

УДК 547.751; 547.944/945

СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОКТАДЕГИДРОКОРРИНОВ И КОРРОЛОВ

Т. А. Мелентьева

В обзоре обобщены химические свойства корролов, их металлокомплексов и металлокомплексов октадегидрокорринов. Рассмотрены реакции металлокомплексов октадегидрокорринов с электрофильными и нуклеофильными реагентами, взаимные превращения коррииноидных соединений друг в друга, реакции, протекающие по β,β -двойным связям, кислотно-основные свойства и редокс-реакции коррииноидных соединений. Обсуждены вопросы структуры корролов, их металлокомплексов и металлокомплексов октадегидрокорринов.

Библиография — 87 ссылок.

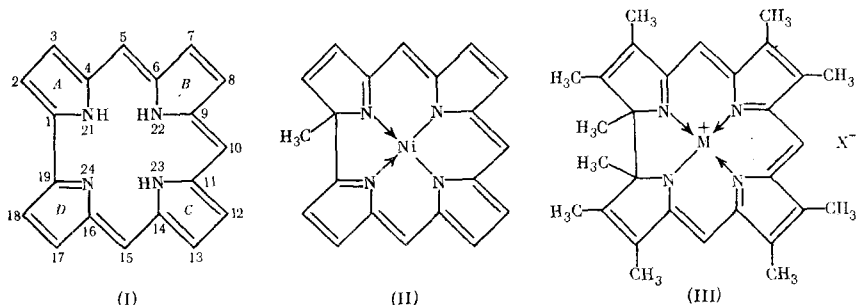
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1136
II. Структура и физические свойства коррииноидов и их металлокомплексов	1137
III. Кислотно-основные свойства коррииноидов и их металлокомплексов	1139
IV. Реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами	1144
V. Алкилирование коррииноидов и их металлокомплексов	1151
VI. Реакции, протекающие по β,β -двойным связям	1154
VII. Перегруппировки коррииноидов и их металлокомплексов	1160
VIII. Изменение степени окисления и координационного состояния металлов в металлокомплексах корролов и октадегидрокорринов	1166
IX. Превращения заместителей коррииноидных макроциклов	1170

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес вызывают соединения, содержащие макроциклические тетрапиррольные системы, играющие важную роль в биологических процессах. К подобным соединениям относятся металлокомплексы порфиринов и корринов, которые лежат в основе многих природных веществ, участвующих в биокаталитических процессах, например гемин, хлорофилл, витамин B_{12} , цитохром c , а также металлокомплексы октадегидрокорринов.

Корролы (I), Ni-комплексы 1-метилоктадегидрокорринов (II) и металлокомплексы 1,19-дизамещенных октадегидрокорринов (III) имеют пространственную структуру корринов, а степень ненасыщенности — порфиринов, поэтому изучение их химических и физико-химических свойств является существенным вкладом в развитие химии тетрапиррольных макроциклов.



В литературе отсутствуют обзоры, посвященные непосредственно химическим и физико-химическим свойствам октадегидрокорринов и корролов, некоторые вопросы рассмотрены в обзоре [1] и в монографии, посвященной порфиринам [2]. В настоящем обзоре рассмотрены имею-

щиеся в литературе данные о химических и физико-химических свойствах корролов, их металлокомплексов и металлокомплексов октагидрокорринов.

II. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРРИНОИДОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

1. Корролы

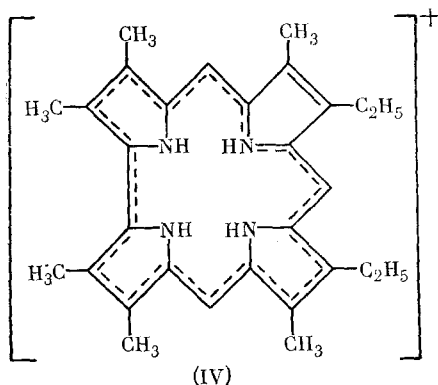
Корролы — кристаллические вещества красного цвета. Они содержат ароматическую 18 π -электронную циклическую систему, на что указывает интенсивная полоса Соре (~ 400 нм) в их спектрах поглощения, которые, кроме того, содержат полосы в областях 540, 550 и 600 нм [3]. Масс-спектр гексаметилдиэтилкоррола очень близок спектру порфирина и отражает ароматичность и стабильность коррола [4]. На ароматичность корролов указывают и их ПМР спектры, в которых сигналы мезо-протонов находятся при 8,8—9,4 м.д., а имино-протонов — при $\sim -3,5$ м.д.

Квантовохимический расчет распределения π -электронной плотности методом Паризера — Парра — Попла (ППП) с параметрами Нишимото и Форстера показал, что наибольшая плотность заряда находится на атомах N, а π -электронная плотность на атомах C повышена в положениях 2,3,10 [5].

Определена кристаллическая и молекулярная структура коррола (I) [6], его гидробромида (IV) [7], Cu-комплекса N-метилкоррола (Va) [8], Ni-комплекса N-этилкоррола (Vб) [9], Co(III)-комплекса трифенилфосфин-коррола (VI) [10] и Rh-комплексов N-метилкорролов (VII) и (VIII) [11].

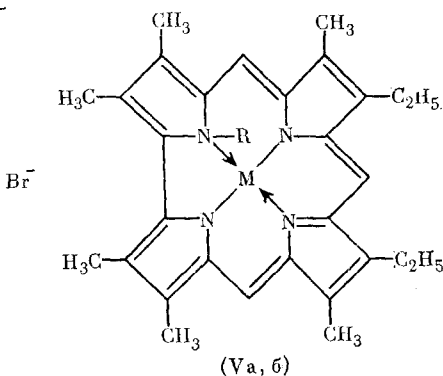
8,12-Диэтил-2,3,7,13,17,18-гексаметилкоррол (I) не является точно планарным [6]. Каждое из четырех пиррольных колец планарно, кольца A, B и C отличаются друг от друга в ориентации лишь на $1-3^\circ$, а кольцо D наклонено к плоскости других колец на $8-10^\circ$. Расстояния между N-атомами (2,89—2,53 Å) короче, чем эти расстояния в порфирине (2,90 Å), однако, длина трех из них (2,89—2,66 Å) соответствует отсутствию напряжения. Расстояние N (21) — N (24) равно 2,53 Å, и стерические затруднения между этими атомами сказываются на геометрии колец A и D, у которых α, β -связи длиннее, чем β, β -связи. Три внутренние атома H лежат вне плоскости макроцикла и статистически распределены между четырьмя N-атомами [6]. Однако квантовохимический расчет методом PPP длин связей и общей π -электронной энергии коррола для различных расположений внутренних H-атомов указывает, что более вероятным является фиксирование этих атомов в положениях 21, 23 и 24 [12]. Молекула коррола асимметрична и имеет две (+) и (—) формы в кристалле, где молекулы расположены как «параллельные блоки» [6].

Атом брома гидробромида коррола (IV) [7] расположен над центром ядра коррола в вершине пирамиды высотой 2,58 Å с искаженным квадратным основанием из четырех атомов N. Три атома H участвуют



а) R = CH₃, M = Cu

б) R = C₂H₅, M = Ni



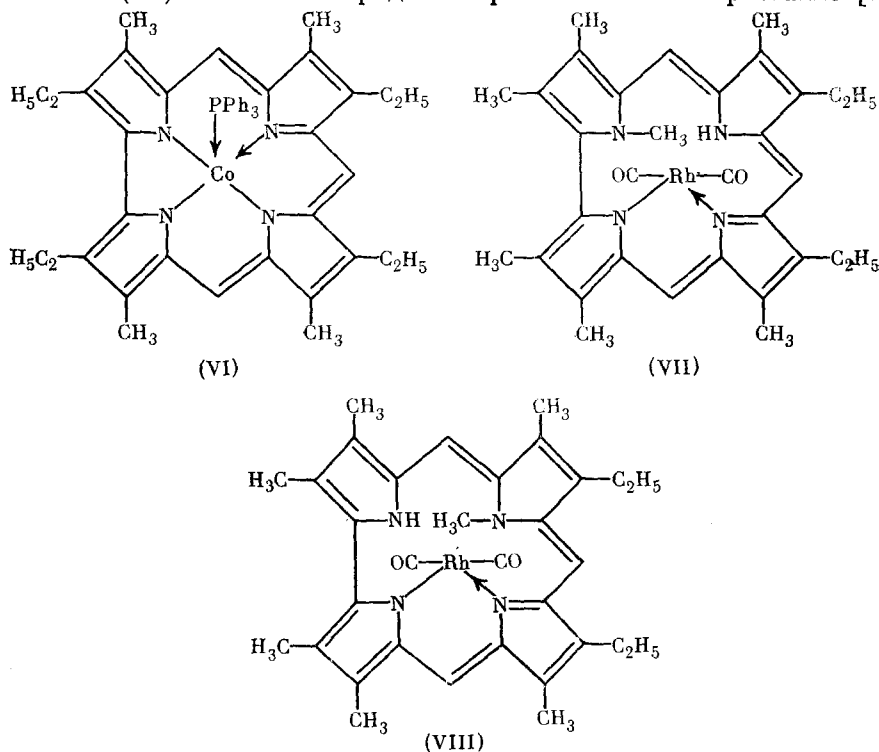
в образовании водородных связей между атомами N и Br. Эти связи нелинейны и могут изгибаться. Две из них, включающие N (21) и N (23), сильные, связь с N (22) слабая, а связь N (24)—H направлена в противоположную сторону от Br-атома. Система коррола не имеет планарной конформации.

Кольца B и D планарны, а A и C образуют двугранный угол в $1-5^\circ$ по линии, проходящей через два α -углеродные атома. Атомы N колец A и C наклонены к атому Br, а атом N кольца D от атома Br. Это результат двух противоположных эффектов — противоположных зарядов атомов Br и N и переполнения центральной части молекулы атомами N и H. Кольца A и D отклоняются в противоположные стороны, поворачиваясь вокруг связи C (1)—C (19) [7].

В Cu-комплексе N (21)-метилкоррола (Va) N-алкилированное кольцо A составляет с плоскостью молекулы угол 23° , само кольцо изогнуто по линии α -атомов на 10° , β , β -связи этого кольца длиннее, чем α , β -связи, N—CH₃-связь длиннее, чем обычно и равна 1,54 Å [8].

В Ni-комплексе N (21)-этилкоррола (Vb) кольцо A также заметно выступает из плоскости молекулы, а атом N, несущий C₂H₅-группу, в значительной степени имеет sp^3 -гибридизацию [9].

Комплекс трифенилфосфинкоррола с Co(III) (VI) является формально пятикоординационным квадратно-пирамидальным комплексом [10]. Коррольный лиганд приближенно планарен, N-атомы выступают над плоскостью молекулы на $\sim 0,1$ Å, атом-Co — на 0,38 Å. Среднее расстояние Co—N (1,87 Å) аналогично расстоянию в Co-комплексах корринов и несколько меньше, чем в порфиринах (1,98 Å). Молекулы комплекса (VI) имеют беспорядочное расположение в кристалле [10].



Примером непланарного комплекса являются Rh-комплексы коррола (VII) и (VIII) [11], в которых N—CH₃-группы и бис (дикарбонил-родий)-частицы имеют транс-расположение. Пиррольные кольца приближенно планарны. Кольца, связанные с родием, наклонены к нему, а другие два кольца смещены в противоположную сторону. Средняя длина связи Rh—N равна 2,059 Å, она меньше подобной связи в порфиринах (2,084 Å).

Расстояние Rh...N для N-метирированного кольца на $\sim 0,2$ Å больше.

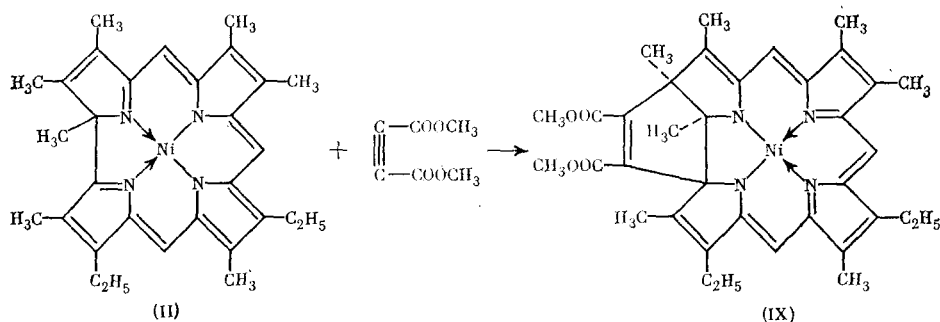
Атомы N, несущие CH_3 -заместители, имеют sp^3 -гибридизацию, аналогично N-алкилированным Cu- [8] и Ni-комплексам [9].

2. Металлокомплексы 1,19-дизамещенных октадегидрокоринов

Металлокомплексы 1,19-дизамещенных октадегидрокоринов (III) являются кристаллическими высокоплавкими веществами фиолетового или темновинного цвета. Это соли, которые имеют тетрагонально-пирамидальную структуру, где тетрадентатная гетероциклическая система октадегидрокоририна является экваториальным лигандом, а аксиальный лиганд — анион находится в вершине пирамиды. Комплексы с Co(II) октадегидрокоринов являются низкоспиновыми комплексами с неспаренным электроном на d_{z^2} орбитали атома Co, ориентированной перпендикулярно к плоскости макроцикла [13, 14]. Электронные спектры металлокомплексов октадегидрокоринов содержат три основные полосы поглощения в области 280—300, 350—365 и 500—580 нм и не имеют полосы Соре. Из спектров ПМР можно заключить, что металлокомплексы октадегидрокоринов занимают промежуточное положение между ароматическими металлокомплексами порфиринов и неароматическими корринами. Сигнал *мезо*-протонов Ni-комплексов 1,19-диметил-октаалкилоктадегидрокоринов находится при $\sim 7,5$ м.д. [15], в то время как сигналы *мезо*-протонов Ni-комплексов порфиринов находятся при ~ 11 м.д. [16], а Ni-комплексов корринов при 5,9—6,4 м.д. [17].

3. Никелевые комплексы 1-алкилоктадегидрокоринов

1-Алкилоктадегидрокорины (II) являются нейтральными металлокомплексами. Известны только Ni(II)-комплексы 1-алкилоктадегидрокоринов. Сигналы *мезо*-протонов этих комплексов находятся при 6,0—7,0 м.д. [18]. 1-Алкилоктадегидрокорины проявляют свойства непредельных соединений; они вступают в реакцию Дильса — Альдера с ацетилендиметилкарбоксилатом, давая аддукт (IX) [2]:



III. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОРРИНОИДОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Тетрапиррольные макроциклы всех видов вступают в реакции как с кислотами, так и с основаниями.

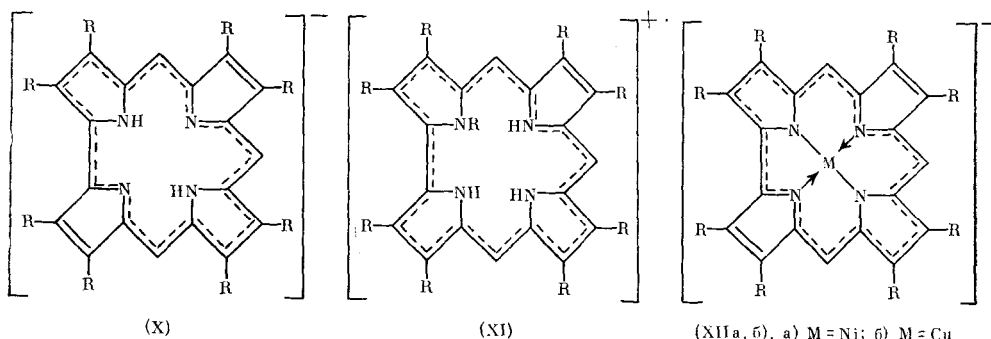
1. Кисотно-основные свойства корролов и их металлокомплексов

Корролы при действии разбавленной щелочи превращаются в устойчивые ароматические анионы (X) [3, 19, 20]. Повышенная кислотность коррола возможно объясняется наличием стерических затруднений между иминными атомами N.

Корролы легко подвергаются монопротонированию [3, 19, 20] при обработке разбавленным раствором HBr, в ацетоне, образующиеся при этом кристаллические монобромиды представляют собой ароматические амбидентные катионы (IV), заряд которых делокализован по мак-

роциклу [19]. При действии концентрированной H_2SO_4 , CF_3COOH [3] или FSO_3H [19, 21] кислот коррол переходит в неароматический дикатион, при подщелачивании которого снова образуется непротонированный коррол [19]. Способность коррола как отдавать, так и присоединять протон указывает на делокализацию свободной пары электронов по всем четырем атомам азота.

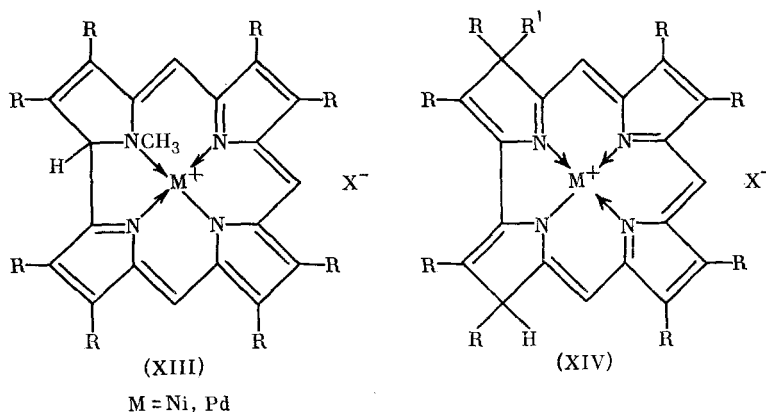
N-Алкилкорролы являются более основными веществами, чем исходные корролы. Протонирование N(21)- и N(22)-метилкорролов происходит уже при растворении их в CH_3COOH , при этом образуются ароматические монокатионы (XI) [22]. В растворе H_2SO_4 в CH_3COOH (1 моль/л) N-метилкорролы превращаются в дикатионы, в спектрах которых имеется полоса Соре, что исключает разрыв сопряжения в хромофоре, однако место присоединения второго протона установить не удалось. При



увеличении концентрации H_2SO_4 происходит присоединение третьего протона к N-метилкорролу, по-видимому, по C(5) [22]. Это же вещество образуется при растворении N-алкилкорролов в CF_3COOH [19].

