

УДК 547.979.733 : 541.49

ОБРАЗОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭКСТРАКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

Б. Д. Березин, О. И. Койфман

Рассмотрены результаты исследований по экстракомплексам металлопорфиринов: условиям их образования, строению, спектроскопии, кинетике и термодинамике.

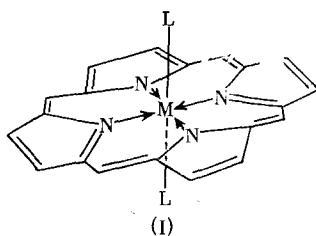
Библиография — 245 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2389
II. Общие принципы образования экстракомплексов металлопорфиринов	2390
III. Stereoхимия экстракомплексов металлопорфиринов	2392
IV. Физические свойства экстракомплексов	2395
V. Кинетика образования	2398
VI. Термодинамика реакции экстраординации	2401

I. ВВЕДЕНИЕ

Экстраординация в металлопорфинах — одно из наиболее важных свойств этого класса соединений¹. Под экстраординацией понимается дополнительная координация стабильной плоской частицей комплекса (например, металлопорфирином) лигандов, заполняющих пятое, шестое и т. д. координационные места во внутренней координационной сфере металла и располагающихся над и под плоскостью исходного стабильного комплекса; в результате образуется экстракомплекс (I)



Если (I) экстралиганды, т. е. дополнительные лиганды, присоединяются в пятое и шестое координационные места по оси z , перпендикулярной к плоскости молекулы комплекса, то образующийся комплекс в координационной химии принято называть аксиальным комплексом, а лиганды — аксиальными лигандами. В настоящее время получено много экстракомплексов порфиринов, в которых лиганды не являются аксиальными; следовательно, понятия «экстракомплекс» и «экстраординация» являются более широкими, чем «аксиальный комплекс» и «аксиальная координация».

В зависимости от природы металлопорфина (МП), природы и концентрации экстралиганда происходит, как правило, образование мо-

но-(МП) или билигандных (L_2 МП) экстракомплексов металлопорфиринов:



В качестве экстралигандов чаще всего выступают молекулы H_2O , органических растворителей, азотистых гетероциклов, жирных и ароматических аминов, полипептидов, белков, а также ацидолиганды — галогениды, ацетат и другие карбоксилаты, CN^- , OH^- , O^{2-} , HO_2^- и т. д.

Экстракомплексам и явлению экстраординации на металлопорфинах уделяется в настоящее время большое внимание в экспериментальных и теоретических исследованиях. Большой интерес к экстракомплексам порфиринов обусловлен тем, что важнейшие биологические функции металлопорфиринов, такие как фотосинтез, фиксация и перенос кислорода гемоглобином крови и другие ферментативные процессы, связаны в первую очередь с экстраординацией H_2O , O_2 , H_2O_2 , азотистых гетероциклов, белков и других молекул. Наиболее вероятно, что каталитическая активность МП как в ферментативном, так и в химическом катализе обусловлена возможностью образования моно- и билигандных экстракомплексов. Экстраординация обеспечивает взаимосвязь реагирующих молекул в экстракомплексе, легкую обратимость процесса его образования, возможность протекания химических и фотохимических окислительно-восстановительных превращений в нем.

Установлено², что хлорофилл прочно координирует одну молекулу воды, образуя аква-экстракомплекс. Этот комплекс в сочетании с молекулой белка, которая также может входить в состав экстракомплекса, участвует в первой (фотофизической) стадии фотосинтеза (а возможно, что и в фотохимической стадии окисления воды).

Физикохимия экстраординации изучается давно, начиная с первых работ Вильямса³. Однако вплоть до семидесятых годов большинство работ не носило характера систематических исследований. Начиная с семидесятых годов число работ по экстракомплексам порфиринов (по их строению, спектроскопии, термодинамике образования и т. д.), резко возросло. Данный обзор представляет собой попытку обобщить накопленный к настоящему времени обширный материал по экстракомплексам: условиям их образования, строению, спектроскопии, кинетике и термодинамике; в обзоре будут рассмотрены только наиболее принципиальные работы.

II. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЭКСТРАКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

В зависимости от силы координационного взаимодействия металл — порфирин, которая определяется степенью ковалентности дативных связей $M-N$, т. е. электронной структурой порфирина, структурой и зарядом катиона, а также стерическими факторами, металлопорфирины подразделяются на координационно насыщенные и координационно ненасыщенные⁴. Первые имеют на ионе металла формальный заряд $2+$ и образуют чрезвычайно прочные ковалентные dsp^2 -гибридные комплексы (Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}). Ионы, входящие в координационно насыщенные МП, не имеют низких по энергии несвязывающих орбиталей; эффективный заряд на них невелик и они мало склонны к присоединению экстралигандов, независимо от природы порфириновой молекулы и растворителя. Естественно, что в газовой фазе присоединение экстралигандов к ним все же происходит⁴ вследствие того, что абсолютное координационное насыщение у атомно-молекулярных частиц практически

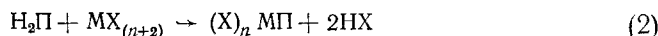
невозможно. Имеются данные⁵ об образовании порфиринами Cu и Ni в растворе очень непрочных монолигандных экстракомплексов.

Координационно ненасыщенные порфириновые комплексы содержат такие ионы, которые при формальном заряде 2+ не склонны к dsp^2 -гибридизации (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+}), имеют нестабильные окислительные состояния (Co^{2+} , Re^{2+}), образуют преимущественно ионные комплексы со слабо нейтрализованным зарядом (Be^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Ga^{2+}), или обладают формальным зарядом больше двух (Co^{3+} , Ru^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Os^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , VO_2^{2+} , UO_2^{2+})¹. Нельзя признать целесообразным разделение центральных атомов в МП на две группы — с координационными числами 5 и 6, как это делается в работе⁶. Дело в том, что обычно в результате сильного насыщения химического сродства металла молекулой порфирина в случае M^{2+} и дополнительно противоионом в случае M^{3+} энергия последующей координации экстралигандов может оказаться настолько малой, что полное экстравзаимодействие не всегда возможно измерить и количественно оценить существующими спектроскопическими и термодинамическими методами. Значительную роль в образовании экстракомплексов играет природа экстралиганда; в настоящее время в основном исследуются экстралиганды, содержащие в качестве донорных атомов N, O, P, S и, как уже упоминалось, ацидолиганды. Образование экстракомплексов, естественно, регулируется термодинамикой процесса их образования.

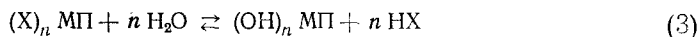
1. Синтез экстракомплексов

Синтез экстракомплексов порфиринов и фталоцианинов описан во многих работах. Изучено образование экстракомплексов железа⁷⁻³¹, кобальта³²⁻³⁸, марганца^{39, 40}, рения и технеция⁴¹⁻⁴³, родия⁴³⁻⁴⁶, рутения^{43, 47, 48}, иридия⁴³, осмия⁴⁹, хрома³⁷, иттрия, лютеция и тория^{50, 51} и почти всех лантанидов, кроме церия и промтия⁵². Довольно подробные сведения о синтезированных и выделенных в кристаллическом состоянии экстракомплексах приведены в обзоре⁵³.

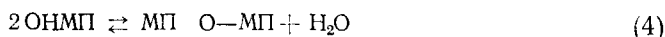
Образование анионных экстракомплексов порфиринов, в составе которых имеются катионы с зарядом больше двух, происходит самопроизвольно в процессе синтеза металлопорфиринов из порфирина (H_2P) и соли:



($n=1, 2, 3, 4$; X — любой однозарядный анион). Анион X может быть затем замещен на любой другой анион при обработке экстракомплекса $(X)_n MP$ растворами солей или кислот^{20, 36, 37, 54}. В присутствии воды возможен гидролиз:



В ряде случаев возможно образование μ -оксодимера



либо оксо-экстракомплекса



По реакции (3) легко выделяются комплексы Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} ⁵⁵. Для Sc^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} предпочтительнее оказалась реакция (4), что связывают⁵⁵ с легкостью выхода атома металла из плоскости молекулы порфирина (см. гл. III), однако перечисленные в первом случае металлы также способны к образованию μ -оксо-димеров. По реакции (5) образуются комплексы Ti^{4+} , V^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{5+} , W^{5+} , Re^{5+} , Os^{6+} ⁵³.

Если в качестве исходных реагентов выступают координационно насыщенный МП и экстралиганд, то образование экстракомплекса происходит в гомогенной фазе при смешивании растворов металлопорфина и экстралиганда в слабокоординирующем растворителе, причем чаще концентрация экстралиганда должна значительно превышать концентрацию МП. В зависимости от природы МП и экстралиганда время установления равновесия изменяется от нескольких минут до нескольких суток. Экстракомплексы металлопорфиринов, содержащие легко окисляющийся атом металла, получают в среде инертного газа; упаривание растворителя с целью выделения твердых комплексов производится медленно, в отдельных случаях под вакуумом^{24, 34}. Так, для получения L_2FePP^+ (H_2PP — протопорфирин), когда в качестве экстралиганда L выступает ряд замещенных имидазола, производится встряхивание суспензии протогемина в растворе экстралиганда в течение 50 час¹⁰. Аналогично получены экстракомплексы фталоцианина железа $FePc$ с аминами¹³, $LCoPc$ и L_2CoPc (L — пиридин или 4-метилпиридин)^{32, 33}.

Экстралиганд может также вводиться в комплекс в процессе хроматографии. Присутствие воды при хроматографии на Al_2O_3 или силикагеле часто приводит к замещению экстралиганда либо к гидролизу с последующими превращениями по реакциям (3), (4), (5)⁵⁵.

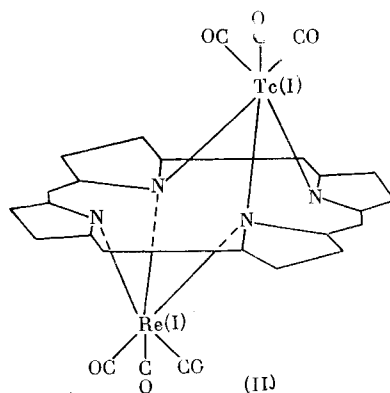
Используемые экстралиганды и растворители должны быть тщательно очищены. Как отмечается в⁵³, наиболее подходящими растворителями являются метиленхлорид и хлороформ, которые должны быть свободны от спиртов и соляной кислоты (в противном случае образуются алкокси- и хлорэкстракомплексы). Обнаружено^{56, 57}, что *орто*-замещенные пиридины образуют экстракомплексы только в присутствии ничтожных количеств примесей пространственно незатрудненных пиридинов.

В работах^{9, 12} описано присоединение в качестве экстралиганда газообразного NO к $ClFeTfP$ (H_2TfP — тетрафенилпорфин). Разработан удобный метод синтеза экстракомплексов порфина из ацетилацетонатов металлов с октаэтилпорфином в среде хинолина и расплавов имидазола, фенола³⁷. Выход экстракомплексов колеблется от 55 до 85%, причем наиболее благоприятной реакционной средой является фенол. Синтез комплексов Cu^{3+} в диэтиленгликоле привел к образованию экстракомплексов с неидентифицированными экстралигандами, что заставило авторов³⁷ провести перекристаллизацию экстракомплекса. Отметим, что кристаллизация применяется иногда как способ получения экстракомплексов⁵⁸.

Из β -дикетонатов лантанидов получены комплексы с тетраарилпорфинами, в которых в качестве экстралиганда выступают β -дикетонны⁵².

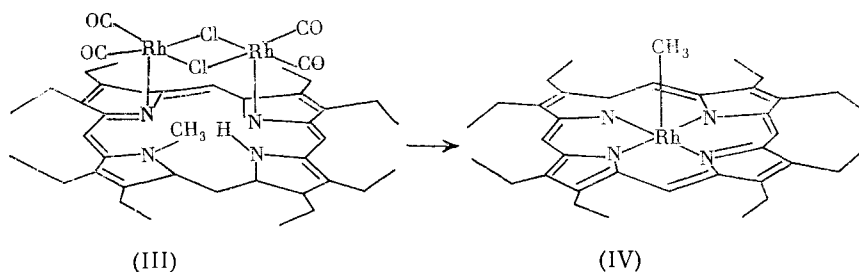
Карбонилы металлов для получения экстракомплексов металлопорфиринов впервые применили авторы⁵⁹. Разработка этих методов является важным достижением в синтетической химии МП и их экстракомплексов. Взаимодействием карбониллов металлов и карбонилгалогенидов металлов с порфинами получены новые металлопорфирины с хромом, молибденом, технецием, рутением, родием, рением, иридием^{42, 46, 48, 49, 60–77}. За исключением комплексов хрома и молибдена карбонильные группы в качестве экстралигандов прочно удерживаются у центрального атома⁴³, причем количество карбонильных групп, расположенных с одной стороны плоскости молекулы МП, изменяется от одной у Ru , Ir до двух у Rh ^{44, 45} и трех у Tc и Re .

В ⁴⁴ нагреванием $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ с производными порфиринов в декалине получены необычные экстракомплексы * металлопорфиринов; они имеют строение (II):



Формально эти МП не могут быть названы экстракомплексами. По строению они напоминают интермедиат, образующийся в ряде случаев в реакциях координации порфиринов с солями некоторых металлов ⁷⁸.

