряду термодинамической прочности во многом определяется спецификой его образования в растворе. Как следует из рассмотрения механизма и кинетических параметров образования (см. разд. II) металлопорфиринов, прочность (ковалентность) образующегося комплекса не вносит никакого существенного вклада в скорости его образования. По этой причине термодинамический ряд прочности металлопорфиринов не отражает их ковалентности.

Металлопорфирины относятся к числу чрезвычайно прочных комплексов. Единственными серьезными соперниками в этом отношении являются комплексы фталоцианина¹⁰⁸.

Металлофталоцианины стабильной группы в очень жестких условиях (конц. H_2SO_4) диссоциируют с исчезающе низкими скоростями. В этих условиях металлопорфирины отщепляют катион мгновенно. Столь существенная разница в прочности металлопорфиринов и их близких структурных аналогов — металлофталоцианинов — была объяснена различиями молекулярных структур^{110, 117, 118} лигандов, их различной электронодонорной и электроноакцепторной способностью. К этому следует добавить, что, вероятно, наиболее существенной причиной более низкой прочности металлопорфиринов по сравнению с металлофталоцианинами являются некоторое отклонение молекул от планарности⁸ и отсутствие на периферии молекулы атомов азота, которые выполняют функции буфера электронной плотности на разрыхляющих π -орбиталях макроцикла. Координация металла с фталоцианином снимает четыре пары электронов с разрыхляющих π -орбиталей лиганда.

Возникающий дефицит π -электронной плотности тотчас гасится за счет пар внешних атомов азота¹¹⁹. У молекулы порфирина такой возможности нет.

Одним из важных вопросов химии комплексов порфиринов является их фотохимическая устойчивость в растворе и ее связь с кинетической и термодинамической прочностью комплексов. В настоящее время остро ощущается недостаток работ в этой области. В работе¹²⁰ по результатам качественных и полуколичественных опытов сообщается о параллелизме между фотохимической и термодинамической устойчивостью комплексов феофитина. Там же делается общий вывод о большей устойчивости к выцветанию феофитинов (b)-ряда по сравнению с (a)-рядом. Детальные количественные исследования фотохимической устойчивости хлорофиллов (a) и (b), хлорофилловых кислот и их комплексов

в этаноле и ледяной уксусной кислоте⁹⁹ позволили уточнить эти выводы. Были рассчитаны константы скорости фотохимической деструкции в температурном интервале 20—60°. Их анализ показал, что скорость фотохимической деструкции мало зависит от температуры, но испытывает сильное влияние растворителя. Фотохимическое выцветание идет быстрее в НАс, чем в этаноле. Однако в случае CdФ наблюдается обратная картина. Феофитины (а) и (b) имеют в этаноле одинаковые скорости выцветания, CdФ (а) вдвое устойчивее к фотовыцветанию, чем CdФ (b). В ледяной НАс феофитин (b) вчетверо устойчивее к свету, чем феофитин (а). В обоих растворителях не наблюдается соответствия между фотохимической и термодинамической устойчивостью. Так, в этаноле HgФ оказывается устойчивее к свету, чем ZnФ, тогда как устойчивость MgФ и CdФ одинакова.

В ледяной НАс устойчивость СоФ выше, чем у PdФ и СиФ. Был найден⁹⁹ ряд убывающей фотохимической прочности в ледяной НАс: AsFeФ > NiФ > СоФ > PdФ > СиФ. Этот ряд не соответствует ряду кинетической или термодинамической прочности. Отсутствие симбатности в устойчивости к свету и к диссоциации ионов не является неожиданным, так как в механизмах этих двух процессов нет сходства⁹⁹.

Подводя итоги вышеизложенному, следует отметить, что несмотря на существенный сдвиг, который произошел за последнее десятилетие в исследовании условий, механизма образования и распада хлорофилла, а также его структурных аналогов, по ряду вопросов ощущается острый недостаток данных.