Комплексы корролов с Ni и Cu относительно устойчивы [3]. При обработке щелочами они переходят в устойчивые ароматические амбидентные анионы (XII а, б), электронные спектры которых содержат полосу Core [20, 23—25].

Комплексы NiN-метилкорролов при растворении в CF_3COOH протонируются в ангулярное положение с образованием неароматического соединения (XIII), электронный спектр которого близок спектру Ni-комплекса 1-метилоктагидроккоррина [9, 26]. Аналогично протекает протонирование Pd-комплексов N (21)-алкилкорролов [27].



В случае Ni- и Pd-комплексов 3,3-диалкилкорролов, ангулярное протонирование, которое вызывает разрыв цепи сопряжения, менее выгодно, чем N-протонирование [26—29] и при растворении Ni-комплексов 3,3-диалкилкорролов в CF_3COOH протон присоединяется в положение 17 с образованием комплекса (XIV) [26, 29]. Аналогично протекает протонирование Pd-комплексов 3,3-диалкилкорролов [27, 28].

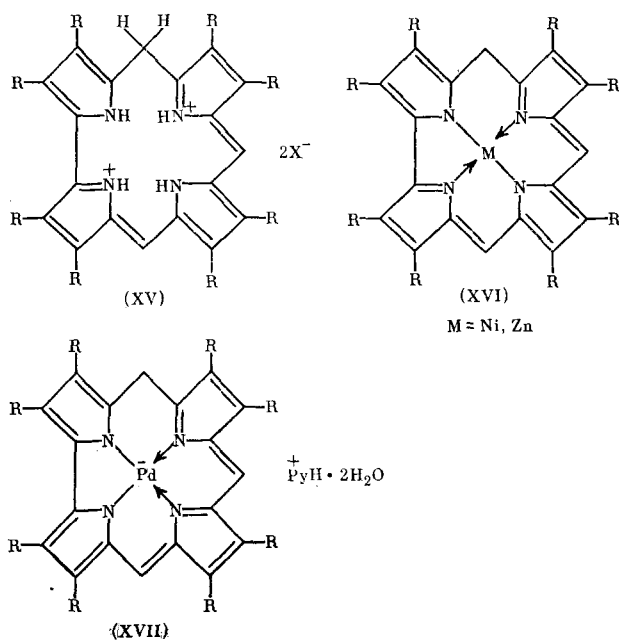
Пиридиниевая соль Pd-комплекса коррола в CF_3COOH претерпевает дипротонирование, которое протекает в положения 3,17, в результате чего образуется комплекс (XIV), где $\text{R}'=\text{H}$ [27].

Обработка раствора квадратно-планарного Co(III)-коррола или какого-нибудь пентакоординационного производного HBr в ацетоне приводит к образованию зеленого кристаллического парамагнитного гидробромида, в котором положение протонирования не установлено [30]. При прибавлении HClO_4 к раствору Co-коррола в ТГФ образуется монопротонированный Co-коррол-анион, электронный спектр которого похож на спектр Ni-коррола [13]. Протонирование Co-коррола обратимо, и при прибавлении пиридина образуется непротонированный пиридин-Co(III)-коррол [30].

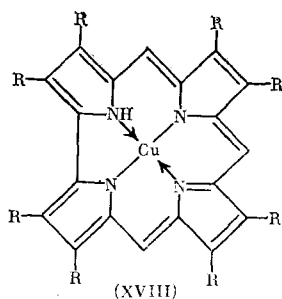
2. Взаимодействие королюв с металлами

Свободные основания королюв легко вступают в реакции с катионами металлов, образуя металлокомплексы. Коррол является тетрадентатным лигандом, где три из четырех атомов N несут заменяемые атомы H. При образовании металлокомплексов королюв происходит замещение на металл всех трех, двух или одного атома H в зависимости от металла.

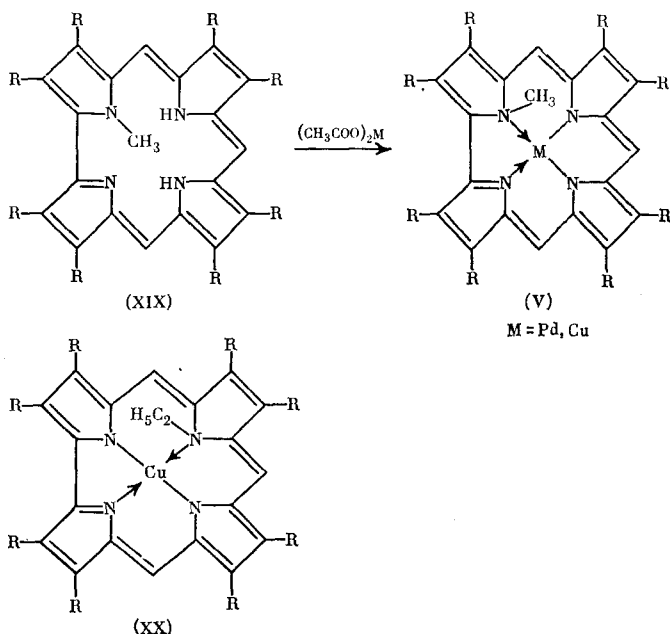
При обработке корола (I) растворами солей Ni, Cu, Zn, Pd [3, 27] в присутствии оснований происходит замещение на металл только двух атомов H и образование металлокомплексов королюв, в основе которых лежит неароматическое основание, соответствующее дикатиону (XV) [3, 9, 26, 27], при этом третий атом H переходит к одному из атомов C макроцикла, вызывая нарушение ароматической системы сопряжения корола [21]. Местонахождение его при C (10) [27, 31], либо при C (5) [21] окончательно не установлено. Более вероятной кажется структура (XVI). Комплекс с Pd выделен в виде дигидрата пиридиниевой соли (XVII), которая образуется при обработке корола $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$ в пиридине [27].



Видимые спектры комплексов Cu отличаются от спектров Ni и Pd-комплексов и аналогичны спектрам Cu-комплексов N (21)-метилкорролов, в то же время они указывают на сохранение сопряженной системы макроцикла, поэтому для Cu-комплексов королюв была предложена структура (XVIII), где «экстра»-водород локализован у атома N (21) [21].

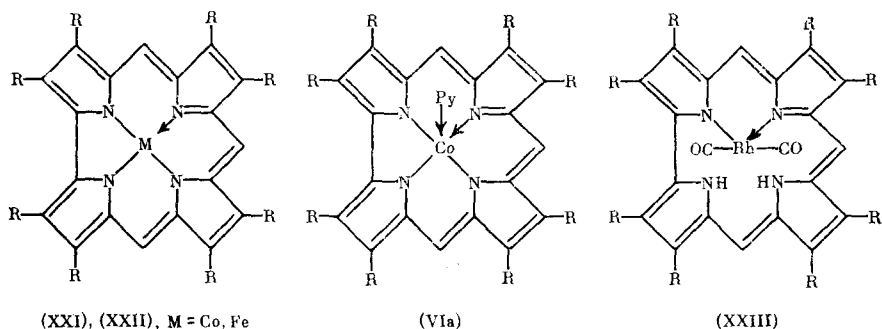


N-Алкилкорролы легко вступают в реакции с солями металлов. При действии $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$ или $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ на N (21)-метилкоррол (XIX) были получены Pd- и Cu-комплексы N (21)-метилкоррола (V) [21, 27, 28]. Аналогично был получен Cu-комплекс N (22)-этилкоррола (XX) при реакции $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ с N (22)-этилкорролом [21, 27, 28].



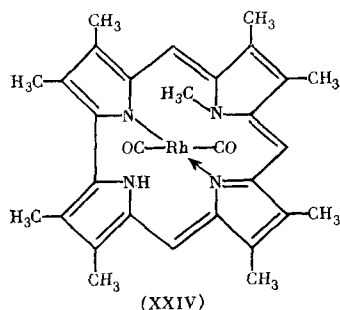
Реакция солей Zn с N-алкилкорролами приводит к образованию нестойких продуктов [28], а соли Ni не вступают в реакции с N-алкилкорролами [9, 28]. Исключение представляет взаимодействие N (21)-алкилкорролов (XIX) с перхлоратом гексаметилцианида никеля, приводящее к образованию соответствующих Ni-комплексов (V) M-Ni [9]. Металлокомплексы N-алкилкорролов являются ароматическими соединениями: сигналы их *мезо*-протонов в спектрах ПМР находятся при 9,0—9,3 м.д. [9, 27].

При попытке введения двухвалентного Co в N (21)-метилкоррол (XIX) происходит диссоциация алкильной группы, замена всех трех иминных протонов на металл и образование Co(III)-комплекса N-незамещенного коррола (XXI) [21, 30]. Комплексы (XXI) представляют собой квадратно-планарные парамагнитные соединения. При обработке коррола $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ в присутствии пиридина образуются пурпурные призмы пятикоординационного пиридинового Co(III)-комплекса коррола (VIa) [30], который легко отщепляет пиридин при действии горячего CH_3OH [3] и превращается в планарный четырехкоординационный комплекс (XXI) [30]. Пятикоординационные комплексы (VI) образуются также в присутствии $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ и $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$ [30].

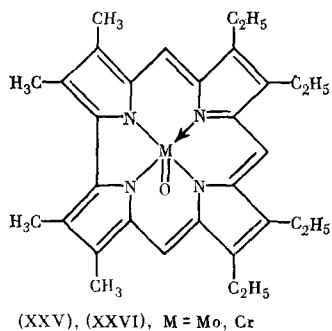


Кристаллический парамагнитный Fe(III)-комплекс коррола (XXII) синтезирован при действии FeCl_3 на анион коррола (X) [30].

Совсем недавно получены родиевые комплексы корролов [11, 32, 33]. Взаимодействие коррола с $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ приводит к образованию моно-родиевого комплекса коррола (XXIII). Реакция N (21)-метилкоррола (XIX) с $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ в хлороформе, содержащем CH_3COONa , приводит к образованию комплекса (VII) [11]. N (22)-Метилкоррол с избытком $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ при комнатной температуре дает смесь комплексов (VIII) и (XXIV), причем при стоянии комплекс (VIII) переходит в ком-



плекс (XXIV). Комплексы коррола с Mo и Cr были синтезированы после открытия сверхпроводимых материалов [34] при попытке получить электрический проводник в виде расположенных друг над другом металлокомплексов, имеющих связь металл — металл. При взаимодействии коррола с MoCl_5 или с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ при $170-180^\circ$ в атмосфере N_2 получен комплекс (XXV), который является мономерным пятикоординационным оксомолибденовым комплексом с аксиальным расположением атома O [35]. Симметрия комплекса близка к тетрагональной пирамиде. В электронном спектре имеется полоса Core. ЭПР спектры указывают на наличие π -связывающего взаимодействия между атомами Mo и O. Имеется значительный вклад π -взаимодействия в плоскости макроцикла между атомом Mo и донорными атомами N; координационные связи обладают высокой степенью ковалентности [34].

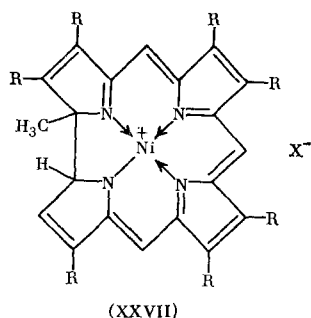


Оксохромовый комплекс (XXVI) синтезирован при обработке коррола CrCl_2 в ДМФА в присутствии CH_3COONa [36]. Это соединение яв-

ляется N_4O -пятикоординационным комплексом с симметрией близкой к тетрагональной пирамиде [37]. Неспаренный электрон находится на $3d_{xy}$ -орбитали S_g , имеется сильное взаимодействие между этой орбиталью и σ - и/или π -орбиталями макроцикла [36].

3. Протонирование металлокомплексов октадегидрокорринов

Комплексы 1-метилоктадегидрокорринов с Ni (II) являются хорошими донорами электронов, и при обработке сильными кислотами ($HClO_4$, CF_3COOH , FSO_3H) происходит их протонирование в положение 19 и образование солей Ni-комплексов 1-метилоктадегидрокорринов (XXVII) [18, 21, 38—41], соответствующий перхлорат выделен в кристаллической форме [39]. Протонирование 1-метилоктадегидрокорринов обратимо, и при подщелачивании растворов солей (XXVII) образуются исходные комплексы 1-метилоктадегидрокорринов.



Металлокомплексы 1,19-диметилоктадегидрокорринов способны протонироваться в сильноокислой среде [42]. При растворении Ni- и Co-комплексов октадегидрокорринов в концентрированной H_2SO_4 , по-видимому, происходит присоединение протона по N (21) или N (24) с образованием внутримолекулярной водородной связи. Кроме того, вероятно, протонированная форма является катион-радикалом, на что указывает интенсивное поглощение при 690 нм, характерное для свободных радикалов Ni-комплексов цианооктадегидрокорринов [43]. Протонирование металлокомплексов октадегидрокорринов является обратимым и при разбавлении сернокислых растворов водой снова образуются исходные комплексы [42].

4. Дейтерообмен

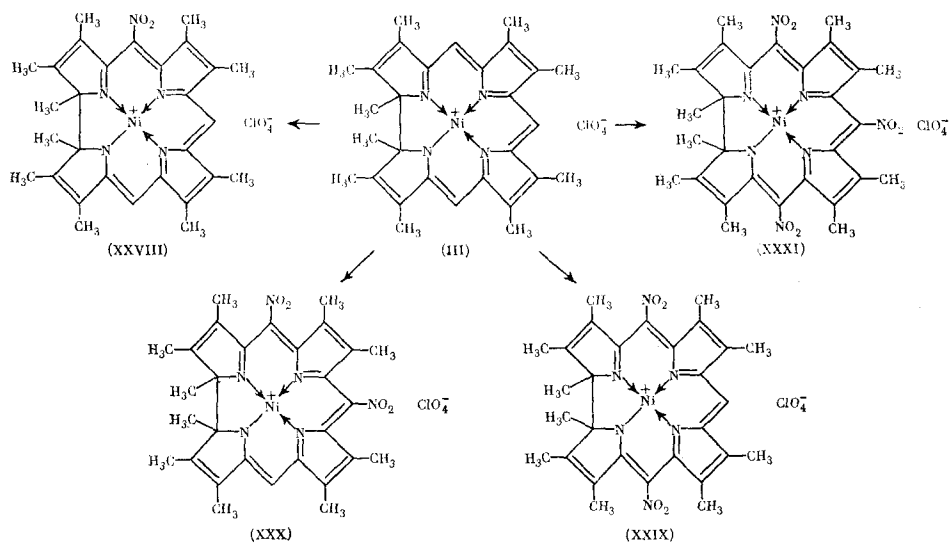
Корриноидные системы всех видов способны к дейтерообмену. Корролы быстро обменивают все три *мезо*-атома водорода на дейтерий в CD_3COOD [3]. Обмен всех *мезо*-H-атомов 2,7,13,18-тетраметил-8,12-диэтил-3,17-диэтоксикарбонилкоррола в смеси CF_3COOD и $CDCl_3$ при комнатной температуре происходит менее, чем за 10 мин. [19, 44, 45]. У Ni-комплекса 1-метилоктаалкилоктадегидрокоррина в CF_3COOD при 35° период полуобмена протона в положении 10 равен 15 мин., а в 5 и 15—11 мин [40]. При наличии свободных β -положений в октадегидрокорриновом макроцикле происходит дейтерообмен β -протонов [29]. По-видимому, Ni-комплекс 1,19-диметилгексаалкилоктадегидрокоррина в CF_3COOD наряду с обменом β -H-атомов, претерпевает обмен и *мезо*-H-атомов.

IV. РЕАКЦИИ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ И НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

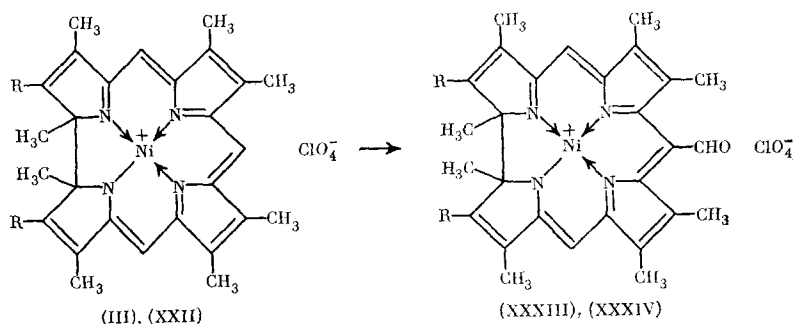
1. Реакции электрофильного замещения

Металлокомплексы октадегидрокорринов имеют в качестве экваториального лиганда тетрапиррольный макроцикл, содержащий протяженную систему сопряженных $C=C/C=N$ -связей. Наличие подобной системы обуславливает способность этих соединений к реакциям с электрофильными реагентами.

Комплексы октадегидрокорринов с Ni легко вступают в реакции нитрования. При действии дымящей HNO_3 и мочевины при 0° на перхлорат Ni-комплекса декаметилоктадегидрокоррина (III) был получен перхлорат Ni-комплекса 5-нитрооктадегидрокоррина (XXVIII) [46]. 5-Нитропроизводное образуется также при обработке нитрата Ni-комплекса 8,12-диэтил-1,2,3,7,13,17,18,19-октаметилоктадегидрокоррина $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ [43, 47]. Обработка комплекса (III) смесью дымящей HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 (1 : 1) при 0° приводит к образованию смеси перхлоратов Ni-комплексов 5,10- (XXIX) и 5,15-динитропроизводных (XXX). В более жестких условиях в смеси HNO_3 с олеумом (1 : 1) был выделен Ni-комплекс 5,10,15-тринитрооктадегидрокоррина (XXXI) [46].