В работе ⁴⁶ описан синтез на основе N-метилоктаэтилпорфина и $[\text{Rh}(\text{CO}_2)\text{Cl}]$ соединения (III), которое при слабом нагревании в хлороформе или в процессе хроматографии на силикагеле переходит в метилродийоктаэтилпорфин (IV)



т. е. соединение, которое не является экстракомплексом родия, а сочетает в себе свойства комплексного и металлоорганического соединения. В настоящее время известно незначительное число подобных случаев. В заключение следует отметить, что экстракомплексы железо- и кобальтпорфиринов заслуживают особого внимания в связи с их каталитическим действием, которое несомненно связано с экстракоординацией. Эти комплексы достаточно подробно рассмотрены в работе ⁵³.

III. СТЕРЕОХИМИЯ ЭКСТРАКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Ниже рассмотрено влияние природы центрального атома, строения молекулы порфирина и экстралиганда на длину связей M — экстралиганд и на положение атома металла относительно плоскости координирующих атомов азота молекулы порфирина. Эти структурные факторы определяют физико-химические свойства экстракомплексов металлопорфиринов.

* К этим комплексам металлопорфиринов, так же как и ко многим другим, нельзя применить термин «аксальные комплексы».

ТАБЛИЦА 1

Длины связей металл — экстралиганд в экстракомплексах порфиринов

Экстракомплекс*	Связь М—L ₁	Длина связи М—L ₁ , Å	Связь М—L ₂	Длина связи М—L ₂ , Å	δ **, Å	Ссылки
(NO)Fe ТФП	Fe—NO	1,717	—	—	0,211	79
(N)Fe ТФП	Fe—N	1,661	—	—	0,32	80
(SC ₆ H ₄ NO ₂)Fe ПП	Fe—S	2,32	—	—	0,43	81
(SC ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂)Fe ПП	Fe—S	2,324	—	—	0,448	82
(Cl)Fe ПП	Fe—Cl	2,218	—	—	0,575	83
(OCH ₃)Fe МП	Fe—O	1,842	—	—	0,456	84
O(Fe ТФП) ₂	Fe—O	1,763	—	—	0,50	85
(2-CH ₃ -im)Fe ТФП	Fe—N	2,136	—	—	0,42	86
(pip) ₂ Fe ТФП	Fe—N	2,127	Fe—N	2,127	—	101
(py)(CO)Fe ТФП	Fe—CO	1,777	Fe—N	2,10	0,02	27
(N-CH ₃ -im)(NO)Fe ТФП	Fe—NO	1,734	Fe—N	2,180	0,07	96
(im) ₂ Fe ТФП	Fe—N	1,957	Fe—N	1,991	0,009	97
(im) ₂ Fe ОЭП	Fe—N	2,01	Fe—N	2,01	—	102
(1-CH ₃ -im) ₂ Fe ПП	Fe—N	1,966	Fe—N	1,988	—	8
(1-CH ₃ -im)[(CH ₃) ₃ COO-] × × (CO)Fe ПП	Fe—N	2,05	—	—	-0,03	100
(Cl)Co ТФП	Co—Cl	2,149	—	—	0,05	33
(1-CH ₃ -im)Co ТФП	Co—N	2,157	—	—	0,13	87
(1-CH ₃ -im)Co ОЭП	Co—N	2,150	—	—	0,13	88
(im) ₂ Co ТФП	Co—N	1,906	Co—N	1,945	—	30
(pip) ₂ Co ТФП	Co—N	2,060	Co—N	2,060	—	103
[1,2-(CH ₃) ₂ -im]Co ТФП	Co—N	2,216	—	—	0,15	89
(Cl)Co(N-CH ₃ ТФП)	Co—Cl	2,242	—	—	0,558	90
(NO ₂)(3,5-lut)Co ТФП	Co—NO ₂	1,948	Co—N	2,036	—	104
(Cl)(py)Co ТФП	Co—py	1,978	Co—Cl	2,251	0	105
(pip) ₂ Co ТФП	Co—N	1,987	Co—N	1,987	0	106
(3-CH ₃ -py) ₂ Co ОЭП	Co—N	2,386	Co—N	2,386	0	111
(3,5-CH ₃ -py)Co ТФП	Co—N	2,161	—	—	0,14	100
(im) ₂ ClCo ОЭП	Co—im	1,99	—	—	—	—
(Cl)Mn ТФП	Mn—Cl	2,363	—	—	0,27	100
(1-CH ₃ -im)Mn ТФП	Mn—N	2,192	—	—	0,5	95
(py)ClMn ТФП	Mn—N	2,444	Mn—Cl	2,467	0,12	39
(N ₃)(CH ₃ OH)Mn ТФП	Mn—N ₃	2,176	Mn—O	2,329	—	98
(py)Zn Трп П	Zn—N	2,143	—	—	0,33	107, 108
(py)Zn ОЭП	Zn—N	2,200	—	—	0,31	93
(im) ₂ Ni(4-N-CH ₃ py ТФП)	Ni—N	2,160	Ni—N	2,160	—	100
(py) ₂ Ru ОЭП	Ru—N	2,089	Ru—N	2,100	—	109
(CO)(py)Ru ТФП	Ru—N	2,193	—	—	-0,08	47
(H ₂ O)Mg ТФП	Mg—O	2,099	—	—	0,27	99
(py) ₂ Mg ЭП	Mg—N	2,34	—	—	0,31	94
(O ₃)Ti ОЭП	Ti—O	1,829	Ti—O	1,822	—	100
[(CO) ₃ Re] ₂ ТФП	Re—CO	1,855	Re—CO ₃	1,855	—	94
[(CO) ₃ Tc] ₂ ТФП	Tc—CO	1,892	Tc—CO ₃	1,892	—	41

* Условные обозначения: H₂МП — мезопорфирин, H₂ТрпП — тетрапиридилпорфин, lut — лутидин, pip — пиперидин, py — пиридин.

** Здесь δ — величина выхода атома металла из плоскости четырех атомов азота.

Строение многих комплексов определено с помощью рентгеноструктурного анализа (табл. 1). В табл. 1 приведены длины связей М — экстралиганд для некоторых монолигандных (тетрагональная пирамида) и билигандных (искаженный октаэдр) экстракомплексов порфиринов (рис. 1).

Известно, что в МП, способных существовать без экстралиганда, центральные атомы лежат в плоскости молекулы (например, Ni, Cu, Pd). Образование же монолигандных экстракомплексов^{33, 39, 79–94} приводит к выходу атома металла из плоскости порфириновой молекулы, деформации порфиринового остова и в ряде случаев — к неэквивалентности связей $M-N_{\text{порф}}$ (где $N_{\text{порф}}$ — атом азота порфирина) в твердой фазе. В зависимости от природы комплекса атом металла выходит из плоскости порфиринового кольца на 0,2—0,6 Å. Следует отметить, что несмотря на кажущееся обилие результатов, приведенных в табл. 2, обобщить зависимость величины выхода атома металла из плоскости молекулы от природы порфирина, центрального атома и экстралиганда практически невозможно в связи с отсутствием данных, в которых варьировался бы только один из перечисленных факторов.

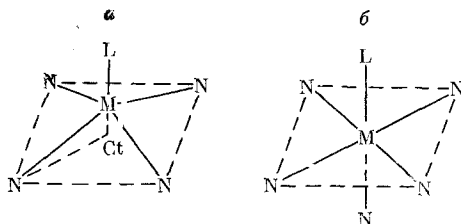


Рис. 1. а — монолигандный экстракомплекс, б — билигандный экстракомплекс

Выход центрального атома из плоскости авторы^{91, 94} связывают с большой устойчивостью порфиринового лиганда к внешним деформационным воздействиям, с неполным переносом заряда с порфирина на центральный атом и отталкиванием электронных оболочек экстралигандов и атомов азота макрокольца.

С позиций химии координационных соединений выход центрального атома в экстракомплексах металлопорфиринов под влиянием экстралиганда может быть обусловлен тремя главными причинами: 1) ступенчатым характером комплексобразования, 2) взаимодействием силовых полей металла и вступающего в комплекс первого экстралиганда, 3) отталкиванием электронных оболочек экстралиганда и π -электронного облака макрокольца порфирина. Вклад этих отдельных факторов в геометрию экстракомплекса может сильно меняться в зависимости от конфигурации молекулы порфирина, природы и заряда металла и экстралиганда.

Авторы работ⁹¹ предположили, что крупные экстралиганды, подобные хлориду, будут всегда вызывать сильное нарушение планарности координационного узла металлопорфирина; небольшие экстралиганды могут существенно не искажать плоскую конфигурацию МП. Это предположение справедливо для $SiMnTФП$ и $SiFeПП$, но оно не соблюдается для $SiCoTФП$, в котором выход Co из плоскости очень невелик. Последнее объясняется тем, что ион Co в комплексе является низкоспиновым и поэтому имеет сравнительно небольшой эффективный радиус. Комплекс железа, напротив, высокоспиновый; у него заполнены разрыхляющие молекулярные орбитали, возникшие с участием d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей металла. Это приводит к увеличению эффективного радиуса и к выходу центрального атома из плоскости порфирина⁹⁵.

Наиболее существенный выход из плоскости обусловлен вступлением (замещением) первого экстралиганда. Вступление (замещение) второго экстралиганда или уменьшает выход из плоскости^{27, 96–99}, или, как пра-

вило, сводит его к нулю^{8, 41, 47, 100, 101-111}, если оба экстралиганда имеют одинаковую природу (табл. 2).

Хорд¹⁶⁰, исходя из представлений о радиусе центральной полости порфирина, определяющем расстояние каждого атома азота от центра молекулы (Ct) (рис. 1), пришел к выводу, что металл может быть расположен в плоскости, образованной четырьмя атомами азота, если длина связи металл—азот будет равна расстоянию Ct—N (оно составляет $\leq 2,015 \pm 0,007$ Å). Например, согласно¹¹³ высокоспиновые комплексы железа (длина связи Fe—N = $2,061 \pm 0,012$ Å) не могут быть плоскими, а низкоспиновые (Fe—N = 1,91 Å) могут. Однако в⁹⁶ в комплексе Cl(pip)₂FeTФП длина связи Fe—N = 2,127 Å (табл. 2), что однако не приводит к выходу Fe из плоскости кольца.

Анализ данных по комплексам железосодержащих порфиринов с белками и другими биолигандами дан в обзорах^{113, 114}.

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРАКОМПЛЕКСОВ

Типичные электронные спектры поглощения порфиринов и металлопорфиринов являются важнейшей их характеристикой. Для исследования связанных с экстраординацией процессов наиболее широко применяется электронная абсорбционная спектроскопия^{5, 9, 14, 25, 45, 47, 81, 82, 91, 114-137}, что обусловлено большими возможностями метода. Наиболее

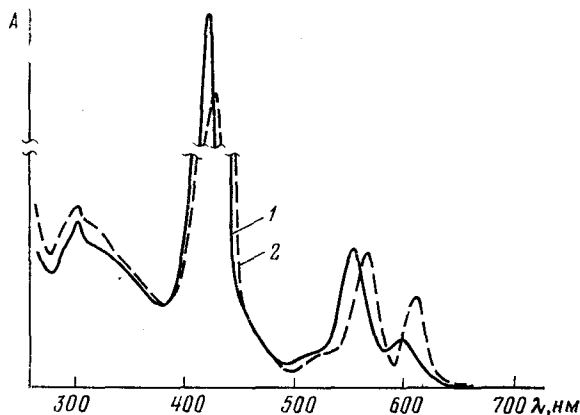


Рис. 2. Электронные спектры поглощения Zn ТФП (1) и его экстракомплекса (ДМСО) Zn ТФП (2) в CCl_4 при 25°С

часто абсорбционная спектроскопия используется для контроля за образованием экстракомплексов в растворах, для определения числа присоединившихся экстралигандов и измерения устойчивости экстракомплексов.

Теоретическое обсуждение спектров поглощения порфиринов и металлопорфиринов проведено в монографии¹³⁸ и частично в¹. Однако спектроскопия экстракомплексов порфиринов в этих работах почти не обсуждалась. Имеется ряд работ, специально посвященных исследованию электронных спектров в экстракомплексах порфиринов и фталоцианинов^{14, 36, 91, 139, 140}. В^{37, 114} приведены положение и интенсивность полос поглощения для большого числа экстракомплексов октаэтилпорфина.

Как правило, спектры поглощения металлопорфиринов в области 350—750 нм состоят из трех полос¹³⁸ — полосы Соре, расположенной в ближней УФ-области, и двух полос в видимой области спектра (рис. 2). Полосы поглощения МП обусловлены π — π^* -переходами в молекуле порфирина, которые удовлетворительно описываются четырехорбитальной моделью Симпсона — Плэтта — Гоутермана^{141, 142}. Присоединение экстралигандов сопровождается сдвигом полос поглощения на 5—35 нм (рис. 2). Величина сдвига и его направление (батохромный или гипсохромный) зависят от природы центрального атома МП, экстралиганда и структуры порфирина.