Это касается в первую очередь тонкого механизма диссоциативного распада комплексов и непосредственно измерения равновесий реакций образования металлопорфиринов. На решение этих вопросов должны быть направлены основные усилия исследователей столь важной и интересной области химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Фотохимия хлорофилла и фотосинтез, Изд. АН СССР, М., 1951.
2. Структура и функция фотосинтетического аппарата, ИЛ, М., 1962, стр. 82.
3. Первый Всесоюзный биохимический съезд. Тезисы докладов, вып. I, II, III, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
4. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», М.—Л., 1966.
5. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, «Наука и техника», Минск, 1968.
6. А. А. Красновский, Усп. химии, **29**, 736 (1960).
7. А. Н. Севченко, Изв. АН СССР, сер. физ., **26**, 53 (1962).
8. J. E. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam—L.—N. Y., 1964.
9. К. Н. Соловьев, Докт. диссерт., Белорусский гос. университет, Минск, 1969.
10. А. Н. Сидоров, Докт. диссерт., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1969.
11. И. Б. Савкина, В. Б. Евстигнеев, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 782 (1963).
12. G. Closs, J. Kaiz, F. Pennington, M. Thomas, H. Strain, J. Am. Chem. Soc., **95**, 3801, 3809 (1963).
13. C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, J. Molec. Spectr. **16**, 415 (1965).
14. I. Chen, Там же, **23**, 131 (1967).
15. В. Б. Евстигнеев, В сб. Проблемы фотосинтеза, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 44.
16. В. Б. Евстигнеев, Докт. диссерт., Инст. биохимии им. А. Н. Баха, Москва, 1956.
17. В. Б. Евстигнеев, Биофизика, **8**, 664 (1963).
18. А. Н. Сидоров, Усп. химии, **35**, 366 (1966).
19. В. М. Кутюрин, А. В. Карякин, А. К. Чибисов, И. Ю. Артамкина, ДАН, **141**, 44 (1961).
20. И. И. Дилунг, Докт. диссерт., Ин-т физ. химии АН УССР, Киев, 1971.
21. Структура и связь, Сб. статей, «Мир», М., 1969.
22. M. Gouterman, J. Chem. Phys., **33**, 1523 (1960).
23. J. Nowakowski, Roczn. Chem., **35**, 257 (1961).