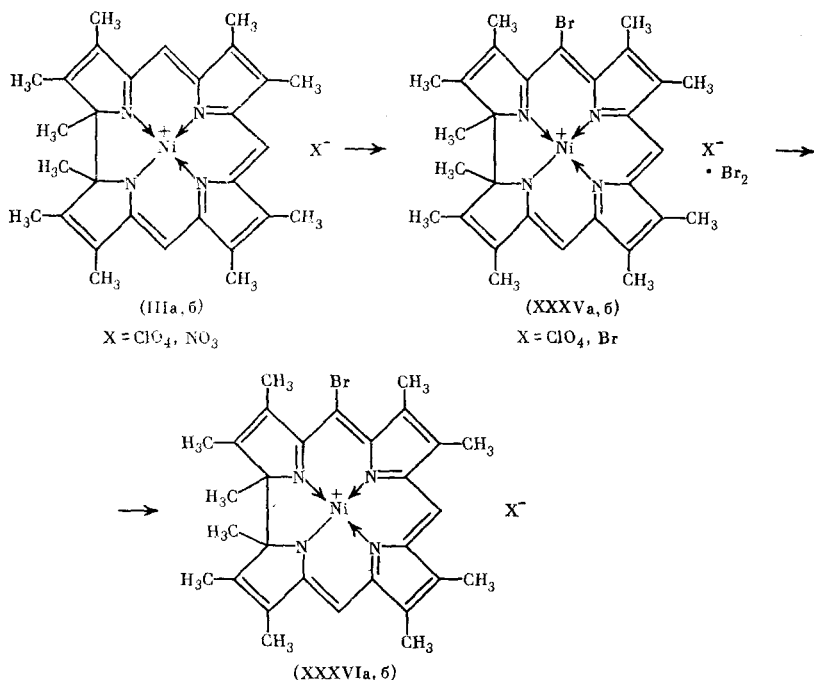


Комплексы октадегидрокорринов с Ni легко вступают в реакцию Вильсмейера, которая протекает гладко с ароматическими соединениями с повышенной активностью по отношению к электрофильному замещению. При действии POCl_3 в ДМФА на перхлораты Ni-комплексов декаметил- (III) и октаметилоктадегидрокоррина (XXXII) в кипящем CHCl_3 образуются Ni-комплексы соответствующих 10-формилоктадегидрокорринов (XXXIII), (XXXIV) [48], формильные группы которых легко дают бисульфитные производные.



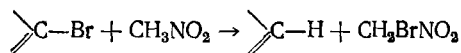
Галогенирование солей Ni-комплексов октадегидрокорринов в зависимости от условий реакции приводит к образованию моно- или дигалогенпроизводных. При обработке перхлората и нитрата Ni-комплекса декаметилоктадегидрокоррина (IIIa, б) Br_2 в CH_3COOH образуется перхлорат и бромид Ni-комплексов 5-бромоктадегидрокоррина (XXXVa, б) [49], т. е. наряду с реакцией замещения, происходит замена NO_3^- -аниона на Br^- -анион. Оба соединения (XXXVa, б) содержат два дополнительных атома Br, которые не являются заместителями макроцикла и легко удаляются при действии кислот или оснований с образо-

ванием комплексов (XXXVIa, б).

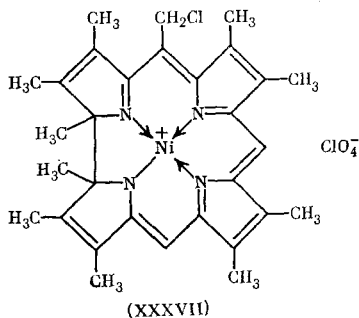


При bromировании Ni-комплексов октадегидрокоринов Br_2 в CHCl_3 [49] или $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ [43] получены Ni-комплексы 5,10-дибромоктадегидрокоринов; при прибавлении гидрохинона выделен 5-бромоктадегидрокоррин. Хлорирование Ni-комплекса декаалкилоктадегидрокоррина хлорсукцинимидом приводит к образованию мезо-дихлорпроизводного [43]. Bromирование Br_2 в CH_3COOH является реакцией электрофильного замещения, а bromирование Br_2 в CHCl_3 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и хлорирование хлорсукцинимидом осуществляется по радикальному механизму, т. е. электрофильное галогенирование приводит к образованию 5-галогенпроизводных, а радикальное — 5,10-дигалогенпроизводным.

Галоген в *мезо*-положении октадегидрокоринов легко замещается на водород в присутствии следов кислоты [43]. Дебромирование Ni-комплекса 5-бромоктадегидрокоририна (XXXV) происходит при растворении его в нитрометане, по-видимому, по следующей реакции [49]:

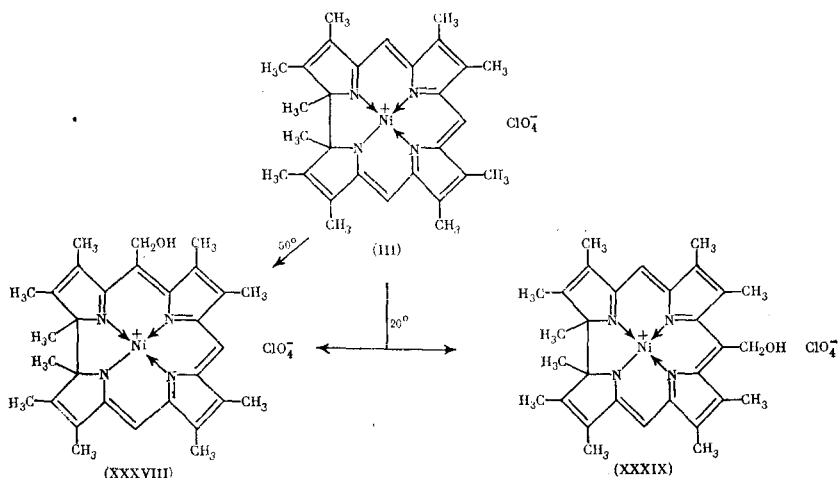


Комплексы октадегидрокорринов с Ni легко вступают в реакцию хлорметилирования, которая заключается в непосредственном замещении водорода на CH_2Cl -группу при действии параформа и концентрированной HCl в ледяной CH_3COOH . В результате хлорметилирования Ni-комплекса декаметилоктадегидрокоррина (III) выделен Ni-комплекс

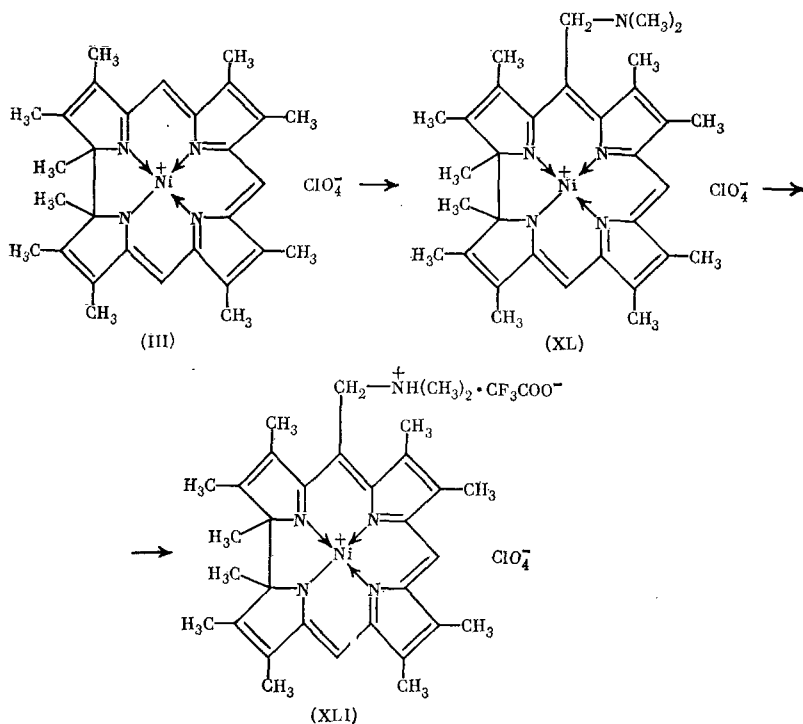


5-хлорметилоктадегидрокоррина (XXXVII), т. е. продукт введения одной CH_2Cl -группы в октадегидрокорриновый макроцикл [50].

При действии параформа в ледяной CH_3COOH на Ni-комплекс декаметилоктадегидрокоррина (III) образуются моно-*мезо*-оксиметильные производные (XXXVIII) и (XXXIX) [50]. Направление реакции зависит от температуры: при 50° образуется 5-оксиметилпроизводное (XXXVIII), а при комнатной температуре два продукта: 5- (XXXVIII) и 10-оксиметилоктадегидрокоррин (XXXIX).



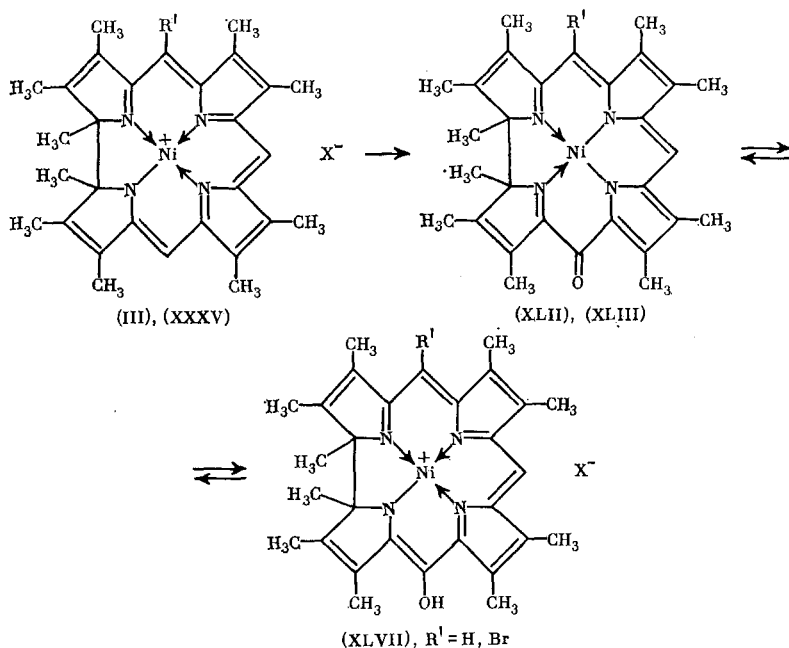
При реакции перхлората Ni-комплекса декаметилоктадегидрокоррина с формалином и $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ в спирте был получен Ni-комплекс 5-диметиламинометилоктадегидрокоррина (XL), который в CF_3COOH протонируется и превращается в перхлорат Ni-комплекса декаметилоктадегидрокоррина (XLI), содержащий заместитель $\text{CH}_2^+\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CF}_3\text{COO}^-$ [51].



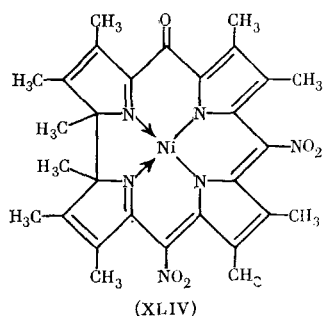
2. Реакции с нуклеофильными реагентами

Положительный заряд в солях металлокомплексов октадегидрокорринов не фиксирован на центральном атоме металла, а делокализован по октадегидрокорриновому макроциклу [21]. Эта делокализация оказывает большое влияние на химическое поведение октадегидрокорринов. В частности, катионная форма Ni-комплексов октадегидрокорринов очень чувствительна к атаке нуклеофильных агентов.

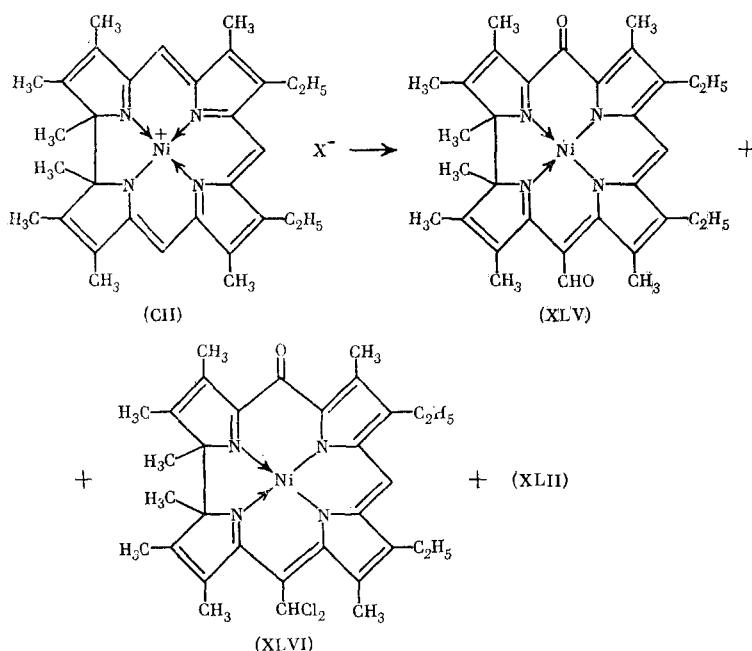
Соли Ni-комплексов октадегидрокорринов на воздухе при действии на них оснований превращаются в нейтральные оксо-комплексы [21, 43, 49, 52]. При обработке Ni-комплекса декаалкилоктадегидрокоррина, например (III), водным раствором NaOH избытком $(C_2H_5)_3N$ или CH_3Li во влажном ТГФ [43] получен Ni-комплекс 5-оксооктадегидрокоррина (XLII).



Реакция Ni-комплекса 5-бромоктадегидрокоррина (XXXV) с 5%-ным NaOH в 30%-ной H_2O_2 приводит к Ni-комплексу 5-бром-15-оксооктадегидрокоррина (XLIII) [49].



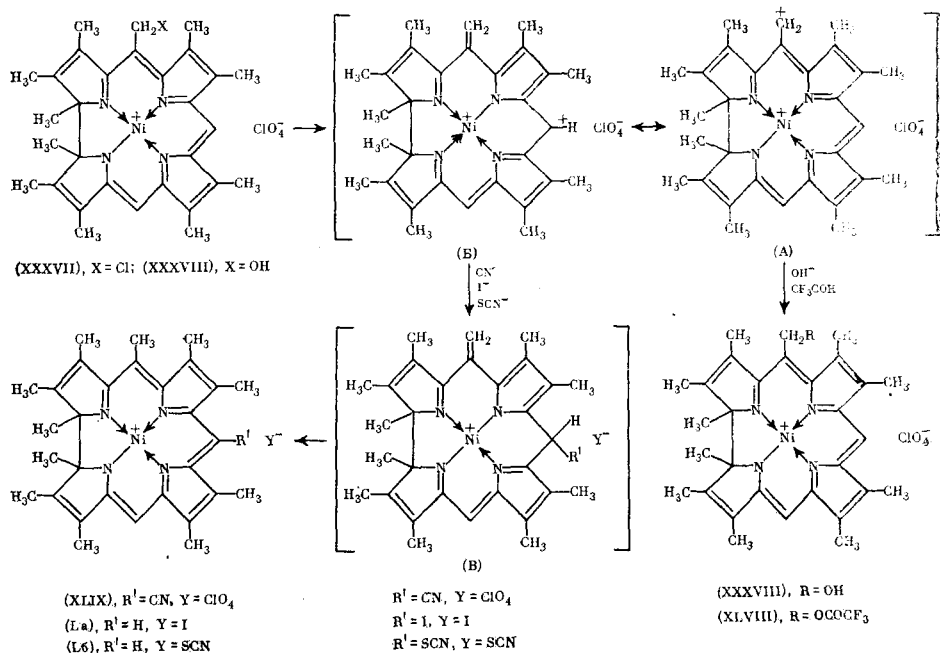
При нитровании Ni-комплекса декаметилоктадегидрокоррина (III) смесью дымящей HNO_3 и ледяной CH_3COOH при 0° получен Ni-комплекс 5-оксо-10,15-динитрооктадегидрокоррина (XLIV) [49], а при прибавлении водного раствора NaOH к хлороформному раствору Ni-комплекса (CII) при комнатной температуре были выделены, наряду с Ni-комплексом 5-оксооктадегидрокоррина (XLII), комплексы 5-оксо-15-формил- (XLV) и 5-оксо-15-дихлорметилоктадегидрокоррина (XLVI) [43].



Превращение солей Ni-комплексов октадегидрокорринов в нейтральные 5-оксопроизводные вероятно происходит следующим образом: вначале происходит присоединение нуклеофильного агента и образование карбаниона, который окисляется кислородом воздуха в нейтральный Ni-комплекс оксооктадегидрокоррина. Присутствие в октадегидрокорриновом макроцикле электроноакцепторных заместителей облегчает эту реакцию. В отличие от Ni-комплексов, Co-комплексы октадегидрокорринов, имеющие электроноакцепторные заместители в макроцикле, при действии оснований легко превращаются в Co(I)-производные. Получен целый ряд оксокомплексов замещенных октадегидрокорринов, содержащих в *мезо*-положениях группы $CHCl_2$, Br, CN, CHO, NO_2 , NH_2 . Нитрогруппы оксокомплексов легко отщепляются в кислой среде [43].

Оксогруппа Ni-комплексов октадегидрокорринов не проявляет некоторые свойства, характерные для этой группы. Так, не удалось перевести Ni-комплексы оксооктадегидрокорринов в енольную форму [40]. Однако при растворении этих соединений в CF_3COOH происходит O-протонирование и образование окси-форм, выделить которые не удалось. Окси-комплекс (XLVII) при подщелачивании переходит в оксоформу [43, 49].