Представляет интерес воспроизвести суть краткого анализа батохромного и гипсохромного сдвигов полос поглощения экстракомплексов по данным¹. Экстракомплексы металлопорфиринов представляют собой одну из групп смешанных комплексных соединений. Закономерности образования комплексов со смешанной координационной сферой и признаки совместимости лигандов в этих комплексах детально проанализированы в¹⁴³. Во внутренней координационной сфере лучше совмещаются лиганды, близкие по своей электронной природе (например, σ -донорные, π -акцепторные, электростатические). В связи с этим можно ожидать, что в координационную сферу порфириновых комплексов будут легче входить такие π -лиганды, как пиридин, имидазол, CN^- , ДМСО, СО, O_2 и им подобные, которые обладают как σ -донорными, так и π -акцепторными свойствами.

Учет только электронного взаимодействия экстралиганда с МП позволяет применить развитое в^{1, 144} представление об электронных эффектах координации в плоских макроциклических комплексах и получить более простую трактовку изменений свойств МП при экстракоординации лигандов; такой подход оправдывается во многих случаях. Согласно ему, в случае металлов с незаполненной d -оболочкой экстралиганды с подходящими π -орбиталями могут вступать в конкурентное взаимодействие с d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -орбиталями металлов. В результате d_π — r_π -взаимодействие металл — порфирин ослабевает за счет d_π — r_π -взаимодействия металла с экстралигандами, а роль σ -взаимодействия металл — порфирин возрастает. В связи с этим в результате координации π -акцепторных экстралигандов следует ожидать гипсохромного сдвига первой полосы в электронных спектрах МП, если экстралиганды действительно вступают в π -взаимодействие с атомом металла³. Изменения в электронных спектрах указывают на то, что имеет место не только электростатическое взаимодействие МП — лиганд, но и донорно-акцепторное взаимодействие лиганда с атомом металла¹³⁸.

В тех случаях, когда центральный атом металла в порфириновом комплексе имеет замкнутые стабильные электронные орбитали (суммарный орбитальный момент и спин равны нулю), образование дативных π -связей металл — лиганд становится практически невозможным. Такие случаи реализуются в металлопорфиринах Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и др., в которых взаимодействие ограничивается σ -связыванием экстралиганда за счет d^2sp^3 -орбиталей или ион-дипольным притяжением. В обоих случаях экстралиганд повышает электронную плотность на атоме металла и уменьшает степень его σ -взаимодействия с порфирином, в результате чего следует ожидать батохромного сдвига первой полосы в электронном спектре поглощения комплекса.

Приведенная интерпретация спектров не вступает в противоречие с экспериментом, если не изменяются геометрические параметры координационного центра МП, в частности координаты металла и связанных с ним атомов азота. Если при экстракоординации наблюдается удаление

металла от плоскости атомов N или обратное движение, то однозначное решение вопроса о характере спектральных изменений при экстраординации пока затруднено. Так, для комплексов кобальта с порфиринами имеются примеры как гипсохромного¹²⁵, так и батохромного¹²² сдвига первой полосы. Для комплексов железа обнаружен гипсохромный сдвиг первой полосы¹³⁷.

Несмотря на наличие большого числа работ, посвященных экстраординации на порфиринах, систематических исследований зависимости спектров поглощения экстракомплексов от природы центрального атома, экстралиганда, порфирина в сравнимых условиях до сих пор не проведено. Поэтому установить строгие корреляции между длинами связей M—N, величинами сдвигов полос в электронных спектрах поглощения и термодинамическими параметрами реакции экстраординации в настоящее время затруднительно.

В последнее время в литературе появился ряд работ по другим спектральным методам. Метод ЭПР применялся для экстракомплексов порфиринов с Co, Fe и Mn. В основном методом ЭПР решались вопросы, связанные с установлением стехиометрии образующихся моно- или билигандных комплексов^{32, 145} и спинового состояния центрального атома^{82, 146–148}; ЭПР оказался эффективным методом обнаружения кобальт-кислородных комплексов^{32, 121, 145, 147}.

Методом ЭПР показано¹²¹, что CoПП образует при -45°C на воздухе в присутствии имидазола или бензимидазола комплекс 1:1 вида $(\text{L})(\text{O}_2)\text{CoPP}$, который при комнатных температурах быстро разлагается с образованием $(\text{L})\text{CoP}(\text{O}_2)\text{PCo}(\text{L})$. Авторы¹²¹ считают, что мостиковые комплексы должны быть характерны для экстракомплексов кобальта. На основании изучения ЭПР-спектров CoПП в ДМФА авторы¹⁴⁹ заключили, что чем больше основность экстралиганда, тем меньше способность кобальта к окислению. Этот вывод, вероятно, не является общим¹⁴⁵.

Метод ЯМР используется для получения термодинамических и кинетических параметров реакции экстраординации (см. гл. V, VI), для определения структуры экстракомплекса^{41, 47, 150}, изучения обмена экстралигандов¹⁵¹. Как справедливо указывается в^{152, 153}, расчет $K_{\text{уст}}$ из данных ЯМР осложняется взаимодействием растворитель — растворенное вещество. Вообще изменение природы экстралигандов больше отражается на химических сдвигах протонов метильных, α -метиленовых групп и мезо-протонов парамагнитных комплексов. Эти данные не позволяют различить контактные и псевдоконтактные сдвиги, что затрудняет оценку эффекта экстраординации и ассоциации¹¹⁴. Предполагается¹¹⁴, что величины результирующих контактных сдвигов зависят от степени и типа взаимодействия между железом и атомами азота порфирина, которые в свою очередь зависят от различия в связывании центрального атома с экстралигандами.

ИК-спектры использованы в основном для идентификации экстракомплексов и экстралигандов. Для гемцинов из анализа ИК-спектров сделали вывод¹¹⁴, что атом железа выведен из плоскости порфиринового кольца на 0,5 Å или более.

Объем обзора не позволяет подробно рассмотреть все спектральные данные по экстракомплексам порфиринов. Спектроскопии экстракомплексов порфиринов посвящены следующие работы по спектрам ЭПР^{32, 35, 82, 121, 131, 135, 146–149, 154–160}, ЯМР^{20, 23, 38, 41, 47–49, 52, 114, 150–151, 161–171}, ИК^{9–13, 137, 172–177}, Раман-спектрам^{178–180}, спектрам Мессбауэра^{21, 30, 62, 114, 181–186} и спектрам магнитного кругового дихроизма^{187–189}. Спектральные методы дают много полезной информации о порфиринах, однако отсутствие си-

ТАБЛИЦА 2

Магнитные свойства некоторых металлопорфиринов

Электронная конфигурация иона металла	Комплекс*	Координационное число	$\mu_{\text{эфф}}$, $\mu\text{В}$	Область температур**	Число неспаренных электронов	Ссылки
d^8	Ni	4	0	<i>N</i>	0	240
d^8	(py) ₂ Ni (диац) ДП	6	3,45	<i>R</i> (<i>S</i>)	2	241
d^7	Co МП	4	2,89	<i>N</i>	1	240
d^6	(H ₂ O)(Cl)Co ГП	6	0,23	<i>N</i>	0	240
d^6	(H ₂ O)(Cl)Rh МП	6	0,05	<i>R</i>	0	74
d^6	(H ₂ O) ₂ Fe ГП	6	4,83—5,02	<i>R</i> (<i>S</i>)	4	242
d^6	(py)(CO)Fe ГП	6	0	<i>R</i> (<i>S</i>)	0	243
d^6	(CO)(Cl)Ir ГП	6	0	<i>R</i>	0	74
d^5	(Cl)Fe ГП	5	5,88	<i>N</i>	5	244
d^5	(im) ₂ (Cl)Fe ТФП	6	2,36	<i>N</i>	1	245
d^5	(py) ₂ Mn ГП	6	5,9	<i>R</i> (<i>S</i>)	5	182
d^5	(C ₆ H ₅ Cl)ph ТФП	6	1,95	<i>R</i>	1	74
d^4	(H ₂ O)(Cl)Mn ГП	6	4,88	<i>N</i>	4	182
d^3	(H ₂ O)Mn ГП	6	2,0	<i>R</i> (<i>S</i>)	1	182

* Условные обозначения: ГП — гематопорфирин, (диац) ДП — диацетиладейтеропорфирин.

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

стематических целенаправленных исследований затрудняет возможность обобщения этих данных.

Магнитные свойства металлопорфиринов и их экстракомплексов представляют значительный интерес, так как дают возможность непосредственно определить степень окисления центрального атома металла. Магнитные свойства существенно зависят от наличия экстралигандов в молекуле. В табл. 2 приведены магнитные свойства некоторых металлопорфиринов. Подробное обсуждение результатов магнитных измерений проводится в ^{152, 153}.

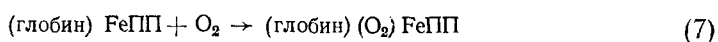
V. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ

Сведения о состоянии экстралигандов и характере их связи с атомом металла в экстракомплексе можно получить с помощью исследований кинетики образования и диссоциации этих комплексов. В последнее время появилось несколько десятков работ по кинетике образования экстракомплексов металлопорфиринов и фталоцианинов.

Блюменфельд ¹⁹⁰ впервые установил (по скорости замещения одного белка другим в гем-белковом комплексе, насыщенном O₂ или CO), что скорость отщепления глобина от оксигенированного протогема (O₂)FeПП лимитируется скоростью отщепления O₂, т. е. скоростью реакции:



Константа скорости реакции оказалась равной $k_v = (5 \pm 2) \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$; такая высокая скорость свидетельствует о малой прочности ковалентной связи Fe—O₂. Энергия активации реакции



близка к нулю. Для обратной же реакции она составляет $21 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$, что обусловлено одновременным отрывом O₂ и остатка имидазола протенна от атома Fe. В той же работе ¹⁹⁰ показаны большие воз-

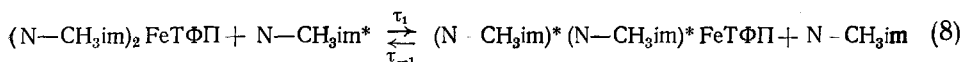
ТАБЛИЦА 3

Активационные параметры инверсии (6)²⁰

Экстракомплекс	Экстра- лиганд	k^{298} , $\text{м}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	ΔG^\ddagger , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$, э. е.
(Cl)Fe ТФП ($n\text{-CH}_3$) ₄	Cl	$(5,6 \pm 1,4) \cdot 10^2$	$14,2 \pm 1,2$	$9,1 \pm 0,8$	17 ± 4
(I)Fe ТФП ($n\text{-CH}_3$) ₄	I	$(5,9 \pm 1,2) \cdot 10^3$	$12,2 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,3$	19 ± 2
(Cl)Fe ОЭП	Cl	$(5,8 \pm 1,2) \cdot 10$	$15,0 \pm 1,0$	$8,8 \pm 0,5$	21 ± 2
(I)Fe ОЭП	I	$(9,0 \pm 1,6) \cdot 10^2$	$13,2 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,2$	20 ± 2

возможности кинетического метода для изучения явлений, в основе которых лежит экстраординация.

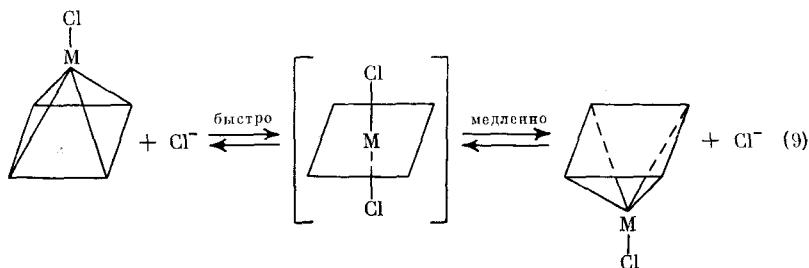
В¹⁵¹ методом ПМР изучен имидазольный обмен в низкоспиновых порфиринах Fe^{2+} (тетрафенилпорфин, октаэтилпорфин, протопорфин). Скорость — реакции обмена:



в зависимости от природы порфирина может изменяться на порядок, что является доказательством ковалентного связывания имидазола на FeПП.

В¹⁹¹ обнаружено, что под действием экстралиганда происходит инверсия металлопорфирина $\text{ClFeТФП}(n\text{-CH}_3)_4$ и ClFeОЭП с константами скорости $15 \cdot 10^2$ и 60 сек^{-1} соответственно. Из этих цифр следует, что скорость инверсии определяется прочностью экстраординации второго экстралиганда: в результате пониженного эффективного заряда на FeОЭП по сравнению с FeТФП прочность связывания Cl^- на нем меньше, мала доля $(\text{Cl})_2\text{FeОЭП}$ и скорость инверсии низка.

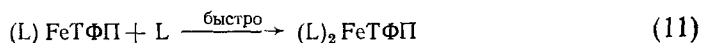
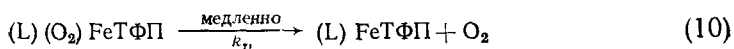
Предполагается $\text{S}_\text{N}2$ -механизм процесса:



Позднее²⁰ была изучена скорость инверсии и вычислены активационные параметры для ряда порфиринов; приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о наличии в растворе моно- и билигандных экстракомплексов и об их различной устойчивости. Видно, что реакции инверсии практически изоэнтропийны и различия в их скоростях обусловлены в основном изменениями энтальпии активации процесса инверсии, т. е. связаны с прочностью экстракомплексов. Следует отметить, что работы, подобные²⁰, могут оказаться полезными для понимания тонкого механизма образования и диссоциации комплексов порфиринов, особенно с такими металлами, как железо, кобальт и марганец.