24. К. Н. Соловьев, Оптика и спектроск., **10**, 737 (1961).
25. К. Н. Соловьев, О строении молекул порфина и его производных, Препринт, Минск, 1969.
26. U. Aengen, H. Kuhn, Ztschr. Phys. Chem., **37**, 1 (1963).
27. N. Rackow, Naturforsch., **15a**, 129 (1960).
28. C. Spanjard, G. Berthier, J. Chim. Phys. et Physicochimie Biolog., **58**, 169 (1961).
29. В. М. Мамаев, Г. В. Пономарев, С. В. Зенин, Р. П. Евстигнеева, Теорет. и эксп. химия, **6**, 40 (1970).
30. M. Joslin, G. M. Mackinnney, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1132 (1938).
31. G. M. Mackinnney, M. Joslin, Там же, **62**, 231 (1940).
32. G. M. Mackinnney, M. Joslin, Там же, **63**, 2530 (1941).
33. J. Phillips, Revs, Pure Appl. Chem., **10**, 35 (1960).
34. И. Л. Кухтевич, IV Украинское республ. совещ. по неорг. химии, Тезисы докладов, Киев, 1960, стр. 47.
35. И. Л. Кухтевич, Укр. хим. ж., **28**, 791 (1962).
36. W. Caughey, A. Corwin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1509 (1955).
37. E. Fleischer, J. Wang, Там же, **82**, 3498 (1960).
38. Б. Д. Берёзин, Н. И. Сосникова, ЖФХ, **38**, 1216 (1964).
39. J. Zalesky, Ztschr. Physiol. Chem., **43**, 11 (1904).
40. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Оптика и спектроск., **8**, 482 (1960).
41. Г. И. Смирнова, Кандид. диссерт., Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1968.
42. R. Hill, Biochem. J., **19**, 341 (1925).
43. Е. Рабинович, Фотосинтез, ИЛ, М., 1951.
44. P. Wei, A. Corwin, R. Arellano, J. Org. Chem., **27**, 3344 (1962).
45. S. Baum, R. Plane, J. Am. Chem. Soc., **88**, 910 (1966).
46. B. Baker, G. Hodson, J. Phys. Chem., **65**, 1078 (1961).
47. Б. Д. Берёзин, Н. И. Сосникова, 9-е Всес. совещ. по химии комплексн. соед., Ташкент, 1963, Тезисы докладов, стр. 56.
48. Б. Д. Берёзин, Н. И. Сосникова, ЖФХ, **39**, 1348 (1965).
49. Б. Д. Берёзин, Н. И. Сосникова, Кинетика и катализ, **7**, 248 (1966).
50. Б. Д. Берёзин, Н. И. Сосникова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **10**, 1216 (1967).
51. Н. И. Волкова, Б. Д. Берёзин, Ж. неорг. химии, **15**, 961 (1970).
52. Н. И. Волкова, Б. Д. Берёзин, Там же, **16**, 3037 (1971).
53. Н. И. Волкова, Кандид. диссерт., Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1969.
54. О. И. Койфман, Б. Д. Берёзин, Труды Ивановского хим.-технол. ин-та, **12**, 42 (1970).
55. К. Б. Яцмирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости, Изд. АН СССР, М., 1959.
56. Б. Д. Берёзин, Г. И. Смирнова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **9**, 749 (1966).
57. Б. Д. Берёзин, Г. И. Смирнова, ЖФХ, **41**, 1323 (1967).
58. Б. Д. Берёзин, Г. И. Смирнова, Там же, **41**, 2008 (1967).
59. Б. Д. Берёзин, Г. И. Смирнова, Там же, **41**, 2359 (1967).
60. Г. И. Смирнова, Б. Д. Берёзин, Всес. конф. по реакционной способности азотсодержащих гетероциклических соединений, Свердловск, 1967, Тезисы докладов, стр. 16.
61. Б. Д. Берёзин, Г. И. Смирнова, ЖФХ, **42**, 1952 (1968).
62. Г. И. Смирнова, Б. Д. Берёзин, Там же, **43**, 659 (1969).
63. B. D. Berezin, Proc. of the XIII International Conference on Coordination Chemistry, Cracow — Zakopane, **2**, 293 (1970).
64. Б. Д. Берёзин, Изв. вузов, Химия и хим. технол. **14**, 336 (1971).
65. Б. Д. Берёзин, Л. В. Клопова, ЖФХ, **45**, 1679 (1971).
66. Б. Д. Берёзин, Л. В. Клопова, Там же, **45**, 2193 (1971).
67. Б. Д. Берёзин, Л. В. Клопова, ЖФХ, **46**, 2258 (1972).
68. Г. А. Крестов, В. И. Клопов, Ж. структ. химии, **5**, 729 (1964).
69. J. Phillips, в кн. Comprehensive Biochem. Amsterdam, M. Florkin, E. Stolz (Eds) **9**, 34 (1963).
70. Н. И. Волкова, Б. Д. Берёзин, Ж. неорг. химии, **16**, 3037 (1971).
71. E. Choi, E. Fleischer, Inorg. Chem., **2**, 94 (1963).
72. E. Fleischer, E. Choi, P. Hambright, A. Stoehe, Там же, **3**, 1284 (1964).
73. D. Brisbin, R. Balaniga, Canad. J. Chem., **46**, 3431 (1968).
74. О. И. Койфман, Кандид. диссерт. Химико-технол. ин-т, Иваново, 1970.
75. I. Weaver, R. Plane, Inorg. Chem., **8**, 167 (1969).
76. T. Stein, R. Plane, J. Am. Chem. Soc., **91**, 607 (1969).
77. S. Baum, R. Plane, Там же, **88**, 910 (1966).
78. Т. Н. Годнев, Хлорофилл, его строение и образование в растениях, «Наука и техника», Минск, 1963.