Комплексы октадегидрокорринов с Ni, имеющие в положении 5 группы CH_2OH и CH_2Cl проявляют двойственную реакционную способность при взаимодействии с нуклеофильными реагентами [51, 53]. При кипячении Ni-комплекса 5-хлорметилоктадегидрокоррина (XXXVII) с раствором NaOH в спирте был выделен Ni-комплекс 5-оксиметилоктадегидрокоррина (XXXVIII), а при обработке CF_3COOH —Ni-комплекс 5-трифторацетоксиметилоктадегидрокоррина (XLVIII). Иначе протекают реакции Ni-комплексов 5-хлорметил- (XXXVII) и 5-оксиметилоктадегидрокоррина (XXXVIII) с KCN, KI и KSCN. При действии раствора KCN в водном спирте при комнатной температуре на Ni-комплексы 5-оксиметил- (XXXVIII) и 5-хлорметилоктадегидрокоррина (XXXVII) выделен в обоих случаях Ni-комплекс 10-циан-1,2,3,5,7,8,12,13,17,18,19-ундекаметилоктадегидрокоррина (XLIX), т. е. реакция с CN^- -анионом протекает с переносом реакционного центра. При обработке комплексов (XXXVII), (XXXVIII) KI или KSCN был выделен Ni-комплекс ундекаметилоктадегидрокоррина (L а, б) в виде иодида или роданида, соответственно [53].



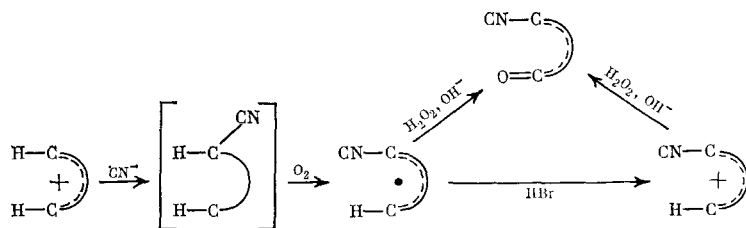
Предложена следующая схема реакции: в результате гетеролиза связи C—X образуется амбидентный катион, устойчивость которого повышена за счет перераспределения электронной плотности в результате делокализации положительного заряда по π -электронной системе макроцикла. Возможны резонансные структуры карбокатиона (А) и (Б). Присоединение нуклеофильного реагента к CH_2^+ -группе приводит к образованию CH_2X -производного, а при атаке по *мезо*-углеродному атому образуется промежуточное соединение (В), которое после миграции протона из *мезо*-положения к метиленовой группе превращается в 5-метил-10-замещенный октадегидрокоррин. *Мезо*-I и SCN-производные легко теряют эти заместители, переходя в ундекаметилоктадегидрокоррин (L, а, б). Природа нуклеофильного реагента определяет направление реакции. Эта зависимость была интерпретирована [51, 53] на основе принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [54, 55]. Реакционный центр CH_2^+ формально соответствует жесткой кислоте, так как имеет меньшую возможность делокализации заряда, находящегося на первичном атоме C, и согласно ЖМКО должен предпочтительно координироваться с жесткими основаниями, т. е. с OH^- и CF_3COO^- , в то время как реакционный центр на *мезо*-атоме C можно рассматривать как мягкую кислоту, которая вступает предпочтительно в реакцию с CN^- и SCN^- .

Катионная форма Ni-комплексов октадегидрокорринов обменивает анионы в ходе реакций перхлоратов Ni-комплексов (XXXVII), (XXXVIII) с KSCN и KI. При растворении комплексов (L, а, б) в CF_3COOH происходит замена I^- и SCN^- на CF_3COO^- анион.

Окисление Ni-комплексов октадегидрокорринов в оксо-комплексы при действии нуклеофильных реагентов иногда сопровождается реакциями нуклеофильного замещения. Известно несколько случаев нуклеофильного замещения и без окисления макроцикла. При действии CH_3Li во влажном ТГФ на Ni-комплексы 5,10-дибром- и 5,10-дихлор-октадегидрокоррина одновременно с образованием оксокомплексов происходит нуклеофильный обмен галогенов на водород, а при действии $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ эти комплексы превращаются в 5,10-диметилоктадегидрокоррины [38].

Взаимодействие Ni-комплексов *мезо*-незамещенных октадегидрокорринов с KCN в CH_3OH быстро приводит к образованию трех продуктов: нейтрального 15-циан-5-оксооктадегидрокоррина и свободных радика-

лов 5-циан- и 5,15-дицианоктадегидрокоририна [56, 57], неспаренный электрон которых делокализован по макроциклу. При обработке радикала 5-цианоктадегидрокоририна HBr был получен бромид Ni -комплекса 5-цианоктадегидрокоририна. Окисление этого комплекса щелочным раствором перекиси водорода привело к образованию Ni -комплекса 5-циан-15-оксооктадегидрокоририна:



Обработка радикала дицианоктадегидрокоририна HClO_4 превращает его в перхлорат Ni -комплекса дицианоктадегидрокоририна. Эта соль легко переходит в радикал при хроматографировании ее на Al_2O_3 . Цианирование и окисление соли Ni -комплекса 5-цианоктадегидрокоририна приводит к образованию радикала дицианоктадегидрокоририна, а затем к соли Ni -комплекса 5,15-дицианоктадегидрокоририна [56, 67].

V. АЛКИЛИРОВАНИЕ КОРРИНОИДОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

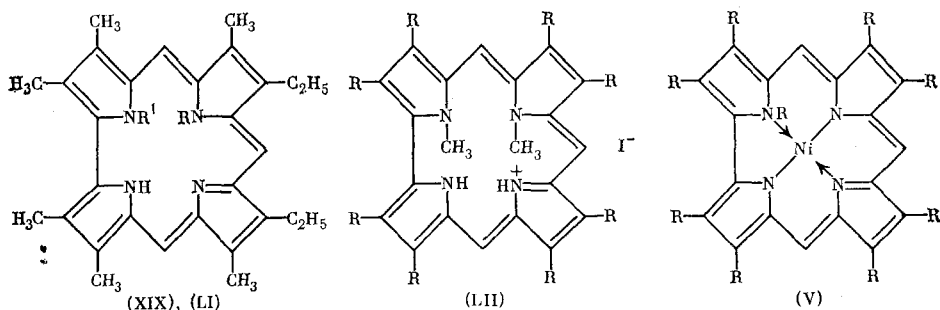
1. Алкилирование корролов и их металлокомплексов

Корриноидные макроциклы всех типов вступают в реакции алкилирования, однако для каждого типа эта реакция протекает различным образом.

Алкилирование корролов и их металлокомплексов протекает по атомам азота. Реакция коррол-анионов, которые образуются в присутствии K_2CO_3 с алкилгалогенидами приводит к образованию разделяемой смеси $\text{N}(21)$ - и $\text{N}(22)$ -алкилкорролов (XIX), (LI), где R или $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ [3, 9, 19, 28]. При этом преимущественно образуются $\text{N}(21)$ -изомеры. В отсутствие оснований алкилирование не имеет места. При метилировании коррола, имеющего в положениях 3 и 17 заместители COOC_2H_5 , дезактивирующее влияние этих групп приводит к преимущественному образованию $\text{N}(22)$ -метилкоррола [45].

$\text{N}(21)$ -Алкилкорролы более устойчивы, чем $\text{N}(22)$ -алкилкорролы. Оба изомера являются ароматическими соединениями и их электронные спектры содержат полосу Core [28]. N -Алкилирование увеличивает основность корролов, причем $\text{N}(21)$ -метилкорролы являются менее основными, чем $\text{N}(22)$ -изомеры: относительная кислотная константа диссоциации монокатионов N^{21} -метил- и $\text{N}(22)$ -метилкоррола равна 0,35 и 1,28, соответственно [22].

Метилирование N -метилкорролов в жестких условиях, например, обработка $\text{N}(21)$ - и $\text{N}(22)$ -метилкорролов CH_3I в запаянных трубках (15 ч, 100°) приводит к образованию $\text{N}(21)$, $\text{N}(22)$ -диметилкоррола (LII), выделенного в виде иодида.

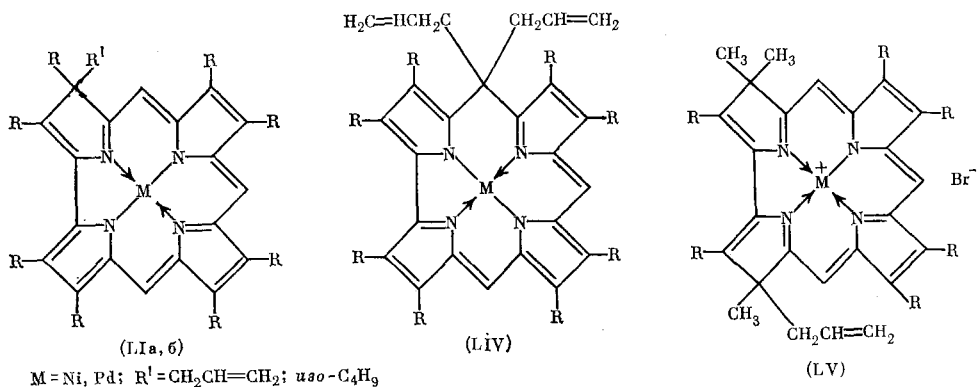


транс-Расположение N -алкильных групп в N,N -диалкилкорролах дока-

зано при изучении оптического вращения его *D*-камфор-10-сульфонатной соли [28]. Свободное основание из соли (LII) получить не удалось. В этих же условиях *N*-незамещенный коррол также превращается в *N,N*-диметилкоррол, причем *N*-моноалкилкоррола выделено не было. Таким образом, скорость введения второй CH_3 -группы больше, чем скорость введения первой, то есть нуклеофильность, как и основность, *N*-корролов выше, чем *N*-незамещенного коррола. *N*(21), *N*(22)-Диметилкорроловая соль (LII) термически нестабильна и при нагревании в кипящем $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2$ превращается в *N*(21)-метилкоррол [19]. Повышенная основность *N,N*-диалкилированных макроциклов является общим свойством корролов и порфиринов [58].

Аналогично алкилированию протекает ацетилирование корролов [19]. При кипячении коррола в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ образуется *N*(21)-ацетилкоррол, электронный спектр которого отличается от спектров *N*(21)-алкилкорролов bathochromным сдвигом полос поглощения. В спектре ИК *N*-ацетилкоррола имеется полоса поглощения при 1709 см^{-1} , положение которой указывает на отсутствие сопряжения CO -группы с хромомфором макроцикла. На колонке с Al_2O_3 или при обработке NaOH *N*-ацетилкоррол превращается в *N*-незамещенный коррол [19].

Ni-Комплексы коррол-анионов также легко вступают в реакции с алкилгалогенидами, в результате чего образуются ароматические, диамагнитные *N*(21)-алкилпроизводные (V), дополнительная алкильная группа которых экранирована (τ 12,6), а молекула не имеет плоскости симметрии [9, 23, 26]. Реакция *Ni*-комплекса коррол-аниона с $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ приводит к образованию смеси комплексов 3-аллил-3-аллил- (LIII) и 5,5-диаллилкоррола (LIV) [9, 23, 26]. Комплекс 3-аллил-3-метилкоррола с *Ni* (LIII), по-видимому, образуется из *N*-аллилпроизводного путем [1,5]- или [3,3]-сигматропной перегруппировки. При алкилировании *Ni*-комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ кроме 3-аллилпроизводного были выделены триаллил- и *мезо*-диаллилкоррол (LV). *мезо*-Производное не является продуктом перегруппировки 3-аллилкоррола, так как последний не перегруппировывается. Реакция *Ni*-комплекса коррола с *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ приводит к образованию 3-*изо*-бутилпроизводного (LIIIb). Вероятно такое направление реакции с $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ и *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ обусловлено стерическими причинами [9].

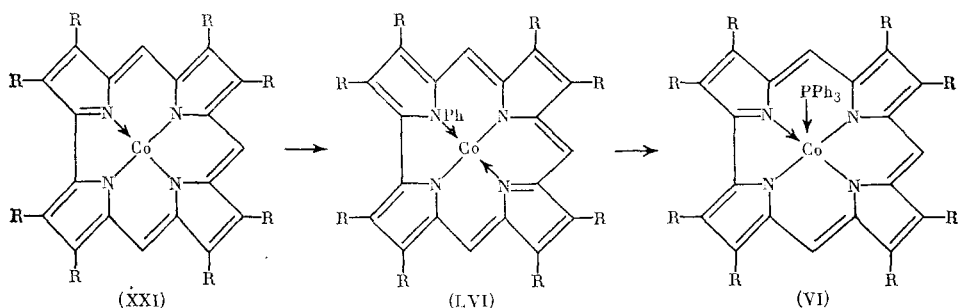


Алкилирование *Ni*-комплекса 3,3-диалкилкоррола (LIII) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ протекает в положение 17 с образованием соли (LV) [9].

Метилирование пиридиниевой соли *Pd*-комплекса коррола (XVII) CH_3I в кипящем ацетоне в присутствии NaOH приводит к образованию *N*(21)-метилкоррола (V), $\text{M}=\text{Pd}$ и 3,3-диметилкоррола (LIII). При алкилировании *Pd*-комплекса 3,3-диалкилкоррола $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ получают *Pd*-комплекс 3,3-диаллил-17-аллил-17-аллилкоррола (LV) [27].

Алкилирование *Cu*-комплексов корролов приводит к образованию *N*(21)-алкилпроизводных [8, 27, 28], которые при нагревании в 1-хлорнафталине отщепляют *N*-алкильную группу [27].

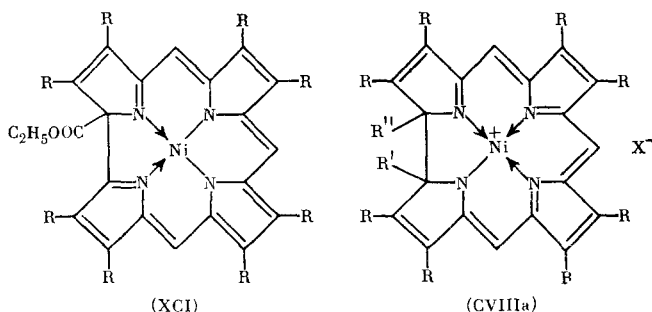
При обработке раствора Co(III) -комплекса коррола (XXI) в ТГФ $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ образуется зеленый кристаллический Co(II) -комплекс N(21) -фенилкоррола (LVI) [30]. Так же было получено N-n -толилпроизводное.



Арилированные Co -корролы парамагнитны и неполярны. Они устойчивы на свету как в твердом состоянии, так и в растворах и не образуют пятикоординатных Co(III) -комплексов корролов при нагревании с пиридином или трифенилфосфином. Арильная группа диссоциирует при 130° и образующийся Co -коррол был выделен в виде трифенилфосфинированного комплекса (VI). Попытки получить N(21) -алкилпроизводные при алкилировании Co(III) -корролов алкилмагниибромидом или алкиллитием оказались безуспешными [30].

2. Алкилирование металлокомплексов октадегидрокоринов

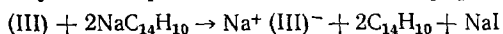
Металлокомплексы октадегидрокоринов также вступают в реакцию алкилирования. Алкилирование Ni -комплексов 1-метилоктадегидрокоринов (II) алкилгалогенидами протекает в положение 19 с образованием солей Ni -комплексов 1,19-диалкилоктадегидрокоринов (III) [18, 21, 38, 40]. Таким путем введены в положение 19 CH_3 -, C_2H_5 -, $n\text{-C}_3\text{H}_7$ -, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ - и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -заместители [18]. Хотя положение 19 не является обычным реакционным центром для электрофильных реакций, замещение в положение 19 у 1-метилоктадегидрокоринов вызывает минимум нарушения сопряжения системы в переходном состоянии. Алкилирование Ni -комплексов 1-этоксикарбонилоктадегидрокоринов (XCI) также протекает в ангулярное положение и приводит к образованию Ni -комплексов 1-этоксикарбонил-19-алкилоктадегидрокоринов (CVIIIa). Так были получены 19-метил-, алкил- и 19-(3,3-диметилаллил) производные [29].



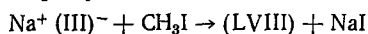
Комплексы 1-метилоктадегидрокоринов с Co не выделены, поэтому алкилирование их почти не изучено. Однако при обработке раствора Co -комплекса 1-метилоктадегидрокоррина CH_3I в атмосфере инертного газа образуется 1,19-производное [2].

Метилирование Ni -комплексов 1,19-диметилоктадегидрокоринов протекает в *мезо*-положение, однако идет в незначительной степени. При метилировании Ni -комплекса 1,19-диметилоктаалкилоктадегидрокоррина CH_3I в присутствии SnCl_4 образуется 5-метилпроизводное с выходом 6% [47].

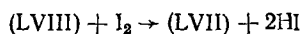
Для введения CH_3 -групп в *мезо*-положение октадегидрокорриинового макроцикла было использовано восстановительное метилирование, в результате которого образуется 10-метилоктадегидрокоррин (LVII) [60]. Восстановительное метилирование солей Ni-комплексов октадегидрокорринов (III) протекает следующим образом. При действии CH_3I в присутствии антрацена натрия в безводном ТГФ в атмосфере инертного газа CH_3 -группа вступает в положение 10 с одновременным раскрытием макроцикла и образованием Ni-комплекса ундекаметилбиладиена (LVIII), при этом анион-радикал антрацена служит переносчиком электронов и участвует в образовании анионной формы (III)⁻:



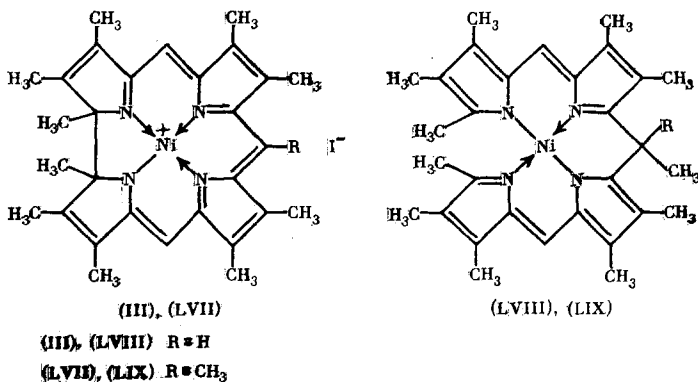
При прибавлении CH_3I образуется комплекс (LVIII).