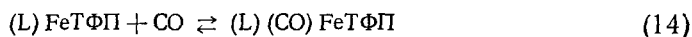
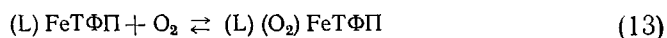
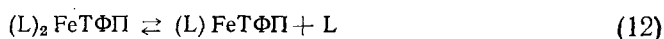
При взаимодействии ClFeТФП с пиперидином в CDCl_3 обнаружено¹⁹² самовосстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} . В присутствии цианид-иона и кислорода происходит непрерывный процесс окисления-восстановления железа.

В ¹⁹³ изучена кинетика и термодинамика замещения O₂, как экстралиганда, избытком основного экстралиганда из (L)(O₂)FeТФП, где L — пиридин, пиперидин, 1-метилимидазол.



Для перечисленных экстралигандов эта реакция (10) характеризуется соответственно следующими величинами констант скорости: $k_v = 4,3 \cdot 10^{-3}$; $2,3 \cdot 10^{-3}$; $0,17 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Соответствующий порядок изменения констант скорости отщепления O₂ обусловлен снижением π-донорной активности центрального атома Fe(II), которое происходит под влиянием изменения типа и прочности связи Fe—L и эффективного заряда на атоме железа. Из данных ¹⁹³ следует, что прочность связывания O₂ определяется не только π-акцепторными, но и σ-донорными свойствами экстралигандов.

Авторы ¹⁹ при изучении кинетики и термодинамики связывания СО и O₂ с (L)₂FeТФП использовали те же экстралиганды, что и в ¹⁹³. Реакция протекает в соответствии с уравнениями:



Изучение скорости процесса в зависимости от концентрации O₂ и СО позволило авторам ¹⁹ выдвинуть предположение о диссоциативном механизме реакции с образованием экстракомплекса L(Fe)ТФП. Скорость образования комплексов с O₂ и СО уменьшается в ряду пиридин > пиперидин > 1-метилимидазол, что обусловлено ростом прочности σ- и π-связывания экстралигандов.

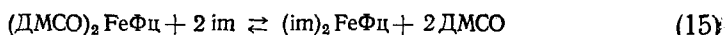
Из данных работ ¹⁹, ¹⁹³ следует, что в процессах, подобных (10) — (14), усиление π-донорных свойств экстралиганда приводит к уменьшению прочности связи М—O₂ в экстракомплексе. Однако авторы ¹¹⁶ при изучении взаимодействия O₂ с FeПП в присутствии 2-пиколина, 2-метилимидазола, трет-бутанола пришли к выводу, что координационные свойства экстралигандов несущественны для связывания O₂, а лиганды типа имидазола не являются уникальными экстралигандами в этом процессе. Вероятно, этот вывод является ошибочным, так как в ряде работ ¹, ¹⁹⁴ показано, что π-связывание определяет конкуренцию экстралигандов за d-электроны (эффект транс-влияния, открытый Черняевым ¹⁹⁵, играет здесь существенную роль).

Электронная природа транс-влияния, рассмотренная с современных позиций во многих работах, например в ¹⁹⁶, может быть положена в основу рассмотрения экстраординации на железопорфиринах ¹. В ¹⁹⁴ при сравнении свойств имидазола с другими азотсодержащими остатками протеина сделано заключение, что ни один из последних не создает более благоприятных условий для присоединения O₂, чем имидазол.

Реакция (pip)₂FeПП с СО изучена также в ¹⁹⁷, ¹⁹⁸, однако принципиально новых сведений в этих работах не получено. Реакции замещения воды в диакво-Fe(III)- и -Со(III)-гематопорфиринах ионами CN⁻ и SCN⁻ описаны в ¹⁵², ¹⁵³, ¹⁹⁹. Кинетика связывания CN⁻ и имидазола ге-

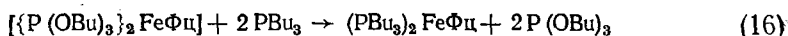
мином в мицеллах изучена в²⁰⁰. В²⁰¹ приведено полярографическое изучение ClFeПП в присутствии азотсодержащих оснований (4-CN-пиридина, 4-ацетилпиридина, пиридина, 4-фенилпиридина, 4-амидопиридина, пиперидина, пиразола, бензимидазола, 5,6-диметилимидазола и имидазола). Исследование представляет интерес в связи с обнаруженной линейной зависимостью между pK_b азотсодержащих оснований и скоростью передачи электрона. Корреляция объяснена изменением лигандного окружения и спинового состояния железа.

Несколько интересных работ выполнено на фталоцианинах железа²⁰²⁻²⁰⁶. В²⁰²⁻²⁰⁵ изучена кинетика реакции:



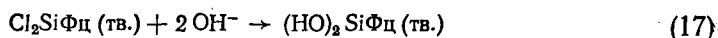
Обнаружено, что замещение первой молекулы ДМСО является лимитирующей стадией, причем даже при высокой концентрации имидазола реакция подчиняется уравнению 2-го порядка²⁰⁵.

В²⁰⁶ сообщается о реакции FeФц с три-(*n*-бутил)-фосфитом $(\text{P}(\text{O}Bu)_3)$ и три-*n*-бутилфосфинем (PBu_3) . Продукты взаимодействия являются низкоспиновыми билигандными экстракомплексами. Изучена кинетика замещения:



Скорость отщепления $\text{P}(\text{O}Bu)_3$ от $\{[\text{P}(\text{O}Bu)_3]_2\text{FeФц}\}$ в 5000 раз больше, чем im от $(\text{im})_2\text{FeФц}$. Автор²⁰⁶ связывает этот факт с большим *транс*-эффектом $\text{P}(\text{O}Bu)_3$ по сравнению с имидазолом основываясь на том, что замещение $\text{P}(\text{O}Bu)_3$ на im приводит к $\{[\text{P}(\text{O}Bu)_3]\text{im}\text{FeФц}\}$.

В работе²⁰⁷ исследована кинетика замещения хлора на OH^- -группу в дихлорфталоцианине кремния:



Константа скорости замещения в 0,1 М растворе NaOH составляет $6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, $E = 15,6 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S = -19 \text{ э.е.}$ Предполагается, что низкие скорости замещения хлора в экстракомплексе фталоцианина кремния обусловлены резким снижением положительного заряда на атоме кремния за счет сильной координационной σ -связи и обратной дативной π -связи $\text{Si} \leftarrow \text{N}$. Последняя образуется путем заполнения вакантной d_{π} -орбитали кремния p_x -электронами хлора, за счет чего резко уменьшается склонность атома Si к реакциям нуклеофильного замещения.

Имеется несколько работ по кинетике замещения экстралигандов в экстракомплексах Co ^{124, 208, 209}. Выводы, полученные в них, принципиально не отличаются от приведенных выше. Реакции замещения экстралигандов в экстракомплексах Mn подробно описаны в обзоре Бухера²¹⁰.

Таким образом, как следует из приведенных выше данных, кинетике замещения экстралигандов в экстракомплексах порфиринов посвящено много исследований, чаще всего единичных и разобщенных. Масштабные систематические исследования до сих пор отсутствуют; необходимость проведения таких исследований вполне очевидна.

VI. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ ЭКСТРАКООРДИНАЦИИ

Реакция экстракоординации в растворе



изучается, как правило, методами электронной абсорбционной и эмиссионной спектроскопии. Она легко обратима, что позволяет смещать рав-

новесие в нужную сторону за счет умеренного изменения концентрации экстралиганда, природы растворителя и температуры. Исследования устойчивости проводятся чаще всего с использованием метода изотермического насыщения. Имеются работы ^{211, 212}, в которых термодинамические параметры реакции (18) определены калориметрически.

Методы расчета констант не отличаются от общепринятых для определения ступенчатых констант устойчивости обычных комплексов ²¹³. Чаще всего используется метод, предложенный в ¹³⁰. Число присоединившихся лигандов находят согласно ²¹⁴; по уменьшению веса при нагревании экстракомплекса в вакууме ¹²⁹. Последний метод пригоден только для стабильных к термодеструкции молекул порфиринов. Имеются данные по термодинамическим параметрам реакции (18) для комплексов порфиринов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , VO^{2+} с большим числом экстралигандов различной природы.

Одна из первых работ ¹³⁰ посвящена исследованию пиридинатных комплексов в бензоле. Стабильность пиридинатов металлопорфиринов обусловлена рядом факторов, рассмотренных в ¹. Монолигандные экстракомплексы порфиринов по приведенным в ¹³⁰ значениям K_y располагаются в ряд: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{VO}$. В ¹⁵³ в этот ряд помещен и пиридинатный комплекс VO с H_2TfP , однако значения K_y для него мы в литературе не обнаружили. Из данных работы ¹³⁰ следует, что гидрирование порфиринового кольца приводит к заметной стабилизации пиридинатов Mg и Zn ; только Mg -порфирины образуют относительно устойчивый дипиридинат ¹³⁰. Показано, что Zn также образует с некоторыми экстралигандами подобного рода билигандные экстракомплексы ^{215, 216}. Авторы ⁵ обнаружили образование дипиридинатных комплексов Ni с мезопорфирином и монопиридинатных комплексов Cu . Влияние природы экстралиганда на устойчивость экстракомплексов рассмотрено в нескольких работах ^{6, 129, 217–218, 125}.

В табл. 4 приведены логарифмы констант устойчивости монолигандного экстракомплекса хлорофилла (а) (MgXл) в бензоле ⁶. Константы оценены по интенсивности флуоресценции, которая возрастает по мере добавления экстралиганда в раствор хлорофилла в абсолютно сухом бензоле. Устойчивость экстракомплексов связана с повышением электронодонорной способности лиганда. Следует отметить, что приведенные в табл. 4 цифры не отражают истинных значений констант устойчивости, так как развитие флуоресценции может быть обусловлено не только дезагрегацией ассоциатов хлорофилла, происходящей за счет экстраординации. Однако эти данные правильно отражают порядок изменения устойчивости. Сложность явления может быть обусловлена наличием нескольких механизмов образования и распада ассоциатов MgXл ¹. Как видно из табл. 6, атом Mg в составе MgXл одинаково хорошо координирует кислород- и азотсодержащие лиганды.

В работе ⁶ исследовано комплексообразование различных замещенных пиридинов с Fe -порфиринами. Как указывают авторы ¹²⁹, значения K_y изменяются обратно пропорционально основности экстралиганда.

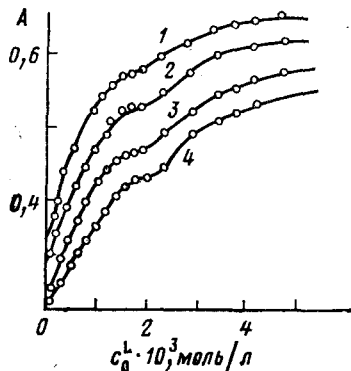
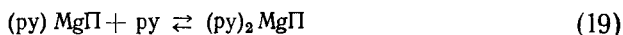


Рис. 3. Зависимость A от c_0^L для (ДМСО) Zn ТФП при 15 (1), 25 (2), 35 (3), 45° (4)

Обнаружено, что существует лишь некоторая тенденция к увеличению устойчивости при уменьшении основности экстралиганда, но какой-либо строгой корреляции не наблюдается. Подобная сложная зависимость отражает тот факт, что стабильность экстракомплексов железопорфиринов определяется как σ - так и π -связыванием лигандов. Авторами работы⁶ проведено обсуждение полученных данных; в частности, они отмечают влияние стерических факторов на связывание центральным атомом некоторых замещенных пиридина, которое может осуществляться не аксиально.

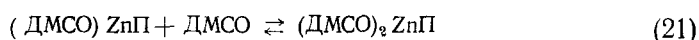
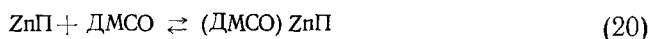
В работе¹²⁹ приведены K_y для 4-замещенных пиридинатов $MgДП$ и обнаружена корреляция между основностью замещенного пиридина и устойчивостью экстракомплекса. Аналогичная зависимость обнаружена для $ZnТФП$, $CdТФП$, $HgТФП$ ²¹⁷, для $ZnТФП$ и $NiТФП$ в $CHCl_3$ и бензоле²¹⁸. В этих работах обнаружена корреляция между K_y и постоянными Гаммета. Наличие такой корреляции установлено и для $CoПП$ ¹²⁵.

В работе¹²⁹ сделана попытка найти взаимосвязь между устойчивостью экстрапиридинатных комплексов Mg и структурой молекулы порфирина (табл. 5). В табл. 5 приведены термодинамические параметры реакции (19):



Обнаружено некоторое различие в константах равновесия, однако в вопросе о влиянии структуры порфириновой молекулы на экстраординацию не было установлено ничего определенного. Приведенная в¹²⁹ оценка погрешности полученных термодинамических параметров указывает на то, что значения ΔH и ΔS реакции (19) для различных порфиринов вероятно, лежат в пределах ошибки опыта. Влияние структуры порфирина на реакцию присоединения второго экстралиганда проявляется незначительно, что является следствием слабости координационного взаимодействия $LMP-L$. На примере 2,4-динитродейтеропорфирина¹²⁹ видно, что даже введение двух нитрогрупп мало изменяет значения K_2 и ΔH .