79. Б. Д. Берёзин, О. И. Койфман, ЖФХ, **44**, 1219 (1970).
80. О. И. Койфман, Б. Д. Берёзин, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **13**, 204 (1970).
81. Б. Д. Берёзин, О. И. Койфман, О. А. Голубчиков, В. Г. Андрианов, Там же, **13**, 513 (1970).
82. О. И. Койфман, Б. Д. Берёзин, ЖОХ, **40**, 2701 (1970).
83. Б. Д. Берёзин, О. И. Койфман, Там же, **42**, 699 (1972).
84. Б. Д. Берёзин, О. И. Койфман, ЖФХ, **45**, 1451 (1971).
85. Б. Д. Берёзин, О. И. Койфман, Там же, **45**, 42 (1972).
86. О. И. Койфман, О. А. Голубчиков, В. Г. Андрианов, Б. Д. Берёзин, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **14**, 518 (1971).
87. К. Лэнгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, «Мир», М., 1969.
88. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», М.—Л., 1966.
89. Б. Д. Берёзин, А. Н. Дробышева, ЖФХ, **42**, 2821 (1968).
90. Б. Д. Берёзин, Ж. неорг. химии, **15**, 2093 (1970).
91. А. Н. Дробышева, Кандид. диссерт., Хим. технол. ин-т, Иваново, 1970.
92. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959.
93. F. Basolo, R. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, N. Y., 1958.
94. M. Lowe, J. Phillips, Nature, **190**, 262 (1961).
95. M. Lowe, J. Phillips, Там же, **194**, 1058 (1962).
96. S. Schandeler, C. Chichester, G. Marsh, J. Org. Chem., **27**, 3865 (1962).
97. Б. Д. Берёзин, А. Н. Дробышева, ЖФХ, **40**, 719 (1966).
98. Б. Д. Берёзин, А. Н. Дробышева, Там же, **41**, 4021 (1967).
99. Б. Д. Берёзин, А. Н. Дробышева, Там же, **42**, 2092 (1968).
100. Б. Д. Берёзин, А. Н. Дробышева, Ж. неорг. химии, **13**, 2720 (1968).
101. А. Н. Дробышева, Б. Д. Берёзин, Там же, **16**, 622 (1971).
102. Б. Д. Берёзин, А. Н. Дробышева, ЖФХ, **44**, 2804 (1971).
103. Б. Д. Берёзин, Л. В. Клопова, А. Н. Дробышева, Ж. неорг. химии, **16**, 2053 (1971).
104. А. Н. Дробышева, Б. Д. Берёзин, Там же, **17**, 2468 (1972).
105. Б. Д. Берёзин, А. Н. Дробышева, Биохимия (в печати).
106. Б. Д. Берёзин, ЖФХ, **35**, 248 (1961).
107. Б. Д. Берёзин, Там же, **36**, 494 (1962).
108. Б. Д. Берёзин, Труды Ивановского хим. техн. ин-та, **10**, 62 (1968).
109. Б. Д. Берёзин, ЖФХ, **38**, 850 (1964).
110. Б. Д. Берёзин, Докт. диссерт., ИОНХ АН УССР, Киев, 1966.
111. B. Dempsey, M. Lowe, J. Phillips, Haematin Enzymes, Pergamon, London, 1961, стр. 29.
112. Б. Д. Берёзин, ЖФХ, **39**, 1082 (1965).
113. И. Л. Кухтевич, Укр. хим. ж., **25**, 162 (1959).
114. И. Л. Кухтевич, Там же, **26**, 697 (1960).
115. W. McEwen, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1124 (1936).
116. Б. Д. Берёзин, Укр. хим. ж., **38**, 532 (1962).
117. Б. Д. Берёзин, ЖФХ, **39**, 313 (1965).
118. Б. Д. Берёзин, ХГС, **1**, 939 (1965).
119. Б. Д. Берёзин, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **11**, 537 (1963).
120. И. Л. Кухтевич, Сб. Проблемы фотосинтеза, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 125.

Ивановский химико-технологический институт