Окисление комплекса (LVIII) приводит к образованию циклической системы (LVII):



Повторное восстановительное метилирование ундекаметилоктадегидрокоррина (LVII) приводит снова к присоединению CH_3 -группы в положение 10 и раскрытию кольца с образованием комплекса (LIX), который вследствие наличия двух гемияльных CH_3 -групп [15] даже в жестких условиях не циклизуется в Ni-комплекс октадегидрокоррина [60].



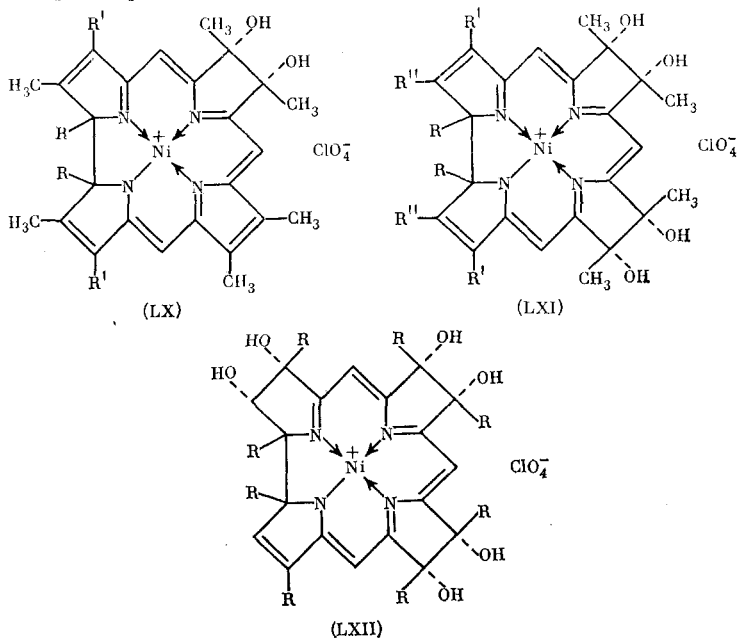
VI. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО β,β -ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ

1. Гидроксирование Ni-комплексов октадегидрокорринов

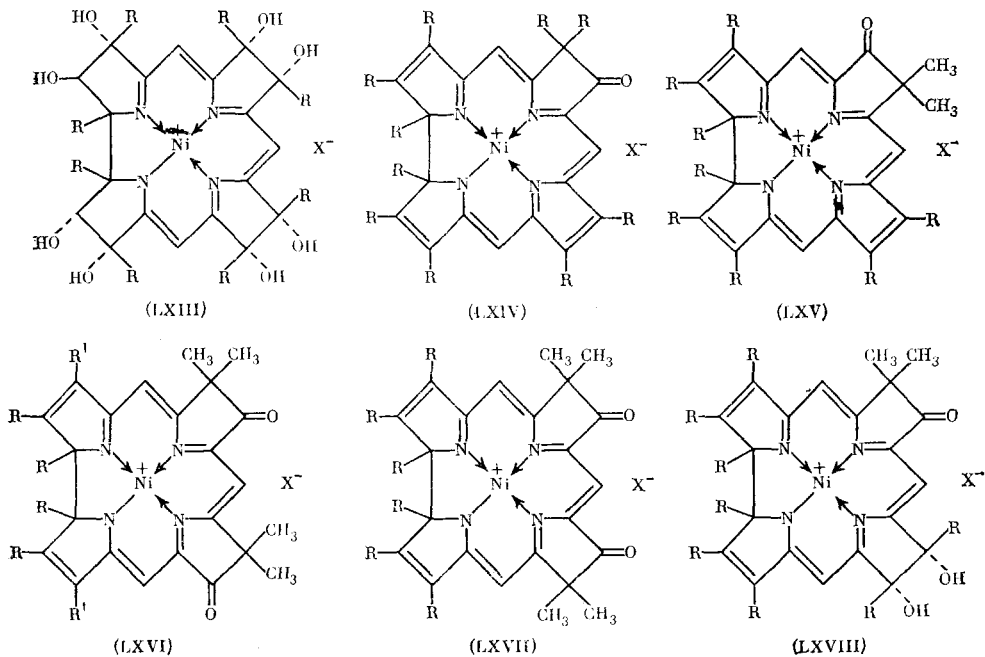
Октадегидрокорриновый макроцикл содержит 10 двойных связей, 6 из которых входят в систему сопряженных связей $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$, образующих хромофор, характерный как для октадегидрокорринов, так и для корринов, а 4 β,β -двойные связи являются перекрестно-сопряженными по отношению к хромофору и характерны только для октадегидрокорринов.

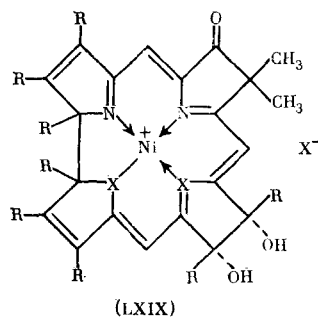
Одной из немногих реакций, протекающих по β,β -двойным связям является гидроксирование металлокомплексов октадегидрокорринов при действии OsO_4 [61—64]. При гидроксировании Ni-комплексов декаметил- и 1,19-диэтоксикарбонилотаметилоктадегидрокорринов [62, 65], а также Ni- и Co-комплексов октадегидрокорринов, содержащих в положениях 3,17 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ -заместители [63] происходит образование смеси соответствующих 7,8-диокси- (LX) и 7,8,12,13-тетраоксипроизводных (LXI), т. е. в первую очередь в реакцию вовлекаются кольца B и C. Состав смеси веществ (LX) и (LXI) зависит от количества OsO_4 [62]. Аналогичным образом протекает реакция OsO_4 с Ni-комплексами октадегидрокорринов, содержащих в кольцах A и D остатки уксусной и пропионовой кислот [64]. При гидроксировании октадегидрокорринов со свободными положениями 2 и 18, кроме 7,8-диолов и 7,8,12,13-тетраолов, были выделены 2,3,7,8,12,13-гексаокси- (LXII) и 2,3,7,8,12,13,17,18-

октаоксикоррин (LXIII) [61, 62, 65]. Вследствие *транс*-расположения 1,19-заместителей и *цис*-гидроксилирования, которое протекает по обе стороны плоскости молекулы октадегидрокоррина, образуется смесь диастереомерных рацематов.



β-Диоксипроизводные корриноидов при действии H_2SO_4 претерпевают пинаколиновую перегруппировку, которая приводит к образованию кетонов, содержащих *гем*-диметильную группировку. Диол (LX) превращается в смесь двух мономеров (LXIV) и (LXV), которую не удалось разделить [64]. При пинаколиновой перегруппировке тетраола (LXI) выделены два дикетона (LXVI) и (LXVII). При кратковременном действии H_2SO_4 на тетрадегидрокоррин, имеющий OH-группы в кольцах A и D, выделен лишь оксикетон (LXVI), $R' = \text{OH}$, в котором сохраняются OH-группы колец A и D [63]. Из трех возможных продуктов перегруппировки каждого тетраола (LXI) удалось выделить только дикетоны (LXVI) и (LXVII) [64].

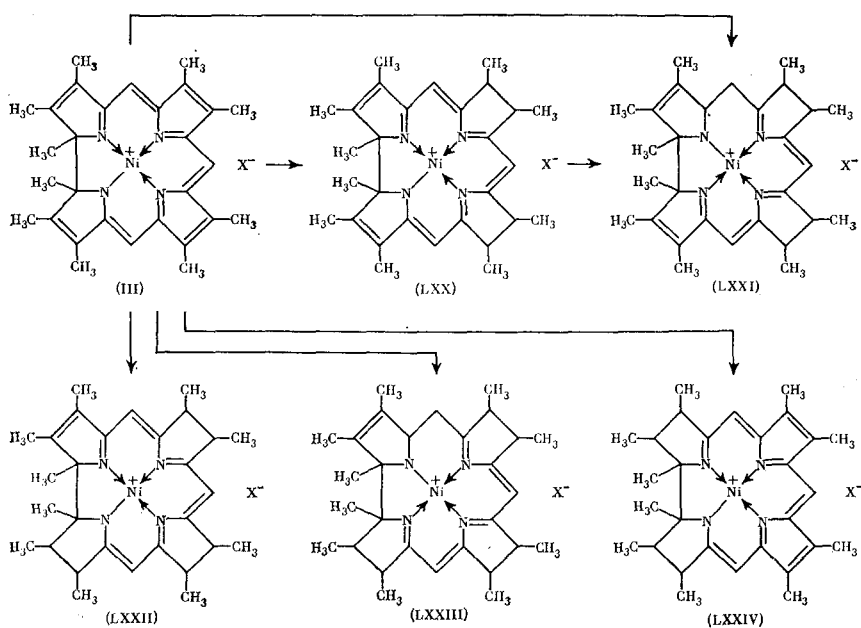




Продукты пинаколиновой перегруппировки — моно- и diketоны снова могут вступать в реакцию гидроксирования. Смесь монокетонов (LXIV) и (LXV) после обработки OsO_4 превращается в смесь диоксикетонов (LXVIII) и (LXIX). Количество диоксикетона (LXVIII) в 3 раза больше, чем диоксикетона (LXIX), по-видимому, из-за того, что две CH_3 -группы в положении 8 затрудняют гидроксирование кольца C [65]. Структуры диоксикетонов подтверждены продуктами их пинаколиновой перегруппировки, соединение (LXVIII) превращается в смесь diketонов (LXVI) и (LXVII), а вещество (LXIX) дает лишь diketон (LXVI) [61, 62, 65].

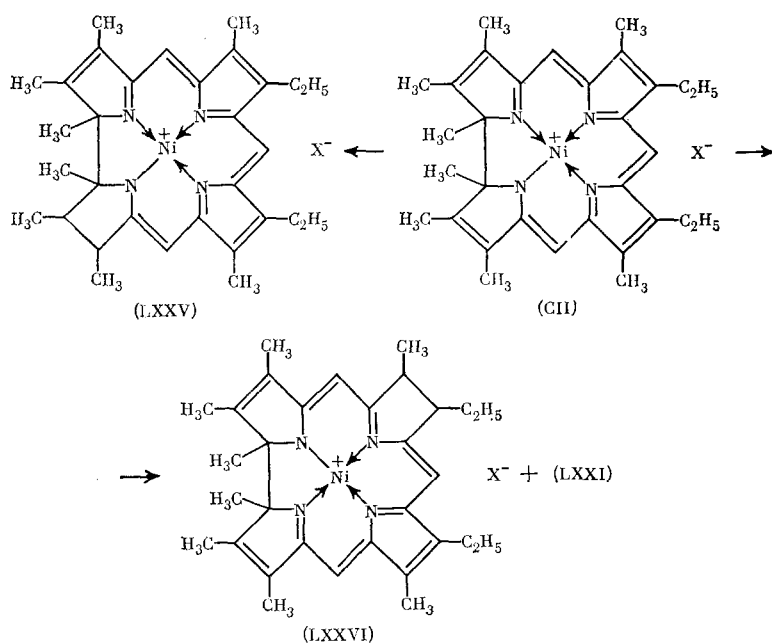
2. Гидрирование металлокомплексов октадегидрокорринов

Второй реакцией, протекающей по β, β -двойным связям октадегидрокорринового макроцикла, является гидрирование, которое в различных условиях приводит к ряду макроциклов, находящихся по степени окисления между корринами и октадегидрокорринами. На ход гидрирования большое влияние оказывают β -заместители [66]. Гидрирование металлокомплексов октадегидрокорринов, имеющих в положениях 1,2,18,19 алкильные группы, протекает в первую очередь по β, β -двойным связям колец B и C. Ni-Комплекс декаметилоктадегидрокоррина (III) в присутствии Ni-Ренея при 100° и 100 атм превращается в Ni-комплекс AD-тетрадегидрокоррина (LXX) [66, 67], который образуется также при восстановлении комплекса (III), в кипящей CH_3COOH [67]. Дальнейшее восстановление AD-тетрадегидрокоррина (LXX) или комплекса (III) над 10%-ным Pd/C (20° , 100 атм, 26 ч) вызывает присоединение

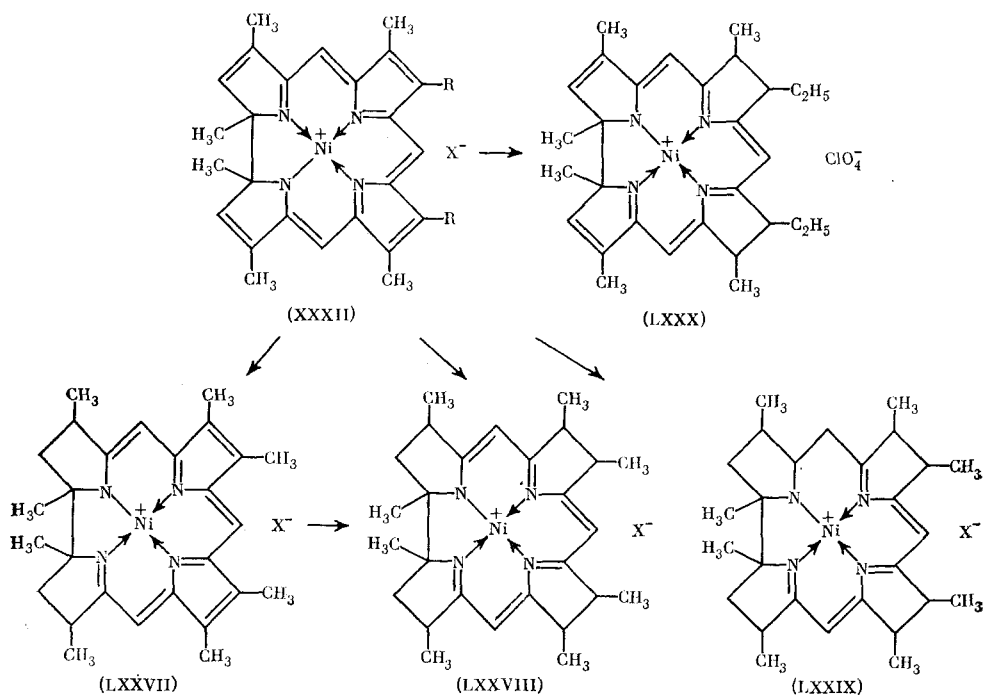


H_2 в положения 4 и 5 макроцикла с образованием комплекса (LXXI) [66]. Энергичное гидрирование комплекса (III) приводит к образованию 4-гидрокоррина (LXXII), в котором имеется β, β -двойная связь лишь в кольце A [67]. Наиболее гидрированным продуктом является изокоррин (LXXIII), полученный при гидрировании комплекса (III) над Ni-Ренея при 160° и 120 атм [66].

Селективное гидрирование колец *B* и *C* в β -замещенных октадегидрокорринах является следствием стерических затруднений, создаваемых заместителями в положениях 1,2,18,19. Однако при гидрировании комплекса (III) над 10% Pd/C в CH_3COOH происходит восстановление β,β -связей колец *A* и *D* и образование *BC*-тетрадегидрокоррина (LXXIV) [66]. Замена CH_3 -заместителей в положениях 8,12 на более объемные C_2H_5 -группы вызывает изменение направления реакции: при гидрировании Ni-комплекса 8,12-диэтилоктаметилоктадегидрокоррина (CII) над Ni-Ренея при 160° и 120 атм образуется Ni-комплекс *ABC*-гексадегидрокоррина (LXXV) [66]. Гидрирование октадегидрокоррина (CII) над 5%-ным Pd/BaSO₄ (20°, 100 атм, 5 дней) приводит к образованию смеси гексадегидрокоррина (LXXVI) и комплекса (LXXI) [66]. При жестком гидрировании октадегидрокоррина (CII) или *AD*-тетрадегидрокоррина выделен дидегидрокоррин (LXXII) [66].



При гидрировании Ni-комплексов октадегидрокорринов, незамещенных в положениях 2,18 (XXXII) и в положениях 2,3,17,18 присоединение H_2 происходит в первую очередь по β,β -двойным связям колец *A* и *D*: гидрирование комплекса (XXXII) (20°, 50 атм) приводит к образованию смеси *BC*-тетрадегидрокоррина (LXXVII) и коррина (LXXVIII), а в более жестких условиях выделен коррин (LXXVIII) с примесью 4,5-дигидрокоррина (LXXIX). Смесь коррина и 4,5-дигидрокоррина получена также при гидрировании *BC*-тетрадегидрокоррина (LXXVII) [66]. Гидрирование комплекса (XXXII) при 100° приводит к образованию *AD*-тетрадегидрокоррина (LXXX) [2], а при гидрировании над Ni-Ренея при 100° и 100 атм получены коррины [67, 68]. Гидрирование Ni-комплекса 1,7,8,12,13,19-гексаметилоктадегидрокоррина над Ni-Ренея (20°, 50 атм) приводит к образованию Ni-комплекса *BC*-тетрадегидрокоррина [66].

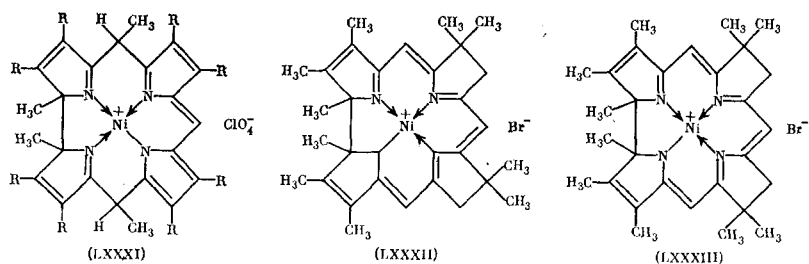


Все продукты гидрирования Ni-комплексов корриноидов, содержащие 6 или 8 двойных связей, способны к дегидрированию, которое протекает в кольцах *B*, *C* на воздухе и при катализе основаниями [69]. Ni-Комплексы корринов с незамещенными положениями 2,18 [67, 68] или 2,3,17,18 [66, 67] переходят в *BC*-тетрадегидрокорины, а Ni-комплексы *AD*-тетрадегидрокоринов в комплексы октадегидрокоринов [66, 67]. Предпочтительное дегидрирование колец *B* и *C* вероятно вызвано стерическими затруднениями в районе ангулярных CH_3 -групп или отражает большую кислотность протонов колец *B*, *C* по сравнению с кислотностью протонов колец *A*, *D*.