Слабая зависимость термодинамических параметров экстраординации на цинкпорфиринах от структуры порфирина обнаружена при изучении равновесия экстраординации с $DMCO$ ^{215, 216, 219}. Процесс присоединения $DMCO$ к цинковым комплексам происходит ступенчато:



Характер графиков зависимости адсорбции A от c_0^L (концентрация экстралиганда) (см. рис. 3) одинаков для всех изученных комплексов. Присоединение первой молекулы $DMCO$ происходит в интервале концентраций $DMCO$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а второй — при дальнейшем увеличении концентрации лиганда. Количество присоединившихся экстралигандов (n) в растворе определено по методу Бента — Френча²¹⁴.

Следует, однако, отметить, что в серии работ^{130, 218, 220—221} по экстраординации на Zn -порфиринах с несколькими экстралигандами найдено значение $n=1$; это, вероятно, обусловлено недостаточным числом экспериментальных точек в широком интервале концентраций.

Влияние структуры порфириновой молекулы на термодинамические параметры реакции экстраординации изучалось в работе²²², где приведены данные для серии комплексов Ni^{2+} и VO^{2+} с n - и m -производными тетрафенилпорфина; к сожалению, полные термодинамические характе-

ТАБЛИЦА 4

Константы устойчивости монолигандного экстракомплекса хлорофилла (а)
в бензоле⁶

Экстралиганд	lg K _y	Экстралиганд	lg K _y
Диметиланилин	1,0	Хинолин	4,1
Фенол	1,2	Бензиламин	4,4
Анилин	1,7	Вода	4,5
n-Октиловый спирт	3,7	n-Гептиламин	5,2
Бензиловый спирт	3,5		

ТАБЛИЦА 5

Термодинамические параметры реакции (19) в 2,6-лутидине

П	K ₂	ΔG, ккал/моль	-ΔH, ккал/моль	-ΔS, э. е.
Мезопорфирин IX д. м. э. *	0,070	1,60	3,98	18
Этиопорфирин II (H ₂ ЭП)	0,068	1,62	2,92	15
Протопорфирин IX д. м. э.	0,242	0,84	4,25	17
Дезоксофиллоэритрин м. м. э.	0,074	1,56	2,55	14
Динитродейтеропорфирин IX д. м. э.	0,326	0,68	3,99	15
Мезопорфирин IX дихolestерилловый эфир	0,142	1,16	3,77	16
Тетрафенилпорфин	0,161	1,08	2,37	11
Дихлордейтеропорфирин IX д. м. э.	0,282	0,76	3,90	15
Дейтеропорфирин IX д. м. э.	0,228	0,85	3,89	16

* Здесь д. м. э. — диметиловый эфир.

ТАБЛИЦА 6

Константы устойчивости монопиридинатных экстракомплексов при 25° С в CHCl₃

МП	K _y · 10 ²	Ссылки	МП	K _y · 10 ²	Ссылки
VO ЭП *	1,99	227	VO ГП	1100	223
VO МП	5,21	228	VO Труп	1120	228
VO ДП	7,30	228	VO ДП (Br) ₂	1125	228
VO ПП	9,13	228	VO ДП (CH ₃ CO) ₂	3330	228

* Растворитель — диоксан.

ристики приведены только для двух порфиринов. Значения вторых констант равновесия реакции пиперидина с производными тетрафенилпорфирина никеля²²² свидетельствуют о существенном влиянии заместителей в фенильных остатках тетрафенилпорфина на K_y экстракомплексов с Ni²⁺. Как отмечают авторы²²², величина этого влияния зависит от наличия d_π-электронов у центрального атома: оно сильнее у Ni²⁺ (d⁸) по сравнению с VO²⁺ (d¹). Обнаружение корреляции K_y с константами Гаммета и Тафта привело авторов²²² к выводу о существовании умеренного сопряжения между фенильными остатками и макрокольцом. Они считают, что роль эффекта сопряжения и индуктивного эффекта для пара-замещенных тетрафенилпорфинов примерно одинакова; для мета-замещенных преобладающее влияние имеет индуктивный эффект.

Следует отметить, что вывод о наличии сопряжения между макрокольцом и фенильными ядрами в тетрафенилпорфинах базируется на шатких основаниях. Его можно считать преждевременным, так как

он не подтверждается ни спектральными, ни кинетическими данными¹. Рост константы равновесия K_2 процесса связывания пиперидина тетрафенилпорфиринами никеля по мере увеличения электроно-акцепторных свойств *пара*-заместителей ($\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{OCOCH}_3 > \text{Cl}$, табл. 10) легко объясняется ростом эффективного заряда на атоме Ni в результате ослабления σ -донорных свойств соответствующих производных тетрафенилпорфина, которое обусловлено индукционным эффектом ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$)-групп молекулы.

Необходимо отметить, что обоснованные заключения о влиянии структуры молекул металлопорфиринов на характер их взаимодействия с экстралигандами и о других видах взаимного влияния атомов в металлопорфинах не могут быть сделаны на основании данных по константам присоединения (тем более вторым!) экстралигандов в отсутствие надежных цифровых данных по энтропиям и энтальпиям экстракоординации.

В реакции с пиперидином комплексы VO^{2+} менее чувствительны к природе заместителя в фенильном кольце тетрафенилпорфина²²². Они образуют только «монолигандные» экстракомплексы. Внеплоскостное положение атома ванадия приводит к изменению степени перекрывания его d -орбиталей с π -орбиталями порфирина, что, по мнению авторов²²³, вызывает уменьшение «чувствительности» ванадийпорфиринов к природе — заместителям в фенильных ядрах. Кроме того, у Ni имеется возможность образования обратной дативной π -связи (взаимодействие d_{π} -орбиталей с π^* -орбиталями порфирина). В случае же V^{4+} его единственный d -электрон находится на d_{xy} -орбитали^{224, 225} и не может образовывать стабильную связь с π^* -орбиталями порфиринового кольца.

В интересной и в целом полезной работе²²² вызывает сомнения предположение авторов об одинаковой степени сольватации комплекса в процессе экстраординации; например, полученные в нашей лаборатории количественные данные обнаруживают существенную зависимость $\Delta H_{\text{сольв}}$ от структуры порфирина²¹⁹.

В²²¹ определены термодинамические параметры образования экстракомплексов ZnTФП с тетраметилтиомочевинной, тетраметилмочевинной и трифенилфосфинном в бензоле. Увеличение ΔH (ккал/моль) наблюдается в ряду S ($-5,6 < 0$) ($-6,5$) $< \text{P}$ ($-7,7$). В этой же работе²²¹ критически рассмотрены методом расчета константы равновесия реакции экстраординации и отдано предпочтение методу Розе и Драго²²⁶.

Константы равновесия реакции координации ванадила (VO) с порфиринами различной структуры приводятся в^{223, 227, 228} (табл. 6). К сожалению, отсутствие термодинамических параметров затрудняет анализ полученных в этих работах данных, представляющих значительный интерес.

Использование комплексов ванадила с порфиринами интересно в связи с наличием в одном экстраположении ($=\text{O}$)-группы, а также в связи с возможностью образования только «монолигандного» комплекса. В ряду изученных порфиринов (табл. 6) можно достаточно четко проследить зависимость K_y от природы функциональных заместителей. Электронодонорные заместители (в $\text{H}_2\text{ЭП}$, $\text{H}_2\text{МП}$) увеличивают электронную плотность на ванадил-ионе, и значение K_y по сравнению с $\text{H}_2\text{ДП}$ уменьшается. Электроноакцепторные заместители (в $\text{H}_2\text{ПП}$, $\text{H}_2\text{ГП}$, $\text{H}_2\text{ТруП}$, $\text{H}_2\text{ДП}(\text{Br})_2$ и др.) приводят к росту K_y за счет уменьшения электронной плотности на ванадил-ионе.

За последние годы появилось несколько работ по термодинамике экстраординации (табл. 7) на различных порфиринах Co ^{121, 123, 125, 161, 209, 229—231}. По-видимому, в ближайшее время следует ожидать резкого

ТАБЛИЦА 7

Термодинамические параметры реакции экстраординации порфиринов кобальта в толуоле

Экстралиганд	K_y	$-\Delta H,$ ккал/моль	$-\Delta S,$ э. е.	Метод опреде- ления K_y	Ссылки
Со ПП *					
ДМФА	15	7,9	21	СФТ	125
4-Цианпиридин	1 738	10	19	СФТ	125
Пиридин	6 025	6,9	6	СФТ	125
4- <i>тет</i> -Бутилпиридин	7 079	9	13	СФТ	125
Имидазол	4 365	7,9	10	СФТ	125
1-CH ₃ -Имидазол	5 011	10,7	19	СФТ	125
4-NH ₂ -Пиридин	10 000	8,1	9	СФТ	125
Пиперидин	6 760	10,4	17	СФТ	125
Со ТФП (n-CH ₃) ₄ **					
Тринитробензол ****	17,5	5,7	14	ЯМР	161
Тринитротолуол	3,3	—	—	ЯМР	161
Динитробензол	2,9	—	—	ЯМР	161
Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	10,2	—	—	ЯМР	161
Со МП ***					
P(C ₆ H ₅) ₃	30,4	7,0	17	СФ	123
P(C ₆ H ₉) ₃	12 000	13,3	27	СФ	123
P(OCH ₃) ₃	45,1	6,9	15	СФ	123
S(CH ₃) ₂	22,5	4,5	9	СФ	123
As(C ₆ H ₅) ₃	3,5	5,2	15	СФ	123
Со ТФП **					
ДМСО *****	13 800	13,8	27	СФ	230
Со ТФП (n-OCH ₃) ₄ **					
ДМСО *****	5900	8,0	10	СФ	230
Со 1КЭТ ***					
Пиридин	3388	6,8	7	СФ	231
Со 2КЭТ ***					
Пиперидин	9549	6,0	3	СФ	231
Пиридин	6456	8,8	13	СФ	231
Со 3КЭТ ***					
Пиперидин	15 135	8,3	7	СФ	231
Пиридин	2 457	7,5	8	СФ	231
Со 4КЭТ ***					
Пиперидин	12 882	5,4	1	СФ	231
Пиридин	4 677	8,5	12	СФ	231

* 296 К; ** 293 К; *** 293—299 К; **** растворитель CCl₄; ***** растворитель CCl₄, K₂ = 430 (для Со ТФП) и K₂ = 320 (для Со ТФП (n-OCH₃)₄). Условные обозначения: СФТ — спектрофотометрическое титрование; СФ — спектрофотометрический; 1КЭТ — карбэтоксипорфирин; 2КЭТ — дикарбэтоксипорфирин; 3КЭТ — трикарбэтоксипорфирин; 4КЭТ — тетракарбэтоксипорфирин.

увеличения числа подобных работ в связи с чрезвычайно интересной способностью комплексов Со обратимо присоединять кислород при наличии в молекуле другого, особенно полимерного экстралиганда. Основная трудность, возникающая при рассмотрении этих работ в совокупности — это прежде всего различные условия проведения реакций. Большая зависимость результатов измерения от природы растворителя, обнаруженная в ряде работ ^{117, 149, 211, 218}, требует осторожности при сравнении данных, полученных в различных растворителях.

Большой интерес представляют данные работы по исследованию протопорфирина кобальта ¹²¹, ¹²⁵. В ¹²⁵ изучена экстраординация СоПП с восемью экстралигандами (см. табл. 12). Установлено, что простой корреляции между любым из термодинамических параметров и основностью лиганда не существует. Термодинамические параметры для реакции присоединения второго экстралиганда не были получены из-за того, что авторы ¹²⁵ вполне обоснованно опасаются вводить большие добавки экстралиганда, способного изменить структуру растворителя; сопутствующие эффекты могут привести к ошибочной интерпретации результатов. Результаты ¹²⁵ показывают, что ДМФА является «плохим» экстралигандом для Со-порфиринов и может быть использован в качестве «нейтрального» растворителя для изучения экстраординации. Алкильное замещение в пиридине слабо влияет на его комплексообразующую способность, тогда как CN-группа резко ее уменьшает. Аналогичная картина наблюдается для имидазола, который является несколько более слабым экстралигандом для Со, чем пиридин. Одинаковые комплексообразующие свойства пиридина и пиперидина четко указывают на большую роль как σ -, так и π -связывания при экстраординации на порфиринах кобальта.

В ¹⁶¹ методом ЯМР изучено взаимодействие СоТФП (n -СН₃)₄ с рядом π -акцепторов и доноров в CDCl₃ (табл. 7). Для тринитробензола, как экстралиганда, найдены термодинамические параметры. Почти полная равнозначность K_y для акцепторов и доноров, по мнению авторов работы ¹⁵⁰, указывает на способность металлопорфирина в зависимости от условий проявлять свойства π -акцепторов или же π -доноров. Однако такое утверждение без знания основных термодинамических характеристик реакции экстраординации выглядит неубедительным.

В работе ¹²³ для фосфор-, серу- и мышьяксодержащих экстралигандов найдено, что координирующая способность уменьшается в ряду (см. табл. 11): $P(C_6H_5)_3 \gg P(OCN_3)_3 > P(C_6H_5)_3 > S(CH_3)_2 > As(C_6H_5)_3$, а величины K_y коррелируют со значениями rK_B лигандов. Эти результаты привели авторов к выводу, что в случае указанных экстралигандов преобладающая роль принадлежит σ -связыванию, т. е. роль d_{π} — d_{π} -взаимодействия Со и указанных лигандов мала.

В ²³⁰ спектроскопическим методом изучено комплексообразование СоТФП и СоТФП(n -ОСН₃)₄ с ДМСО в CCl₄. Установлено, что происходит ступенчатое присоединение двух молекул ДМСО (табл. 7). Обнаружено, что СоТФП и СоТФП(n -ОСН₃)₄ проявляют существенные различия в реакции экстраординации с ДМСО. Введение n -ОСН₃ группы в фенильные ядра существенно изменяет энтальпию (она возрастает на 6 ккал) и энтропию (возрастает на 17 э. е.) координации. При этом константа устойчивости уменьшается почти в 2,5 раза (см. табл. 7); авторы ²³⁰ связали ее уменьшение с ростом электронной плотности в макрокольце порфирина и на атоме кобальта вследствие большой электронной донорности C₆H₄ОСН₃-группы по сравнению с фенильным остатком. Однако этот вывод был сделан без учета факторов сольватации и стерического и не может считаться обоснованным. Из данных табл. 7 видно, насколько сильно может изменяться энтропия в однотипных реакциях экстраординации.

Интересные данные по экстраординации азотсодержащих гетероциклов на карбэтоксипроизводных порфина (КЭТ комплексы Со²⁺ и Cu²⁺) получены в работе ²³¹. Экстраординация сопровождается уменьшением энтропии от —7 до —12 э. е. (для пиридина) в зависимости от числа карбэтоксигрупп (табл. 7). Энтальпия уменьшается при этом от —7 до —9 ккал/моль. Для экстраординации пиперидина характерны

несколько большие значения ΔH , ΔS и констант устойчивости. В целом картина экстраординации на карбэтоксипроизводных кобальта напоминает таковую у СоТФП.

В отличие от кобальтовых комплексов комплексы меди с карбэтоксипорфиринами координируют пиридин и пиперидин с большим трудом (значения $\lg K_y$ изменяются от 0,2 до $-0,8$) и с более низкими значениями энтропии ($-\Delta S$ изменяется от 16 до 24 э.е. для пиперидина)²³¹. Зависимость от числа карбэтоксильных групп практически не просматривается.

Наиболее многочисленные данные по экстраординации получены для порфиринов железа. Исследования на железопорфиринах ведутся в течение более трех десятков лет. Впервые обширные исследования взаимодействия ферро- и феррипротопорфирина с гидроксил и цианид-ионами, а также с пиридином, провели Чак и Кларк²³² в 1947 г.

Атом железа в комплексах порфиринов имеет особенно высокое сродство к анионам типа CN^- . Степень окисления исходного атома железа играет при этом существенную роль. Так, для экстракомплекса $[(CN)_2FePP]^-$ суммарная константа равновесия присоединения лигандов равна $K_{1,2}=1,4 \cdot 10^{12}$, тогда как для $[(CN)_2FePP]^{2-}$ она составляет $K_{1,2}=8 \cdot 10^9$. В то же время для дипиридинового комплекса константы равновесия присоединения составляют $K_1=0,8$ и $K_2=5 \cdot 10^7$. Относительное сродство различных типов лигандов к Fe^{3+} -порфиринам изменяется в ряду: $CN^- \gg$ имидазолы \gg пиридин²³³. Это указывает на существенную роль π -связывания экстралигандов железопорфирином. При этом накопление отрицательного заряда в макрокольце порфирина приводит к дестабилизации системы. В связи с этим анионные комплексы прочнее у Fe^{3+} -порфиринов и менее устойчивы у Fe^{2+} -порфиринов¹.

Поскольку с ростом положительного заряда на центральном атоме уменьшается подвижность d -электронов, феррипорфирины по сравнению с ферропорфиринами теряют способность к экстраординации молекул (типа пиридина, кислорода), склонных к образованию дативных π -связей. Способность эта вновь восстанавливается, если один из экстралигандов будет сильным донором электронной пары. В связи с этим смешанные цианопиридинаты Fe^{3+} -порфиринов прочнее, чем Fe^{2+} -порфиринов (найденно $K_{1,2}=3,6 \cdot 10^{12}$ для $(CN)(py)FePP$ и $K_{1,2}=8 \cdot 10^{10}$ для $[(CN)(py)FePP]^-$). При этом смешанные π -лиганды обнаруживают существенный выигрыш в величине ΔG по сравнению с однородными лигандами ($2py, 2CN^-$)¹.

Высокое сродство центральные атомы в ферри- и ферропорфиринах проявляют и по отношению к другим азотсодержащим молекулам, а также к кислородсодержащим лигандам ($H_2O, OH^-, H_2O_2, CO, O_2$). Исследование экстракомплексов с H_2O и OH^- в щелочной среде сильно осложняется димеризацией и более высокой степенью агрегации металлопорфиринов, что существенно осложняет измерение термодинамических параметров экстраординации¹. Именно этим, вероятно, можно объяснить то обстоятельство, что в большинстве работ по изучению равновесия экстраординации определены только величины K_y ^{28, 29, 118, 162, 234}.

Одна из интересных работ¹¹⁷ посвящена термодинамике экстраординации пиридина и его замещенных на Fe^{2+} -порфиринах группы протопорфирина в бензоле



ТАБЛИЦА 8

Пределы изменений $\lg K_y$ для экстраординации Fe-порфиринов с гистидинсодержащими экстралигандами в хлороформе^{28,29}

МП	$\overset{+}{\text{Fe}}$ ЭП (III)	$\overset{+}{\text{Fe}}$ МП д. м. э.	$\overset{+}{\text{Fe}}$ ДП	$\overset{+}{\text{Fe}}$ ПП д. м. э.	$\overset{+}{\text{Fe}}$ ПП
$\lg K_y$	6,0—6,68	6,2—6,84	6,70—7,10	7,08—7,32	8,25—8,54

Авторы исследовали зависимость термодинамических параметров, полученных из спектральных данных, от природы экстралиганда и структуры порфирина.

В²³⁵ спектрофотометрическим методом получены термодинамические параметры для комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} с 2,4-дицстеинзамещенным мезопорфирином в водных растворах. Экстраординация в отличие от других лигандов происходит ступенчато. По изменению ΔH на порфинах Fe^{3+} и Fe^{2+} изученные экстралиганды располагаются соответственно в ряды: $\text{CN}^- > \text{гистидин} > \text{имидазол} > \text{пиридин}$; $\text{CN}^- > \text{пиридин} > \text{гистидин} > \text{имидазол} > \text{N-ацетил-DL-метионин}$. Авторы²³⁵ связывают полученные значения термодинамических параметров экстраординации с изменением сольватации железопорфирина в гидрофобной полости гемопротейна, влиянием конформационных изменений в аминокислотных остатках. Это предположение подтверждается значениями ΔH и ΔS , полученными для феррицитохрома (с) в^{236, 237}.

В работах^{28, 29} изучалась устойчивость гемина в реакции экстраординации гистидина с имидазолом на ряде пептидов. Значения $\lg K$ изменялись в зависимости от характера атомного окружения гистидина в пределах от 7,41 до 8,32. Авторы²⁸ пришли к интересному выводу, что устойчивость экстракомплексов в значительной степени зависит от пространственных факторов, т. е. от объема соседних с гистидином групп. В работе²⁹ установлено также, что устойчивость экстракомплексов и прочность координационной связи зависит от характера порфириновой системы (от основности порфирина), длины и разветвленности цепи экстралиганда. В табл. 8 указаны пределы изменений $\lg K_y$ для Fe-порфиринов с рядом гистидинсодержащих лигандов. Вызывает сожаление, что интересное исследование^{28, 29} не содержит полных термодинамических данных.

Среди работ, посвященных изучению Fe-порфиринов, следует отметить также работу²¹², прежде всего из-за выбора метода исследования: термодинамические параметры экстраординации азид-иона с ферригемоглобином в воде в широком интервале рН в этой работе определены калориметрически. В работе²³³ методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое восстановление комплексов Fe^{3+} с рядом порфиринов в присутствии замещенных дипиридилов; образующих экстракомплексы с $K_y = 1 \cdot 10^{-3}$ для $\overset{+}{\text{Fe}}\text{ОЭП}$ и $1,8 \cdot 10^{-4}$ для $\overset{+}{\text{Fe}}\text{ТФП}$.

Методом ПМР изучено влияние тринитробензола в качестве π -акцептора на термодинамику экстраординации (Cl)FeТФП с N-метилимидазолом¹⁶³; авторы предполагают, что тринитробензол может взаимодействовать с центральным атомом и уменьшать сродство комплекса к второй молекуле N-метилимидазола. В¹⁶⁴ методом ЯМР определены константы устойчивости (K_{y2}) реакции Fe-тетраарилпорфиринов с замещенными имидазола и пиридина и зафиксировано образование билигандного экстракомплекса. Сравнивая найденные значения со значениями K_y , полученными ранее из электронных спектров, авторы¹⁶⁴ пришли

ТАБЛИЦА 9

Влияние структуры порфирина и галогена на значения K_{y_2} комплексов железа с 1-метилимидазолом в CDCl_3 при 25°C^{164}

Комплекс	K_{y_2}
(Cl)Fe ТФП (<i>n</i> -OCH ₃)	$(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^3$
(Cl)Fe ТФП (<i>n</i> -CH ₃)	$(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^3$
(Cl)Fe ТФП	$(1,4 \pm 0,7) \cdot 10^3$
(Cl)Fe ТФП (<i>n</i> -Cl)	$(0,65 \pm 0,10) \cdot 10^3$
(Br)Fe ТФП (<i>n</i> -CH ₃)	$\geq 10^3$
(I)Fe ТФП (<i>n</i> -CH ₃)	$> 10^3$
(Cl)Fe ОЭП	$(0,66 \pm 0,13) \cdot 10^3$
(Cl)Fe ТФП *	25 ± 5
(Br)Fe ТФП (<i>n</i> -CH ₃)	$(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$

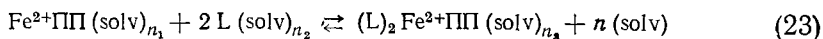
* Температура -45°C ; экстралиганд — 1-метилбензимидазол.

к выводу о пригодности (с некоторыми ограничениями) метода ЯМР для определения констант устойчивости и стехиометрии образования экстракомплексов. Следует отметить, что при определении температурной зависимости K_y методом ЯМР вносится большая ошибка: это обусловлено особенностями метода, прежде всего высокой концентрацией МП, что вызывает его ассоциацию.

Из табл. 9¹⁶⁴ следует, что влияние заместителей в *para*-положении бензольных колец FeТФП на значения K_{y_2} очень незначительно. Существенное влияние на значения K_{y_2} оказывает природа галогена в порфириновом комплексе; при этом K_{y_2} изменяется в порядке $\text{I} > \text{Br} \gg \text{Cl}$. Зависимость K_{y_2} от природы экстралиганда не коррелирует с $\text{p}K_b$. Авторы¹⁶⁴ получили для 1-метилимидазола ориентировочное значение $\Delta H \approx -26$ ккал/моль, а для 1-метилбензимидазола $\Delta H = -15$ ккал/моль. Различие в значениях ΔH авторы объясняют стерическими факторами, препятствующими экстраординации, т. е. максимальному перекрытию орбиталей железа и азота в случае 1-метилбензимидазола.

Анализ термодинамических параметров реакций экстраординации нередко затруднен в связи с тем, что значения K_y , ΔH , ΔS получены для нестандартных условий. Чрезвычайно сильное влияние на параметры реакции экстраординации оказывает выбор растворителя, что показано на примере Fe-порфиринов^{211, 239} и Cu-порфиринов²³¹.

Авторы²¹¹ справедливо допускают, что с учетом сольватации уравнение экстраординации следует записать следующим образом:



Из уравнения (23) следует, что характер взаимодействия МП в растворителях различной природы может существенно изменяться. На примере реакции FeПП с пиридином и его замещенными в различных растворителях показано, что изменения ΔH и ΔS при смене растворителя могут быть существенно больше, чем изменения, вносимые структурой порфирина и природой экстралиганда. В зависимости от природы растворителя наблюдаются изменения значений энтропии в пределах до 50 э.е. и ΔH до 17 ккал/моль.

В²¹¹ рассмотрены возможные энергетические вклады в величину ΔH : 1) образование π -комплекса; 2) образование комплекса с переносом заряда; 3) гидрофобное взаимодействие; 4) силы дипольной ориентации; 5) дисперсионное взаимодействие; 6) водородные связи. Пред-

полагаемый вклад в ΔS обусловлен: 1) затруднением вращения молекулы за счет присоединения второго лиганда; 2) ограничением вращения за счет π -связывания железа с экстралигандом; 3) образованием сольватного комплекса и др. Аналогичные результаты получены в ²³¹ для медных комплексов карбэтоксипорфиринов в реакциях с азотсодержащими гетероциклами.