При гидрировании Ni-комплекса β -алкилоктадегидрокоррина, содержащего CH_3 -группы в положениях 5 и 15, над Pt происходит присоединение одного моля H_2 и образование аморфного неустойчивого оранжевого продукта (LXXXI) [15], электронный спектр которого напоминает спектр Ni-комплекса дипиррилметена.

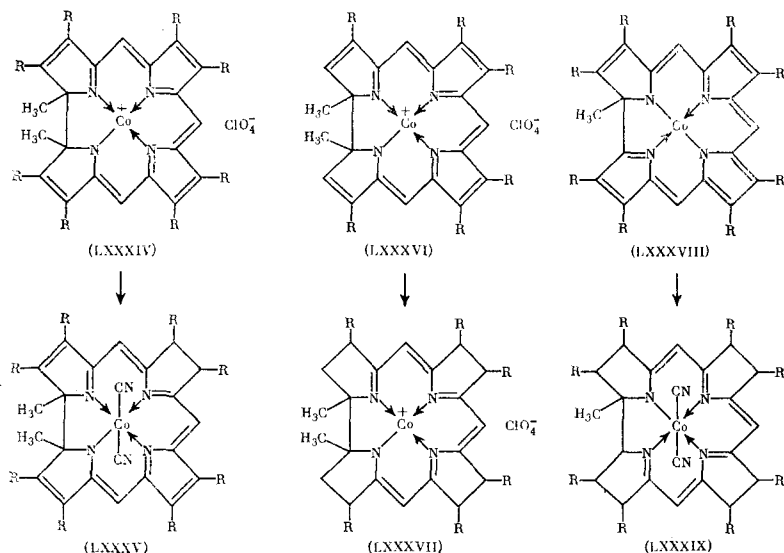
Гидрирование Ni-комплекса 7,8,12,13-тетраоксиоктадегидрокоррина (LXI), $\text{R}'=\text{H}$, над Pd/C приводит к коррину, а гидрирование в тех же условиях тетраола, содержащего в положениях 3,17 заместители $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$, вызывает лишь отщепление $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -групп [63].

Гидрирование diketонов (LXVI), (LXVII) над Ni-Ренея при 150° и 10 атм протекает по CO-группам и приводит к тетрадегидрокорином (LXXXII) и (LXXXIII) [65].

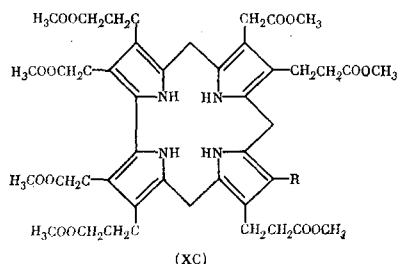


Аналогичным образом протекает гидрирование Co-комплексов октадегидрокоринов. Гидрирование Co-комплекса 1,19-диметил-окта-алкилоктадегидрокоррина (LXXXIV) над Ni-Ренея при 100° и 100 атм приводит после обработки NaCN к дидианиду Co-комплекса *AD*-тетра-

дегидрокоррина (LXXXV) [15], который был получен также при гидрировании комплекса (LXXXIV) в CH_3OH , содержащем CH_3COOH над 10%-ным Pd/C при 80—82° и 85 атм [70]. Со-комплексы октадегидрокорринов (LXXXVI) с незамещенными положениями 2,18 при гидрировании при 175° и 100 атм превращаются в коррины (LXXXVII) [38, 68], в тех же условиях из Со-комплекса 1-метилоктадегидрокоррина (LXXXVIII) после обработки продукта гидрирования CN -ионами был получен дицианид коррина (LXXXIX) в виде аморфного вещества, электронный спектр которого идентичен спектру цианкобаламина [38].



При гидрировании β -замещенных октадегидрокорринов возникают асимметрические атомы углерода, и продукты реакции являются смесью стереоизомеров. Гидрирование Ni -комплекса 1,19-диметилоктадегидрокоррина, не имеющего β -заместителей (Ni -Реня, 20°, 25 атм или 160°, 100 атм), привело к комплексу коррина [71, 72]. Комплекс 1,19-диметилоктадегидрокоррина с Ni превращается в кристаллический коррин уже при 20° и атмосферном давлении H_2 через 1 ч [72]. Ni -Комплекс октадегидрокоррина сам действует как катализатор собственно гидрирования: при нагревании раствора Ni -комплекса октадегидрокоррина при 80—100 атм и 160° в течение 4 ч без катализатора образуется коррин. Гидрирование Со-комплекса 1,19-диметилоктадегидрокоррина при 20° и 25 атм приводит после обработки продукта CN -ионами к смеси дицианидов коррина и 4,5-дигидрокоррина; без обработки CN -ионами выделен перхлорат Со-комплекса коррина [72]



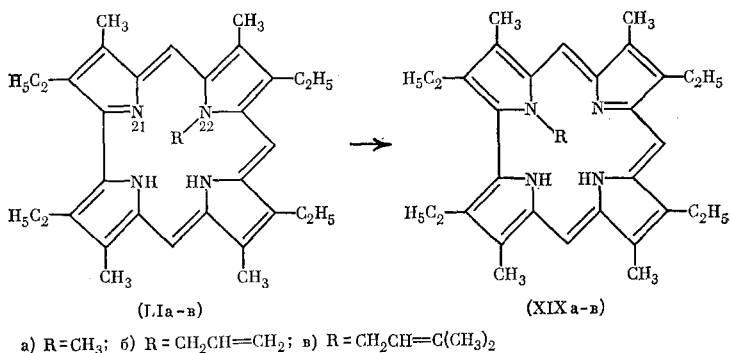
Октаалкилкоррол при гидрировании над Pt превращается в неустойчивый продукт, быстро окисляющийся на воздухе в исходный коррол [3]. Гидрирование корролов, содержащих в β -положениях $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2$ - и $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2$ -группы, над окисью платины приводит к неокрашенным, легко окисляющимся кристаллическим коррологенам (XC) [41].

VII. ПЕРЕГРУППИРОВКИ КОРРИНОИДОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

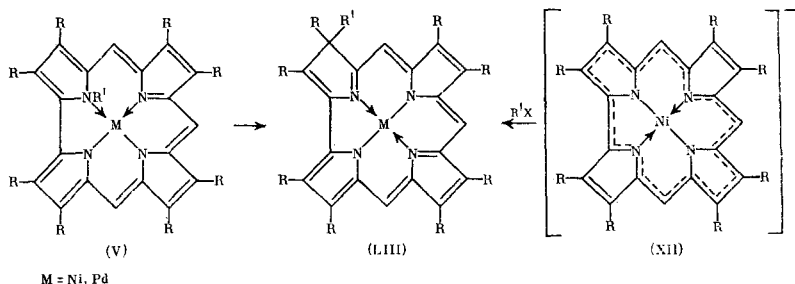
Металлокомплексы 1-алкил- и 1,19-дизамещенных октадегидрокорринов, а также металлокомплексы и свободные основания N-алкилкорролов претерпевают термические перегруппировки.

1. Перегруппировки корролов и их металлокомплексов

При нагревании N-алкилкорролов и их металлокомплексов происходит миграция N-алкильных групп к другому атому N или в положение 3 макроцикла. N(22)-Метил- и аллилкорролы (LIa, б) при кипячении в толуоле превращаются в N(21)-метил- и аллилкорролы (XIXa,б) [19, 21, 28]. Проведение термической изомеризации N(22)-аллилкоррола в кумене [28] и изомеризация N(22)-3,3-диметилаллилкоррола (LIb) [19, 28] показало, что эта миграция протекает по свободнорадикальному механизму.



Нагревание Ni-комплексов N(21)-алкилкорролов (V) в C₆H₅Cl (130°, 90 мин) приводит к образованию комплексов 3,3-диалкилкорролов (LIII) [9, 21, 23]. Стерический фактор играет большую роль в этих реакциях: миграция объемистых алкильных заместителей происходит быстрее [23]. Так, N(21)-этил- и N(21)-пропилкорролы перегруппируются в кипящем C₆H₆, а реакция Ni-коррол-аниона (XII) с CH₂=CHCH₂Br или *изо*-C₄H₉I приводит сразу к Ni-комплексу 3,3-дизамещенного коррола [3, 21, 23]. Движущей силой этой перегруппировки является, по-видимому, образование сильной C—C—σ-связи вместо слабой C—N-σ-связи, а также уменьшение стерического напряжения и выигрыш в энергии стабилизации полем лигандов [21]

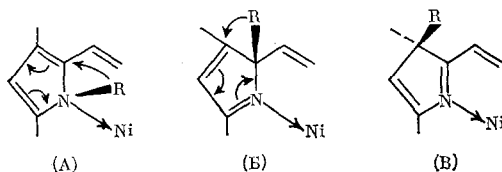


Термическая перегруппировка металлокомплексов N-алкилкорролов может протекать либо путем двух [1,5]-сигматропных сдвигов (A)→(B)→(B), либо через металл-[1,3]-сигматропный сдвиг (A)→(B). Выбор между этими двумя возможностями не сделан, но первой отдается предпочтение [9].

Аналогичным образом протекает перегруппировка Pd-комплексов N(21)-алкилкорролов (V), которые при нагревании в *о*-C₆H₄Cl₂ превращаются в комплексы 3,3-диалкилкорролов (LIII) [27, 28]. Температура перегруппировок Pd-комплексов выше, чем Ni-комплексов, вероятно,

вследствие стерических затруднений, вызванных большим объемом палладия.

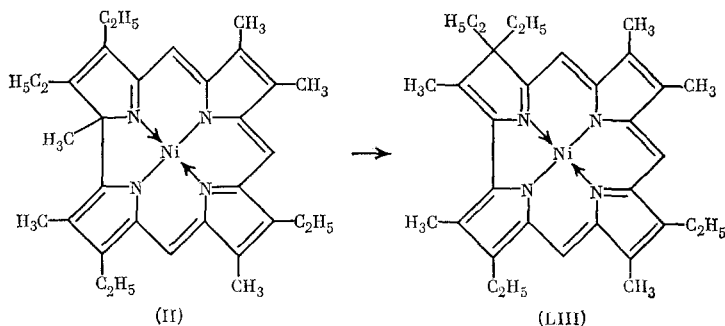
Комплексы N(21)-этилкорролов с Cu превращаются в комплексы N-незамещенных королюров, а комплексы N(22)-этилкорролов расщепляются [28].



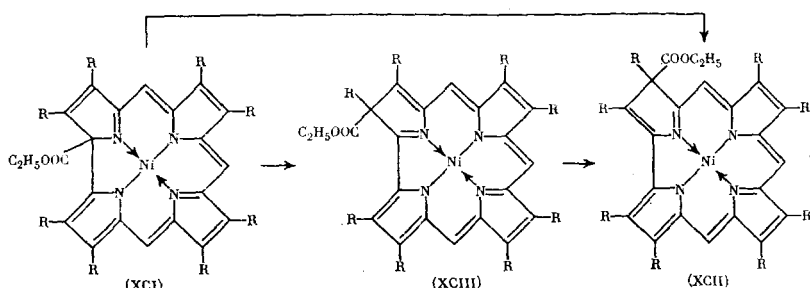
2. Перегруппировка Ni-комплексов 1-замещенных октадегидрокорринов

Термические перегруппировки металлокомплексов 1-замещенных и 1,19-дизамещенных октадегидрокорринов проходят с изменением типа тетрапиррольного макроцикла, с образованием более сопряженных соединений.

Комплексы 1-метилоктадегидрокорринов с Ni(II) при кипячении в $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ переходят в комплексы 3,3-диалкилкорролов (LIII) [18, 21, 29, 56]. Вначале продукту термической изомеризации приписали строение Ni-комплекса 2,2-диалкилкоррола, так как в случае 1-метилоктадегидрокоррина с незамещенным положением 2 образуется Ni-комплекс 2-метилкоррола (XVI) [18, 56]

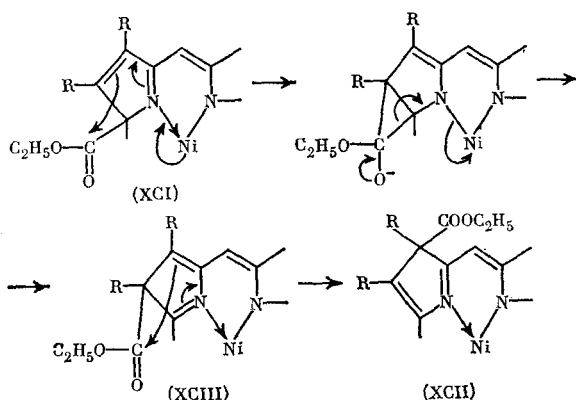


Однако оказалось, что миграция заместителя из положения 1 протекает в две стадии: сначала в положение 2 с образованием 2,2-диалкилкоррола, затем заместитель с большей миграционной способностью перемещается в положение 3 [21, 29]. Эта последовательность реакций была доказана при превращении Ni-комплекса 1,7,8,13,18-пентаметил—2,3,12,17-тетраэтилоктадегидрокоррина (II) в Ni-комплекс 3,3-диэтилкоррола (LIII), образование которого возможно в том случае, если вначале возникает 2-метил-2-этилкоррол, а затем вследствие большей подвижности этильной группы образуется 3,3-диэтилкоррол (LIII) [29]. Миграцию ангулярной CH_3 -группы из положения 1 в положение 3 можно рассматривать как сигматропный сдвиг [73]. Способность заместителей к миграции имеет следующий порядок: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$, [21, 29]. Экспериментальное подтверждение механизма перегруппировки Ni-комплексов 1-замещенных октадегидрокорринов получено при термоллизе Ni-комплекса 1-этоксикарбонил-октадегидрокоррина (XCI), который при нагревании в кипящем $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ превращается в комплекс 3-алкил-3-этоксикарбонилкоррола (XCII), а при стоянии в твердом состоянии (20° , 2 дня) или в CH_2Cl_2 (12 ч) в темноте — в комплекс (XCIII), содержащий COOC_2H_5 -группу в положении 2, последний перегруппировывается в комплекс 3,3-дизамещенного корола (XCII) при нагревании (1 ч в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) [59].

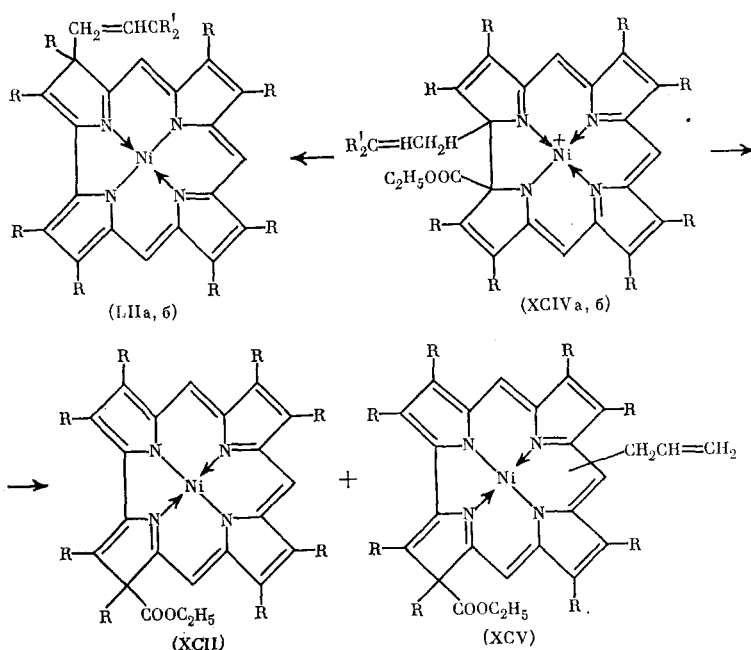


3. Перегруппировки металлокомплексов 1,19-дизамещенных октадегидрокоринов

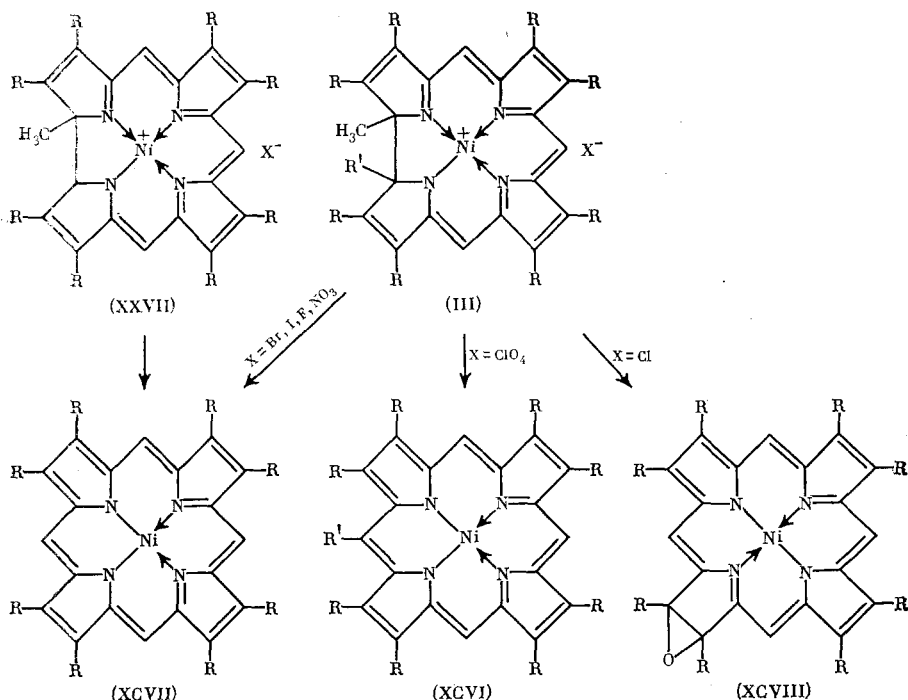
Металлокомплексы 1,19-дизамещенных октадегидрокоринов перегруппировываются в зависимости от вида ангулярных заместителей либо в комплексы порфиринов, либо в комплексы корролов. Комплексы 1,19-диалкилоктадегидрокоринов с Ni превращаются в комплексы порфиринов, а Ni-комплексы 1,19-диэтоксикарбонил- и 1-этоксикарбонил-19-аллилоктадегидрокоринов в комплексы 3,3-дизамещенных корролов. При нагревании Ni-комплексов 1,19-диэтоксикарбонил- и 1-этоксикарбонил-19-аллилоктадегидрокоринов в C_6H_5Cl образуются комплексы 3-алкил-3-этоксикарбонилкорролов (XCII) [20, 56], при этом первой стадией является отщепление одной ангулярной $COOC_2H_5$ -группы и образование Ni-комплекса 1-этоксикарбонил-19-аллилоктадегидрокоррина (XCI), который был выделен при осторожной обработке 1,19-диэтоксикарбонил-19-аллилоктадегидрокоррина водной щелочью. При нагревании этого комплекса в C_6H_5Cl образуется соединение (XCII) [29]. Миграция эфирной группы является либо [1,5]-сигматропным сдвигом, аналогичным [1,5]-алкильной миграции, либо механизм реакции включает участие атома Ni и представляет собой последовательность $(XCI) \rightarrow (XCIII) \rightarrow (XCII)$.