Авторы ²³⁹, изучая взаимодействие $(Cl)FeTФП$ с имидазолом, получили практически одинаковые значения всех термодинамических параметров для ряда растворителей: (ацетон, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $CH_3COOC_2H_5$). Вызывают недоумение приводимые величины ошибок в значениях ΔH : если в случае ΔS ошибки отвечают возможностям метода, то для ΔH они занижены (для спектрофотометрического метода) по крайней мере в 10 раз. Авторы ²³⁹ не смогли объяснить такого расхождения с результатами работы ²¹¹, однако пытались увязать это с различным зарядом Fe в изученных системах ²¹¹, ²³⁹.

Сравнение данных табл. 9 ²³⁹ приводит к заключению о сильной зависимости свободных энергий, их энтальпийных и энтропийных составляющих в реакциях экстракоординации на порфиринах железа от структуры порфирина, природы экстралиганда и растворителя. Низкие значения ΔH свидетельствуют о включении в них эффектов сольватации реагентов при экстракоординации на Fe-порфиринах, о чем можно судить по очень низким значениям энтропии. Из этих данных отчетливо видна важная роль π -связывания экстралигандов на $Fe^{2+}П$.

Приведенные данные по термодинамике экстракоординации позволяют убедиться в наличии в случае МП некоторых металлов целого ряда интересных и практически важных закономерностей. Однако отсутствие систематических исследований (с варьированием одной или нескольких переменных при сохранении ряда факторов постоянными) исключает возможность более широких обобщений и выводов, необходимых для решения вопросов технического и ферментативного катализа на металлопорфиринах.

* *

*

Из рассмотренного материала следует, что существуют факторы, благоприятствующие образованию стабильных экстракомплексов металлопорфиринов. К числу их относятся: 1) рост положительного эффективного заряда на центральном атоме металла; 2) σ -электронодонорная и π -электроакцепторная способность лигандов. Последняя имеет значение при экстракоординации на низкоспиновых комплексах металлов, d -орбиталь которых заполнена более чем на половину; 3) снижение сольватационного и кислотно-основного взаимодействия экстралигандов со средой; 4) снижение величины стерических помех экстракоординации со стороны экстралиганда. Последнее условие особенно существенно для образования билигандных экстракомплексов порфиринов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Березин, Координационные соединения порфиринов и фталоцианина, «Наука», М., 1978.
2. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных соединений, «Наука», Л., 1967.
3. P. Williams, Chem. Rev., 56, 299 (1956).
4. А. Н. Сидоров, Докт. дисс., ИФХ АН УССР, Киев, 1969.
5. E. W. Baker, M. S. Brookhart, A. H. Corwin, J. Am. Chem. Soc., 86, 4587 (1964).
6. J. Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier Publ. Amsterdam, 1964.
7. H. Fischer, A. Treibs, K. Zeile, Z. Physiol. Chem., 193, 138 (1930).

8. R. G. Little, K. R. Dymock, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 97, 4532 (1976).
9. J. W. Buchler, K. L. Lay, Z. Naturforsch., 30b, 385 (1975).
10. T. Yoshida, T. Ozaki, Y. Shintani, H. Watanabe, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1879 (1976).
11. S. McCoy, W. S. Caughey, Biochemistry, 9, 2387 (1970).
12. L. Vaska, H. Nakai, J. Am. Chem. Soc., 95, 5431 (1973).
13. T. Kobayashi, F. Kukorawa, N. Uyeda, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 53, 186 (1975).
14. B. W. Dale, Trans. Faraday Soc., 65, 331 (1969).
15. J. E. Baldwin, T. Klose, M. Peters, Chem. Commun., 1976, 881.
16. J. O. Alben, W. H. Fuchsman, C. A. Beaudreau, W. S. Caughey, Biochemistry, 7, 624 (1968).
17. N. Sadasivan, H. J. Eberspaecher, W. H. Fuchsman, W. S. Caughey, Там же, 8, 534 (1969).
18. J. A. Cohen, D. A. Summerville, S. R. Su, J. Am. Chem. Soc., 98, 5813 (1976).
19. C. J. Weschler, D. L. Anderson, F. Basolo, Там же, 97, 6707 (1975).
20. R. Snyder, G. La Mar, Там же, 98, 4419 (1976).
21. R. Taube, Pure Appl. Chem., 38, 427 (1976).
22. J. P. Collman, C. A. Reed, J. Am. Chem. Soc., 95, 1782 (1973).
23. G. La Mar, F. A. Walker, Там же, 95, 1782 (1973).
24. D. Dolphin, J. R. Sams, T. B. Tsin, K. L. Wong, Там же, 98, 6970 (1976).
25. C. E. Castro, Bioinorg. Chem., 4, 45 (1974).
26. T. Sakurai, Kaku Chemistry, 29, 976 (1974).
27. S. M. Peng, J. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 98, 8032 (1976).
28. В. П. Чернышев, Е. И. Филиппович, Р. П. Евстигнеева, Ж. общ. химии, 41, 2561 (1971).
29. В. Н. Лузгина, Е. И. Филиппович, Г. Н. Сахарова, Р. П. Евстигнеева, Там же, 44, 2051 (1974).
30. В. Н. Лузгина, Е. И. Филиппович, А. Ф. Ванин, Р. П. Евстигнеева, Там же, 45, 212 (1975).
31. В. Н. Лузгина, Е. И. Филиппович, А. Ф. Ванин, Р. П. Евстигнеева, Л. И. Файнштейн, Там же, 47, 2125 (1977).
32. F. Cariatì, D. Galizzioli, F. Morazzoni, C. Busetto, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 556.
33. T. Sakurai, K. Yamamoto, H. Naito, N. Nakamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3042 (1976).
34. J. W. Lauher, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 96, 4447 (1974).
35. L. D. Rollman, S. J. Chan, Inorg. Chem., 10, 1978 (1971).
36. N. Datta-Gupta, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 4219 (1971).
37. J. W. Buchler, G. Eikelman, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, D. Weck, Lieb. Ann. Chem., 745, 135 (1971).
38. K. Yamamoto, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., 70, 71 (1976).
39. B. Gonzales, J. Kouba, S. Yee, C. A. Reed, J. F. Kirner, W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc., 97, 3247 (1975).
40. L. J. Boucher, Там же, 90, 6640 (1968).
41. M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. Ostfeld, T. S. Srivastava, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Там же, 97, 3952 (1975).
42. D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. C. Conway, Там же, 93, 2548 (1971).
43. M. Tsutsui, C. P. Hsung, Ann. N. Y. Acad. Sci., 239, 140 (1974).
44. A. M. Abeyskera, R. Grigg, J. Trocha-Grishaw, V. Viswanatha, Tetrahedron Letters, 1976, 3189.
45. H. Ogoshi, J. Setsune, T. Omura, Z. Yoshida, J. Am. Chem. Soc., 97, 6461 (1975).
46. H. Ogoshi, T. Omura, Z. Yoshida, Там же, 95, 1666 (1973).
47. F. Hopf, P. O'Brien, W. R. Scheidt, D. G. Whitten, Там же, 97, 277 (1975).
48. S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, J. Organometal. Chem., 39, 179 (1972).
49. M. Tsutsui, D. Ostfeld, L. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 93, 1820 (1971).
50. C. P. Wong, R. F. Venteicher, W. Horrocks, Там же, 96, 7149 (1974).
51. C. P. Wong, W. Horrocks, Tetrahedron Letters, 31, 2637 (1975).
52. W. Horrocks, C. P. Wong, J. Am. Chem. Soc., 98, 7157 (1976).
53. J. W. Buchler, in Porphyrins and Metalloporphyrins, ed. K. M. Smith, Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 160.
54. C. Marisondi, W. Swift, D. K. Straub, J. Am. Chem. Soc., 91, 5205 (1969).
55. J. W. Buchler, H. H. Schneehage, Z. Naturforsch., 28b, 433 (1973).
56. P. Mohr, W. Scheler, Europ. J. Biochem., 8, 444 (1969).
57. R. G. Little, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, Bioinorg. Chem., 3, 207 (1974).
58. J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, Ann. N. Y. Acad. Sci., 206, 116 (1973).
59. M. Tsutsui, M. Ichikawa, F. Vohwinkel, K. Suzuki, J. Am. Chem. Soc., 88, 854 (1966).

60. M. Tsutsui, R. A. Velapoldi, K. Suzuki, F. Vohwinkel, M. Ichikawa, T. Koyano, Там же, 91, 6262 (1969).
61. T. S. Srivastava, E. B. Fleisher, J. Am. Chem. Soc., 92, 5518 (1970).
62. E. B. Fleischer, R. Thorp, D. Venerable, Chem. Commun., 1969, 475.
63. M. Tsutsui, C. P. Hsung, J. Am. Chem. Soc., 95, 5777 (1973).
64. B. C. Chow, I. A. Cohen, Bioinorg. Chem., 1, 57 (1971).
65. G. W. Sovocool, F. R. Hopf, D. G. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 94, 4350 (1972).
66. J. J. Bonnet, S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, J. A. Ibers, Там же, 95, 2141 (1973).
67. T. S. Srivastava, L. Hoffman, M. Tsutsui, Там же, 94, 1385 (1972).
68. M. Tsutsui, D. Ostfeld, J. N. Francis, L. Hoffman, J. Coord. Chem., 1, 115 (1971).
69. D. Cullen, E. Meyer, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, Chem. Commun., 1972, 584.
70. J. W. Faller, J. W. Sibert, J. Organometal. Chem., 31, C5 (1971).
71. D. Cullen, E. Meyer, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, J. Am. Chem. Soc., 94, 7603 (1972).
72. E. B. Fleischer, N. Sadasivan, Chem. Commun., 1967, 159.
73. N. Sadasivan, E. B. Fleischer, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 591 (1968).
74. E. B. Fleischer, D. Lavalley, J. Am. Chem. Soc., 89, 7132 (1967).
75. B. R. James, D. V. Stynes, Там же, 94, 6225 (1972).
76. Z. Yoshida, H. Ogoshi, T. Omura, E. Watanabe, T. Kurosaki, Tetrahedron Letters, 11, 1077 (1972).
77. D. Ostfeld, M. Tsutsui, C. P. Hsung, D. C. Conway, J. Coord. Chem., 2, 101 (1972).
78. Б. Д. Березин, О. И. Койфман, Успехи химии, 42, 2007 (1973).
79. W. R. Scheidt, M. E. Frisse, J. Am. Chem. Soc., 97, 17 (1975).
80. W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, Там же, 98, 6623 (1976).
81. S. Koch, S. C. Tang, R. H. Holm, R. B. Frankel, J. A. Ibers, Там же, 97, 916 (1975).
82. S. C. Tang, S. Koch, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, R. B. Frankel, J. A. Ibers, R. H. Holm, Там же, 98, 2414 (1976).
83. D. F. Koenig, Acta Cryst., 18, 663 (1965).
84. J. L. Hoard, H. J. Yamor, W. S. Caughey, J. Am. Chem. Soc., 87, 2312 (1965).
85. A. B. Hoffman, D. M. Collins, V. W. Day, E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, J. L. Hoard, Там же, 94, 3620 (1972).
86. B. M. Hoard, W. R. Scheidt, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 71, 1578 (1974).
87. W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc., 96, 90 (1974).
88. R. G. Little, J. A. Ibers, Там же, 96, 4452 (1974).
89. P. N. Dwyer, P. Madura, W. R. Scheidt, Там же, 96, 4815 (1974).
90. O. P. Anderson, D. K. Lavalley, Там же, 98, 4670 (1976).
91. L. J. Boucher, Ann. N. Y. Acad. Sci., 206, 409 (1973).
92. V. W. Day, B. R. Stults, E. L. Tasset, R. S. Marianelli, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 11, 505 (1975).
93. J. L. Hoard, W. R. Scheidt, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 70, 3919 (1973).
94. J. L. Hoard, Science, 174, 1295 (1971).
95. J. L. Hoard, G. H. Cohen, M. D. Glick, J. Am. Chem. Soc., 89, 1992 (1967).
96. W. P. Scheidt, P. L. Picciulo, Там же, 98, 1913 (1976).
97. D. M. Collins, R. Countryman, J. L. Hoard, Там же, 94, 2066 (1972).
98. J. F. Kirner, W. R. Scheidt, Inorg. Chem., 14, 2081 (1975).
99. G. R. Little, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 95, 8583 (1973).
100. D. L. Cullen, E. F. Meyer, Acta Cryst., B32, 2259 (1976).
101. L. J. Radonovich, A. Bloom, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 94, 2073 (1972).
102. A. Takenaka, Y. Sasada, E. Watanabe, H. Ogoshi, A. Yoshida, Chem. Letters, 1972, 1235.
103. W. R. Scheidt, J. A. Cunningham, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 95, 8289 (1973).
104. J. A. Kaduk, W. R. Scheidt, Inorg. Chem., 13, 1875 (1974).
105. T. Sakurai, K. Yamamoto, N. Seino, H. Katsuta, Acta Cryst., B31, 2514 (1975).
106. W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc., 96, 84 (1974).
107. V. W. Day, B. R. Stults, E. L. Tasset, R. O. Day, R. S. Marianelli, Там же, 96, 2650 (1974).
108. B. R. Stults, V. W. Day, E. L. Tasset, R. S. Marianelli, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9, 1259 (1973).
109. J. F. Kirner, J. Garofalo, W. R. Scheidt, Там же, 11, 107 (1975).
110. R. Guillard, M. Fontesse, P. Fourman, Chem. Commun., 5, 161 (1976).
111. R. G. Little, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 96, 4440 (1974).
112. J. L. Hoard, in Structural Chemistry and Molecular Biology ed. A. Rich, N. Davidson, San Francisco, 1968, p. 573.
113. Л. М. Рифкинд, Неорганическая биохимия, т. 2, «Мир», М., 1972, стр. 271.
114. В. Ков, Там же, стр. 218.
115. B. B. Wayland, L. W. Olson, J. Am. Chem. Soc., 96, 6037 (1974).
116. G. S. Wagner, R. J. Kassner, J. Am. Chem. Soc., 96, 5593 (1974).
117. S. J. Cole, G. C. Curthoys, E. A. Magnusson, Там же, 92, 2921 (1970).

118. E. Tsuchida, K. Honda, H. Sata, *Inorg. Chem.*, **15**, 352 (1976).
119. C. K. Chang, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5948 (1975).
120. H. Ogoshi, H. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Letters*, 1976, 4481.
121. D. V. Stynes, H. C. Stynes, J. A. Ibers, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1142 (1973).
122. T. J. Beugelsdijk, R. S. Drago, Там же, **97**, 6466 (1975).
123. T. Takayanagi, H. Yamamoto, T. Kwan, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 2618 (1975).
124. K. R. Ashley, M. Berggren, M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1422 (1975).
125. D. V. Stynes, H. C. Stynes, B. R. James, J. A. Ibers, Там же, **95**, 1796 (1973).
126. R. F. Pasternak, G. R. Parr, *Inorg. Chem.*, **15**, 3087 (1973).
127. C. O. Beuder, R. Bonnett, R. G. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1969, 345.
128. W. S. Caughey, R. Deal, B. D. McLees, J. O. Alben, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1735 (1962).
129. C. B. Storm, A. H. Corwin, R. R. Arelano, M. Martz, R. Weintraub, Там же, **88**, 2525 (1966).
130. J. R. Miller, G. D. Dorough, Там же, **74**, 3977 (1952).
131. B. M. Hoffman, C. J. Weschler, F. Basolo, Там же, **98**, 5473 (1976).
132. W. L. Hinze, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1469.
133. E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3162 (1971).
134. P. Hambright, M. K. Rishnamurthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 557 (1975).
135. J. D. Stong, C. R. Hartzell, *Bioinorg. Chem.*, **5**, 219 (1976).
136. I. Collamati, C. Ercolani, G. Rossi, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 799 (1976).
137. J. H. Wang, A. Nakahara, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1109 (1958).
138. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, «Наука и техника», Минск, 1968.
139. H. Kobayashi, Y. Yanagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 450 (1972).
140. H. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Kaizu, H. Osada, M. Aoki, Там же, **48**, 3137 (1975).
141. M. J. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 138 (1961).
142. S. J. Chantrell, C. A. McAuliffe, R. W. Munn, A. C. Platt, *Coord. Chem. Rev.*, **16**, 259 (1975).
143. Сб. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах, ред. Я. Д. Фридман, «Илим», Фрунзе, 1971, стр. 11.
144. Б. Д. Березин, Изв. вузов, химия и хим. технол., **11**, 537 (1974).
145. Р. П. Евстигнеева, Проблемы сольватации и комплексообразования (Межвузовский сборник), Иваново, 1978, стр. 74.
146. H. Uenoyama, K. Sakai, *Spectrochim. Acta*, **A31**, 1517 (1975).
147. K. Yamamoto, T. Kwan, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 664 (1972).
148. J. P. Collman, T. N. Sorrell, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 913 (1975).
149. H. C. Stynes, J. A. Ibers, Там же, **94**, 125 (1972).
150. G. La Mar, D. B. Viscio, Там же, **96**, 7354 (1974).
151. G. La Mar, F. A. Walker, Там же, **94**, 8607 (1972).
152. P. Hambright, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 247 (1971).
153. П. Хембрайт, Успехи химии, **46**, 1207 (1977).
154. F. A. Walker, *J. Magnet. Res.*, **15**, 201 (1974).
155. B. Wayland, M. E. Abd-Elmageed, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4809 (1974).
156. P. W. Lay, W. S. Lin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2389 (1975).
157. T. Takayanagi, K. Yamamoto, T. Kwan, *Chem. Pharm. Bull. (Japan)*, **20**, 2721 (1972).
158. B. B. Wayland, D. Mohajer, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **9**, 633 (1973).
159. B. B. Wayland, D. Mohajer, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5295 (1971).
160. C. Mengersen, J. Subramanian, J. H. Fuhrhop, K. M. Smith, *Z. Naturforsch.*, **29a**, 1827 (1974).
161. G. P. Fulton, G. La. Mar, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2119 (1976).
162. J. T. Wang, H. J. Yeh, D. F. Johnson, Там же, **97**, 1968 (1975).
163. G. La Mar, J. D. Satterlee, R. V. Snyder, Там же, **96**, 7137 (1974).
164. J. D. Satterlee, G. La Mar, J. S. Frye, Там же, **98**, 7275 (1976).
165. S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Inorg. Chem.*, **15**, 134 (1976).
166. J. W. Faller, J. W. Sibert, *J. Organometal. Chem.*, **31**, C5 (1971).
167. J. C. Chang, T. P. Das, D. Ikenberry, *Theoret. Chim. Acta*, **35**, 361 (1974).
168. E. Goldammer, H. Zorn, *Molec. Phys.*, **32**, 1423 (1976).
169. S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, *J. Organometal. Chem.*, **32**, C52 (1971).
170. E. Goldammer, H. Zorn, *Z. Naturforsch.*, **31b**, 242 (1976).
171. H. A. O. Hill, K. G. Morallee, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 731 (1972).
172. J. P. Collman, J. I. Brauman, K. S. Suslick, Там же, **97**, 7185 (1975).
173. W. Hendrich, *Rocz. Chem.*, **41**, 743 (1967).
174. H. Ogoshi, E. Watanabe, Z. Yoshida, J. Kinkaid, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **14**, 1344 (1975).
175. J. W. Buchler, P. D. Smith, *Angew. Chem.*, **86**, 820 (1974).
176. J. Collman, R. R. Gagne, H. Gray, W. Hare, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6522 (1974).

177. L. J. Boucher, Там же, 90, 6640 (1968).
178. T. G. Spiro, J. M. Burke, Там же, 98, 5483 (1976).
179. J. Kinkaid K. Nakamoto, Spectrosc. Letters, 9, 19 (1976).
180. T. Kitagawa, Y. Kyogoku, T. Iizuka, M. I. Saito, J. Am. Chem. Soc., 98, 5169 (1976).
181. N. W. G. Debye, A. D. Adler, Inorg. Chem., 13, 3037 (1974).
182. L. M. Epstein, D. K. Straub, C. Maricondi, Там же, 6, 1720 (1967).
183. W. H. Woodruff, D. H. Adams, T. G. Spiro, T. Yonetani, J. Am. Chem. Soc., 97, 1695 (1975).
184. D. Dolphin, J. R. Sams, T. B. Tsin, K. K. Wong, Там же, 98, 6970 (1976).
185. C. Maricondi, W. Swift, D. K. Straub, Там же, 91, 5205 (1969).
186. M. A. Torrens, D. K. Straub, L. M. Epstein, Там же, 94, 4162 (1972).
187. C. Djerassi, L. Seamans, A. Moskowit, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1974, 1706.
188. R. E. Linder, G. Barth, E. Bunnenberg, C. Djerassi, L. Seamans, A. Moskowit, Там же, 1974, 1712.
189. M. C. Hsu, R. W. Woody, J. Am. Chem. Soc., 93, 3515 (1971).
190. Л. А. Блюменфельд, Гемоглобин и обратимое присоединение кислорода, Изд. «Советская наука», М., 1957.
191. G. La Mar, J. Am. Chem. Soc., 95, 1662 (1973).
192. J. D. Gaudio, G. La Mar, Там же, 98, 3014 (1976).
193. C. J. Wesler, D. L. Anderson, F. Basolo, Chem. Commun., 1974, 757.
194. Сб. Структура и связь, «Мир», М., 1969.
195. И. И. Терняев, Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, № 4, 261.
196. И. Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, «Химия», Л., 1976.
197. D. W. Stynes, B. R. James, Chem. Commun., 1973, 325.
198. E. Caldin, B. Hasinoff, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1975, 71.
199. E. B. Fleischer, S. Jacobs, L. Mestichelli, J. Am. Chem. Soc., 90, 2527 (1968).
200. J. M. Simplicio, K. Schwenzer, F. Maenra, J. Am. Chem. Soc., 97, 7319 (1975).
201. L. A. Constant, D. G. Davis, J. Electroanal. Chem., 74, 85 (1976).
202. J. G. Jones, M. V. Twigg, Inorg. Chem., 8, 2120 (1969).
203. H. P. Bonnet, J. G. Jones, M. V. Twigg, Inorg. Chim. Acta, 4, 180 (1970).
204. J. G. Jones, M. V. Twigg, Там же, 10, 103 (1974).
205. J. G. Jones, M. V. Twigg, Там же, 12, 115 (1975).
206. D. A. Schweigart, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1476.
207. А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Ключев, А. А. Соловьев, Ж. неорг. химии, 18, 965 (1973).
208. R. F. Pasternak, M. A. Cobb, N. Sutin, Inorg. Chem., 14, 866 (1975).
209. R. F. Pasternak, G. R. Parr, Там же, 15, 3087 (1976).
210. L. J. Boucher, Coord. Chem. Rev., 7, 289 (1972).
211. S. J. Cole, G. C. Curthoys, E. A. Magnusson, J. Am. Chem. Soc., 93, 2153 (1971).
212. A. C. I. Anusiem, R. Lumry, Там же, 95, 904 (1973).
213. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, Изд. АН СССР, М., 1959.
214. H. E. Bent, C. L. French, J. Am. Chem. Soc., 63, 568 (1941).
215. О. И. Койфман, Т. А. Королева, Б. Д. Березин, Коорд. химия, 3, 1811 (1977).
216. О. И. Койфман, Т. А. Королева, Б. Д. Березин, Там же, 4, 1339 (1978).
217. C. H. Kirksey, P. Hambright, Inorg. Chem., 1970, 958.
218. S. J. Cole, G. C. Curthous, E. A. Magnusson, J. N. Phillips, Inorg. Chem., 11, 1024 (1972).
219. О. И. Койфман, Б. Д. Березин, Проблемы сольватации и комплексообразования (Межвузовский сб.), Иваново, 1978, стр. 124.
220. C. H. Kirksey, P. Hambright, C. B. Storm, Inorg. Chem., 8, 2141 (1969).
221. G. C. Vogel, L. A. Searby, Там же, 12, 936 (1973).
222. F. A. Walker, E. Hui, J. M. Walker, J. Am. Chem. Soc., 97, 2390 (1975).
223. P. Hambright, Chem. Commun., 1967, 470.
224. J. Bernal, P. M. Rieger, Inorg. Chem., 2, 256 (1963).
225. D. Kivelson, S. K. Lee, J. Chem. Phys., 41, 1896 (1964).
226. N. J. Rose, R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 81, 6138 (1959).
227. J. G. Erdman, V. G. Ramsey, N. W. Kalenda, W. R. Hanson, Там же, 78, 5844 (1956).
228. E. Higginbotham, P. Hambright, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 747 (1972).
229. J. H. Fendler, F. Nome, H. C. Van Woert, J. Am. Chem. Soc., 96, 6745 (1974).
230. О. И. Койфман, Т. А. Королева, Б. Д. Березин, Труды ИХТИ, 20, 78 (1976).
231. С. Ф. Гинзбург, Л. П. Бривина, Г. В. Пономарев, В. В. Храпов, Коорд. химия, 3, 1779 (1977).
232. J. Schak, W. M. Clark, J. Biol. Chem., 171, 143 (1947).
233. R. W. Cowgill, W. M. Clark, Там же, 193, 33 (1952).
234. K. M. Kadish, L. A. Bottomley, J. Am. Chem. Soc., 99, 2380 (1977).

-
235. *H. Goff, L. O. Morgan*, *Inorg. Chem.*, **15**, 2069 (1976).
236. *E. Margoliash, A. Schejter*, *Adv. Protein Chem.*, **21**, 113 (1966).
237. *T. A. Moore, C. Greenwood*, *Biochem. J.*, **149**, 169 (1975).
238. *D. G. Davis, L. M. Bynum*, *Bioelectrochem. Bioenergetic.*, **2**, 184, (1975).
239. *G. L. Kedderis, F. X. McConville, J. M. Duclos, J.*, *Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1885 (1976).
240. *W. P. Hambright, A. N. Thorpe, C. C. Alexander, J.*, *Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3139 (1968).
241. *B. D. McLees, W. S. Caughey*, *Biochemistry*, **7**, 642 (1968).
242. *N. Aselford, D. P. Mellor*, *Austral. J. Sci. Res.*, **5A**, 784 (1952).
243. *J. H. Wang, A. Nakahara, E. B. Fleischer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1109 (1958).
244. *S. Sullivan, P. Hambright, B. J. Evans, A. Thorpe, I. Weaver*, *Arch. Biochem. Biophys.*, **137**, 51 (1970).
245. *R. W. Wade, R. Havlin, C. E. Castro*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7530 (1969).

Ивановский технологический
институт