Аналогичным образом протекает перегруппировка Ni-комплекса 1-этоксикарбонил-19-аллилоктадегидрокоррина (XCIVa) $R' = H$, который при обработке NaOH превращается в комплекс 3-аллил-3-алкилкоррола (LIIa), $R' = H$ [29]. Перегруппировка Ni-комплекса 1-диметилаллил-19-этоксикарбонил-19-аллилоктадегидрокоррина (XCIVb), $R' = CH_3$, приводит к образованию Ni-комплекса 3-диметилаллил-3-этилкоррола (LIIb), $R' = CH_3$, т. е. протекает без инверсии аллильного заместителя [42]. Поэтому, вероятно, что миграция аллильной группы осуществляется через два [1,5]-сигматропные сдвига $C(1) \rightarrow C(2) \rightarrow C(3)$, аналогично миграции эфирной группы. Термическая перегруппировка Ni-комплекса 1-этоксикарбонил-19-аллилоктадегидрокоррина (XCIVa) при 180° приводит к образованию смеси комплексов 3-этоксикарбонил-3-метил- (XCII) и 3-этоксикарбонил-мезо-аллилкоррола (XCV) [29].

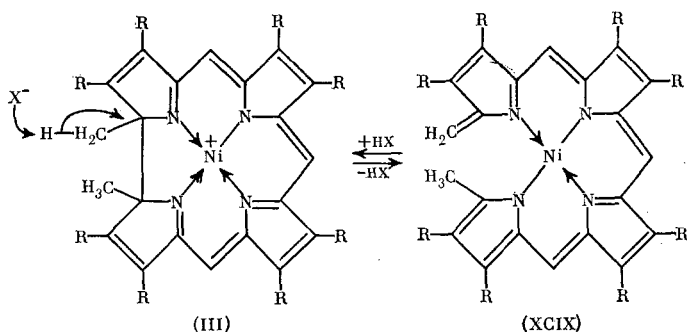


Термическая перегруппировка солей Ni-комплексов 1,19-диалкилоктадегидрокорринов (III) протекает с расширением макроцикла и заключается в превращении октадегидрокорринов в порфирины [21, 24, 43, 74]. Направление этой реакции зависит от природы аниона: в случае перхлоратов образуются *мезо*-алкилпорфирины (XCVI), в случае иодидов, бромидов, фторидов и нитратов — *мезо*-незамещенные порфирины (XCVII), третьим типом является перегруппировка хлоридов в 2,3-эпокси-5-метилхлорин (XCVIII) [43, 74]. Соли Ni-комплексов 1-метилоктадегидрокорринов (XXVII) превращаются в мезонезамещенные порфирины.

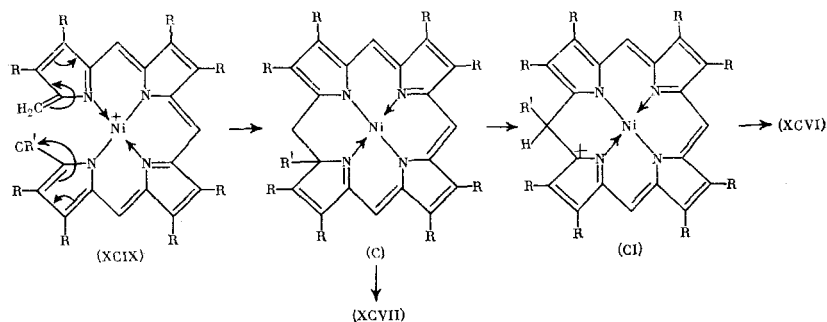


Первой стадией октадегидрокоррин-порфириновой перегруппировки является отщепление протона от одной из угловых групп при атаке аниона, который действует как основание, при этом происходит разрыв

связи С(1)—С(19) макроцикла по типу гофмановского отщепления с образованием нейтрального комплекса билатриена (XCIX) [24]. При перегруппировке бромида Ni-комплекса 1-метил-19-бензилоктадегидрокоррина выделен комплекс (XCIX), содержащий вместо метиленовой бензиденовую группу [74]. Одна из ангулярных групп, обычно метильная, является источником четвертого *мезо*-атома С при образовании промежуточного комплекса (С), который претерпевает следующие превращения: в случае анионов I^- , Br^- , F^- , NO_3^- происходит отщепление второй ангулярной группы и образование Ni-комплекса *мезо*-незамещенного порфирина.



При термоллизе иодида 1,19-диметиллоктаалкилоктадегидрокоррина было показано, что ангулярная CH_3 -группа отщепляется в виде CH_3I , это предполагает, что анион удаляет ангулярную группу при нуклеофильной атаке [74]. В случае аниона ClO_4^- , который является слабым нуклеофилом, происходит миграция 19-алкильной группы и образование *мезо*-замещенного порфирина. Так как ClO_4^- -ион характеризуется окислительными свойствами, то перегруппировка перхлоратов, по-видимому, протекает через катионную форму ($\bar{\text{C}}\text{I}$), которая после окисления переходит в порфирин (XCVI) [74]. При термоллизе перхлоратов Ni-комплексов октадегидрокорринов, содержащих в положении 19 группы CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и COOC_2H_5 , миграция заместителей происходит без изомеризации углеродного скелета, за исключением аллильной группы, которая превращается в пропенильную [74]. При перегруппировке перхлоратов Ni-комплексов 1,19-диалкилоктадегидрокорринов, имеющих незамещенные положения 2,18, образуются только *мезо*-алкилпорфирины, т. е. миграции алкильной группы в соседнее свободное β -положение не происходит [74].



Термоллиз хлоридов Ni-комплексов 1,19-диметиллоктадегидрокорринов приводит к образованию комплексов 2,3-эпокси-5-метилхлоринов (XCVIII) и *мезо*-незамещенных порфиринов, т. е. происходит миграция одной ангулярной CH_3 -группы в *мезо*-положение и окисление β, β -двойной связи соседнего пиррольного кольца. Так как Ni-комплексы порфиринов не чувствительны к такому типу воздушного окисления, субстратом должен быть неароматический продукт, например (XCIX) или циклическое производное ($\bar{\text{C}}$) [43].

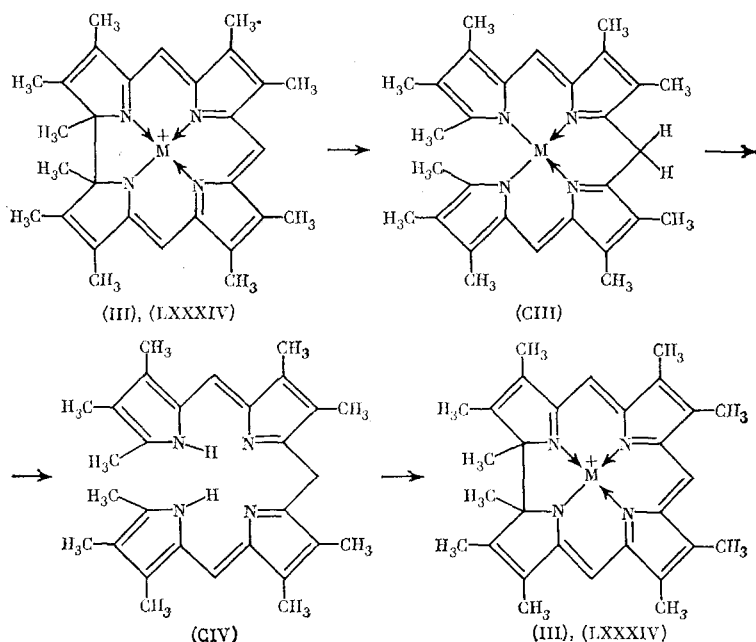
Наличие заместителей в мезо-положениях 1,19-диалкилоктадегидрокорринов не влияет на протекание перегруппировки. Например, иодиды Ni-комплексов 5-циан- и 5,15-дициан-1,19-диметилоктаалкилоктадегидрокорринов при термоллизе превращаются в Ni-комплексы соответствующих 5-циан- и 5,15-дицианпорфиринов [43].

Термолиз Со-комплексов 1,19-диметилоктаалкилоктадегидрокорринов приводит к образованию соответствующих Со-комплексов порфиринов [75].

4. Восстановительное размыкание макроцикла металлокомплексов октадегидрокорринов

Металлокомплексы октадегидрокорринов являются чрезвычайно прочными соединениями. Атомы Со и Ni не могут быть удалены из этих соединений без разрушения макроцикла [75].

Взаимные превращения Ni- и Со-комплексов октадегидрокорринов (III), (LXXXIV) удалось осуществить при действии восстанавливающих агентов, которое приводит к раскрытию макроцикла между С(1) и С(19) с образованием металлокомплексов билатриенов или таутомерных им биладиенов, которые легко деметаллируются и могут быть снова зациклизованы при действии $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ или $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ на воздухе в металлокомплексы октадегидрокорринов.



Предложена следующая схема этой реакции [79]: металлокомплекс октадегидрокоррина, например Ni-комплекс (III), в восстановительных условиях (H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) присоединяет два электрона и переходит в отрицательно заряженный комплекс, который после разрыва связи С(1)—С(19) превращается в металлокомплекс 22,24-дигидробилатриена, а последний при протонировании по С(10) переходит в нейтральный комплекс билатриена (CIII), который при действии CF_3COOH , HCl или даже H_2S деметаллируется, образуемый при этом билатриен (CIV) может быть снова превращен в металлокомплекс октадегидрокоррина при действии ацетатов никеля или кобальта в присутствии кислорода воздуха. Комплексы Со октадегидрокорринов намного реакционноспособнее, чем соответствующие Ni-комплексы; раскрытие их цикла происходит в очень мягких условиях (H_2S , $t_{\text{ком}}$) [76] и при обработке HBr превращаются в моногидробромиды билатриенов-авс [75].

Разрыв связи С(1)—С(19) происходит также при гидрировании Ni-комплекса 3,17-бензилоксиоктадегидрокоррина над 10%-ным Pd/C , об-

разующийся металлокомплекс биладина снова циклизуется на воздухе при 20° [63].

Принцип восстановительного размыкания кольца был применен для получения Co-комплексов 7,8-диокси-, 7,8,12,13-тетраокси-, 8,13-диокси- и 8,12-диоксодикаметилоктадегидрокорринов, которые не удалось получить другим путем [76, 77].

Стабильность Ni-комплексов тетрапиррольных макроциклов по отношению к восстанавливающим агентам возрастает при последовательном насыщении β, β -двойных связей в кольцах B и C.



Co-Комплексы настолько лабильны, что замещение по периферии макроцикла не играет заметной роли.

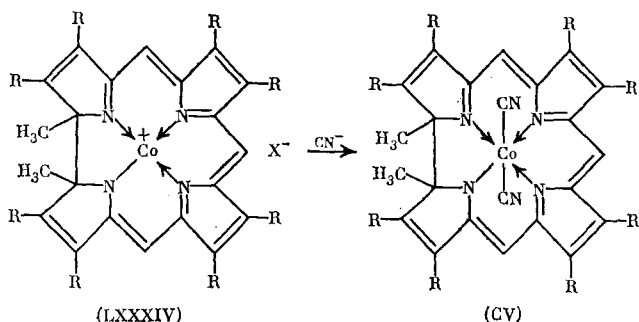
VIII. ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ И КООРДИНАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ КОРРОЛОВ И ОКТАДЕГИДРОКОРРИНОВ

1. Редокс-реакции корриноидных соединений

Окислительно-восстановительные свойства витамина B₁₂ и его производных являются предметом самого живого интереса, так как при протекании ферментатических B₁₂-зависимых реакций изменяется степень окисления Co-атома кобаламина [78].

В последние годы в качестве модельных соединений витаминов B₁₂ привлекли внимание октадегидрокоррины. В Co-комплексах октадегидрокорринов (LXXXIV) происходит легкое взаимное превращение различных степеней окисления кобальта, которое контрастирует с устойчивостью двухвалентного никеля в комплексах октадегидрокорринов.

При обработке Co(II)-комплекса 1,19-диметилоктаакилоктадегидрокоррина (LXXXIV) цианидом CN-группа не вступает в макроцикл, а происходит образование зеленого диамагнитного дицианида (CV), где две CN-группы локализованы в аксиальных положениях при атоме Co, который окисляется до трехвалентного состояния [15, 63, 75, 79, 80]. При действии на Co(II)-комплексы октадегидрокорринов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит одновременное нитрование мезо-положений макроцикла и образование Co(III)-комплекса с ONO-аксиальными лигандами; мезо-незамещенный октадегидрокоррин превращается при этом в смесь 5,15(10)-динитро- и 5,10,15-тринитрооктадегидрокоррина, а 5,15-дицианоктадегидрокоррин — в 5,15-дициан-10-нитрооктадегидрокоррин.

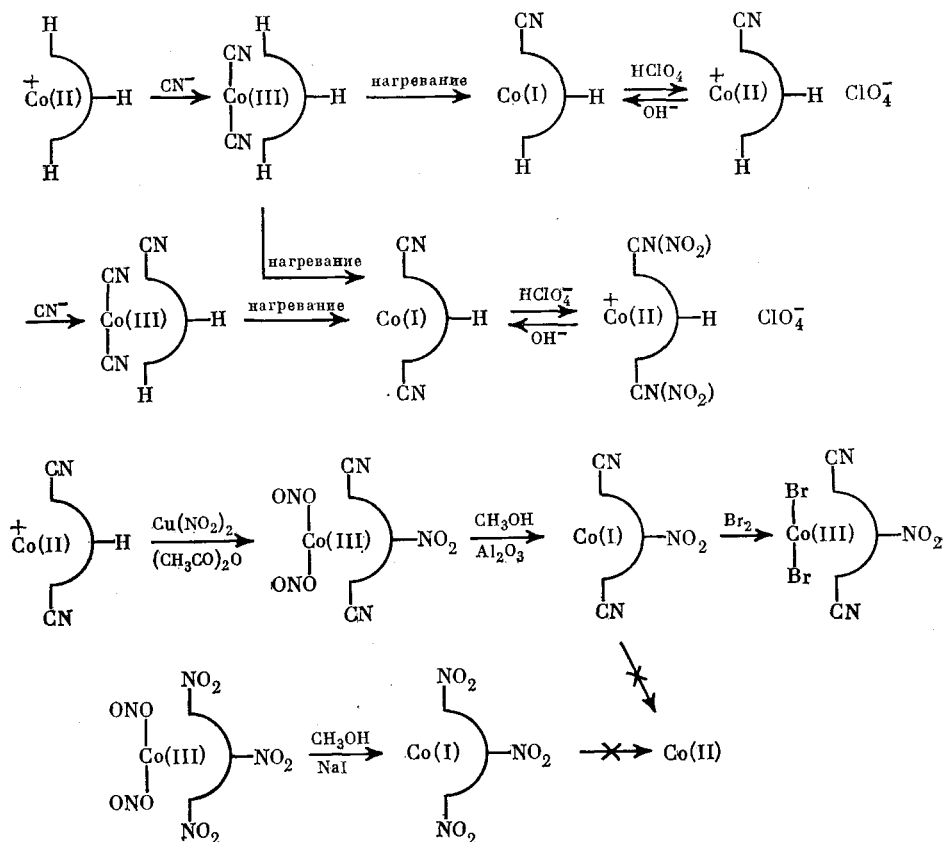


рин. При действии CH_3OH они переходят в соли Co(II)-комплексов соответствующих октадегидрокорринов [75, 79].

Комплексы октадегидрокорринов с Co(III) могут быть получены и из Co(I)-комплексов. Обработка Co(I)-комплексов 5,15-дициан-10-нитро- и 5,10,15-тринитрооктадегидрокорринов Br_2 приводит к образованию дибромидов Co(III)-комплексов соответствующих октадегидрокорринов [75].

Комплексы октадегидрокорринов с Co(I) образуются как из Co(II)-комплексов [75], так и исходя из Co(III)-комплексов [75, 79]. При действии щелочи на соли Co(II)-комплексов моноциан и дицианоктадегидрокорринов были получены нейтральные Co(I)-комплексы. Эта реакция

обратима: при действии HClO_4 Co(I) -комплексы переходят в соли Co(II) -комплексов. Введение трех электроноакцепторных заместителей резко стабилизирует Co(I) -комплексы, которые не изменяются при обработке HClO_4 . Термоллиз дицианида Co(III) -комплекса *мезо*-незамещенного октадегидрокоррина приводит к Co(I) -комплексу 5-циан- и 5,15-дицианоктадегидрокоррина, последний образуется также при нагревании дицианида Co(III) -комплекса 5-цианоктадегидрокоррина. Перемещение CN -группы от атома Co к атому C , вероятно, является межмолекулярным [75]. Обработка динитритов Co(III) -комплексов три-*мезо*-замещенных октадегидрокорринов NaI или Al_2O_3 в CH_3OH также приводит к образованию Co(I) -комплексов. Взаимные превращения Co -комплексов октадегидрокорринов можно представить следующей схемой:



Восстановление Co(II) -комплексов октадегидрокорринов при действии NaOH в апротонных растворителях или KOH в виде комплекса с циклическим полиэфиром также приводит к образованию Co(I) -комплексов, которые медленно окисляются кислородом воздуха в исходные соединения [81]. Авторы работы [81] предположили, что происходит перенос электрона от OH^- -аниона, который находится в несольватированном состоянии, к Co(II) -комплексу октадегидрокоррина; при восстановлении Co(II) -комплексов в Co(I) -комплексы при действии $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ перенос электрона от амина к Co(II) -комплексу октадегидрокоррина происходит по внешнесферному механизму. Реакция Co(II) -комплекса 1,19-дизоксикарбонилотаметилоттадегидрокоррина (CVIIIб) с NaBH_4 в ДМФА также приводит к Co(I) -комплексу [82]. Комплексы октадегидрокорринов с Co(I) устойчивы, они не изменяются на воздухе в течение нескольких часов. Обработка их пиридином или трифенилфосфином не вызывает изменения электронного спектра [79]. При обработке Co(I) -комплексов FeCl_3 или I_2 происходит мгновенное превращение их в Co(II) -комплексы [4, 81].

Процесс восстановления Ni(II)- и Co(II)-комплексов 1,19-дизтоксикарбонилоктаалкилоктадегидрокоририна (CVIIIb) в ТГФ изучен при помощи оптических и ЭПР спектров [14]. В обоих случаях наблюдали образование продуктов одно- и двухэлектронного восстановления. Продуктом одноэлектронного восстановления Ni-комплекса является очень устойчивый свободный радикал, образующийся при присоединении одного электрона на низшую вакантную π -орбиталь лиганда. Величина первого потенциала восстановления исходного катиона в ДМФА ($-0,30\text{В}$) указывает на устойчивость этого радикала и соответствует одноэлектронному восстановлению. Одноэлектронное восстановление Co(II)-комплекса приводит к образованию нейтрального Co(I)-комплекса, т. е. в отличие от Ni(II)-комплексов, происходит присоединение электрона к центральному иону металла, который меняет степень окисления. При обработке восстановленных Ni- и Co-комплексов октадегидрокориринов окислителями — I_2 , FeCl_3 — происходит количественная регенерация исходных соединений [14].

Дальнейшее восстановление Co(I)-комплекса октадегидрокоририна и свободного радикала Ni(II)-комплекса также протекает как одноэлектронный процесс, который приводит в обоих случаях к комплексам двухвалентных металлов с двумя дополнительными электронами на π -орбитали лиганда. Воздушное окисление этих веществ возвращает около 90% продуктов первого этапа восстановления. Как Ni- так и Co-комплексы октадегидрокориринов могут быть восстановлены дальше, но образующиеся соединения не были идентифицированы и не могут быть регенерированы при воздушном окислении в продукты предыдущей стадии восстановления.

Восстановление Co-комплексов октадегидрокориринов представляет ряд, в котором степени окисления центрального Со-иона изменяются следующим образом: (II) \rightarrow (I) \rightarrow (II) с последовательным присоединением одного электрона, причем конечное изменение от Co(I) до Co(II) должно быть результатом перехода электрона от Co(I)-иона к лиганду вместе с конкурентным восстановлением лиганда [14].

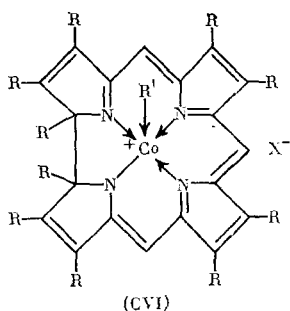
Электролитическое восстановление на Pt-электроде солей Co(II)-комплексов 5,15-дициан- и 5,15-динитрооктадегидрокориринов приводит к образованию устойчивых Co(I)-комплексов [73, 79]. Восстановление Co-комплексов моно- и дизамещенных октадегидрокориринов, как и незамещенных октадегидрокориринов, является обратимым одноэлектронным процессом. Co(I)-Комплексы стабилизируются по отношению к окислению при наличии сильных электроноакцепторных заместителей в макроцикле.

Восстановление Co(III)-комплексов корролов (XXI) Na-пленкой в ТГФ в вакууме, а также NaBH_4 или $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ ДМФА приводит к образованию Co(II)-коррол-анионов(ХII), которые на воздухе превращаются в исходные Co(III)-комплексы корролов [13, 31]. Первый потенциал восстановления ($E_{1/2}$) равен $-0,26\text{эВ}$. Увеличение электронодонорных свойств аксиальных лигандов затрудняет восстановление центрального Со-иона [30]. При прибавлении пиридина к растворам квадратно-планарных или пирамидальных Co(III)-комплексов корролов значение $E_{1/2}$ становится во всех случаях равным $-0,54\text{эВ}$ вследствие образования октаэдрического дипиридинового комплекса [30]. По другим данным [13] потенциал восстановления Co(III)-коррола до Co(II)-производного в ДМФА равен $-0,34\text{эВ}$, а в присутствии пиридина — $-0,47\text{эВ}$. Все редокс-процессы являются одноэлектронными и обратимыми [30], в то время как окисление оснований корролов является квазиобратимым процессом [83].

2. Координационные свойства атома кобальта в комплексах кориноидов

Центральный атом кобальта в Co(II)-комплексе октадегидрокориринов может быть как четырехкоординационным, так и пятикоординационным. Комплексы Co(II) октадегидрокориринов легко координируют в

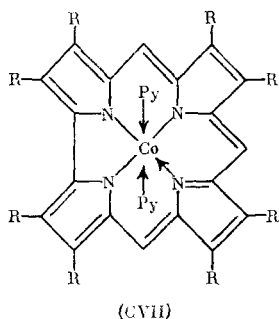
аксиальное положение одну молекулу пиридина [13], а также CH_3OH и ДМФА [13, 14] с образованием пятикоординационных квадратно-планарных Co(II) -комплексов октадегидрокоррина (CVI) [13, 81], при этом неспаренный электрон на d_{z^2} орбитали Co(II) -атома делокализуется по координационной связи между кобальтом и азотом пиридина [13, 82].



При координации пиридина и поливинилпиридина с Co(II) -комплексами 2,18-замещенных октадегидрокорринов константы образования пятикоординационных комплексов увеличиваются с ростом электроноакцепторных свойств β -заместителей [84]. Имеется линейная зависимость между $\lg K$ координации пиридина и константами σ_{β} -заместителей [84]. Определены также константы координации замещенных пиридинов и алифатических аминов с Co(II) -комплексом 8,12-диэтилоктаметилоктадегидрокоррина и установлены корреляции между константами координации и основностью 4-замещенных пиридинов и константами координации и константами σ пиридиновых заместителей [81]. Комплексы алифатических аминов с Co -октадегидрокорринами менее прочные, чем пиридиновые. Предложена схема образования этих комплексов, которая заключается в том, что амин отдает Co(II) -комплексу два электрона постадийно, первый электрон переходит к Co -атому по внешнесферному механизму, образующийся Co(I) -комплекс и электронодефицитный амин соединяются, давая пятикоординационный комплекс Co(II) -октадегидрокоррина [81].

Координационное состояние Co(II) -комплексов октадегидрокорринов зависит от характера аниона [85]. Перхлораты и нитраты являются четырехкоординационными комплексами, в то время как ацетаты и бромиды — пятикоординационными. Ni -Комплексы октадегидрокорринов во всех известных случаях являются четырехкоординационными и характер анионов не оказывает на это влияния.

Комплексы корролов с Co(III) образуют как 1:1, так и 1:2 аддукты с пиридином и другими аминами [86]. Прибавление избытка пиридина к растворам квадратно-планарных или пирамидальных комплексов корролов приводит к образованию октаэдрических дипиридин- Co(III) -корролов (CVII), которые устойчивы только в присутствии избытка пиридина [30].



Установлены корреляции между константами образования пяти- и шестикоординационных комплексов Co(III) -корролов и основностью 4-за-

мещенных пиридинов и между константами координации 4-замещенных пиридинов с Co(III)-корролами и константами σ пиридиновых заместителей [86].

IX. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ КОРРИНОИДНЫХ МАКРОЦИКЛОВ

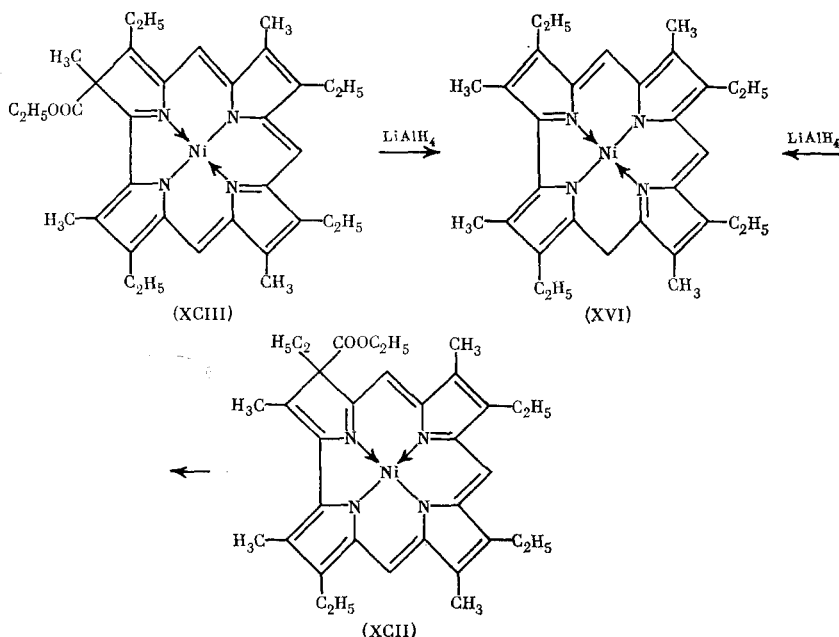
Превращения заместителей октадегидрокорринового макроцикла изучены мало. Наиболее подробно изучены реакции заместителей в положениях 1 и 19, так как их удаление приводит к получению других видов тетрапиррольных макроциклов.

При обработке Ni- и Co-комплексов 1,19-диэтоксикарбонил-okтадегидрокорринов щелочными реагентами происходит омыление эфира и декарбоксилирование образующихся карбоновых кислот, а при действии раствора $(C_4H_9)_4NOH$ в CH_3OH получены комплексы тетрабутиламмонийной соли 1-карбоксиоктадегидрокоррина [14]. Быстрая обработка Ni-комплекса 1,19-диэтоксикарбонил-okтадегидрокоррина (CVIIIб), $R' = COOC_2H_5$ раствором NaOH в воде [29] или CH_3OH [59] приводит к Ni-комплексу 1-этоксикарбонил-okтадегидрокоррина.

При восстановлении Ni-комплексов 1-этоксикарбонил- и 1,19-диэтоксикарбонил-okтадегидрокорринов (XCI) и (CVIIIб) $LiAlH_4$ происходит удаление одной эфирной группы и образование коррола или 1-этоксикарбонил-okтадегидрокоррина соответственно [59]. Ni-Комплекс 1-метил-19-этоксикарбонил-okтадегидрокоррина (CVIIIa) легко превращается в Ni-комплекс 1-метилоктадегидрокоррина при действии NaOH в CH_3OH [29, 40] или Na в спирте [59].

Комплексы с Co более реакционноспособны. При обработке Co-комплекса 1,19-диэтоксикарбонил-okтадегидрокоррина раствором NaOH в CH_3OH при 20° происходит образование Co-комплекса коррола [40].

Сложноэфирные заместители, находящиеся у любого насыщенного C-атома легко удаляются. При восстановлении Ni-комплексов корролов (XCII), (XCIII), содержащих $COOC_2H_5$ -группы при C(3) и C(2), $LiAlH_4$ оба комплекса быстро превращаются в один и тот же коррол (XVI) [59].



При гидрировании Ni-комплекса 3,17-бензилоксиоктаметилоктадегидрокоррина над 10%-ным Pd/C в спирте при 20° образуются Ni-комплексы 3-окси-17-бензилокси- и 3,17-диоксиоктадегидрокоррина [63]. Окисление трифенилфосфин-Co(III)-октаалкилкорролов 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном приводит к 3,17-диформилпроизводным [30]. При термоллизе нитрата Ni-комплекса декаметилоктадегидрокоррина,

вероятно, происходит превращение CH_3 -группы в положении 3, в CN -группу по схеме: $-\text{CH}_3 \rightarrow -\text{CH}=\text{NOH} \rightarrow -\text{CN}$; нитрозирование вызывается нитрозными парами, образующимися при разложении NO_3^- -аниона [74]. Аналогичная реакция имеет место при термоллизе нитрата Ni-комплекса 1,19 - диэтоксикарбонилотктаалкилоктадегидрокоррина (CVIII6) [29, 56].

Металлокомплексы октадегидрокорринов с остатками пропионовой кислоты в β -положениях легко вступают в реакции, характерные для карбоновых кислот, они этерифицируются при кипячении в CH_3OH в присутствии HClO_4 [87]. Этерификация $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ -групп в положениях 8,12, которые менее стерически экранированы, протекает легче, чем этерификация этих групп в положениях 2,18. Реакция металлокомплексов октадегидрокорринов, содержащих $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ -группы, с окисью этилена приводит к соответствующим эфирам, являющимся продуктами присоединения одной молекулы окиси этилена [87].

Таким образом, металлокомплексы октадегидрокорринов обладают своеобразными химическими свойствами, изучение которых вносит значительный вклад в химию комплексных соединений и тетрапиррольных макроциклов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелентьева Т. А., Пекель Н. Д., Березовский В. М. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 2016.
2. Porphyrins and Metalloporphyrins, Amsterdam — Oxford — New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.
3. Johnson A. W., Kay I. T. J. Chem. Soc., 1965, p. 1620.
4. Jackson A. H., Kenner G. W., Smith K. M., Aplin R. T., Budzikiewicz H., Djerassi C. Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 2913.
5. Hush N. S., Dyke J. M., Williams M. L., Woolsey I. S. Mol. Phys., 1969, v. 17, p. 559.
6. Harrison H. B., Hodder O. J. R., Hodgkin D. C. J. Chem. Soc. B, 1971, p. 640.
7. Anderson B. F., Bartzak T. J., Hodgkin D. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1974, p. 977.
8. Grigg R., King T. J., Shelton G. Chem. Commun., 1970, p. 56.
9. Grigg R., Johnson A. W., Shelton G. Lieb. Ann. Chem., 1971, B. 746, S. 32.
10. Hitchcock P. B., McLaughlin G. M. J. Chem. Soc. Dalton, 1976, p. 1927.
11. Abeyskera A. M., Grigg R., Trocha-Grimshaw J., King T. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1979, p. 2184.
12. Dyke J. M., Hush N. S., Williams M. L., Woolsey I. S. Mol. Phys., 1971, v. 20, p. 1149.
13. Hush N. S., Woolsey I. S. J. Chem. Soc., Dalton, 1974, p. 24.
14. Hush N. S., Woolsey I. S. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4107.
15. Dolphin D., Harris R. L. N., Huppatz J. L., Johnson A. W., Kay I. T. J. Chem. Soc., 1966, p. 30.
16. Caughey W. S., Kosky W. S. Biochemistry, 1962, v. 1, p. 923.
17. Bormann D., Fischli A., Keese R., Eschenmoser A. Angew. Chem., 1967, v. 79, p. 867.
18. Grigg R., Johnson A. W., Shelton G. J. Chem. Soc., C, 1968, p. 1291.
19. Broadhurst M. J., Grigg R., Shelton G. J. Chem. Soc., Perkin I, 1972, p. 143.
20. Johnson A. W., Kay I. T. Proc. Chem. Soc., 1964, p. 89.
21. Johnson A. W. Pure and Appl. Chem., 1971, v. 25, p. 195.
22. Grigg R., Hamilton R. J., Jozefowicz M. L., Rochester C. H., Terrell R. J., Wickwar H. J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 1973, p. 407.
23. Johnson A. W. Pure and Appl. Chem., 1970, v. 23, p. 375.
24. Grigg R., Johnson A. P., Johnson A. W., Smith M. J. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 2457.
25. Hush N. S., Dyke J. M., Williams M. L., Woolsey I. S. J. Chem. Soc., Dalton, 1974, p. 395.
26. Grigg R., Johnson A. W., Shelton G. Chem. Commun., 1968, p. 1151.
27. Grigg R., Johnson A. W., Shelton G. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 2287.
28. Broadhurst J., Grigg R., Shelton G. Chem. Commun., 1970, p. 231.
29. Grigg R., Johnson A. W., Richardson K., Smith M. J. J. Chem. Soc., C, 1970, p. 1289.
30. Conlon M., Johnson A. W., Overend W. R., Rajapaksa A., Elson C. M. J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, p. 2281.
31. Murakami Y., Matsuda Y., Sakata K., Yamada S., Tanaka Y., Aoyama Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 163.
32. Abeyskera A. M., Grigg R., Trocha-Grimshaw J., Viswanatha V. J. Chem. Soc. Perkin I, 1977, p. 36.
33. Grigg R., Trocha-Grimshaw J., Viswanatha V. Tetrahedron Letters, 1976, p. 289.
34. Little W. A. Phys. Rev., A, 1964, v. 134, p. 1416.
35. Murakami Y., Matsuda Y., Yamada S. Chem. Letters, 1977, p. 689.
36. Murakami Y., Matsuda Y., Yamada S. J. Chem. Soc., Dalton, 1981, p. 855.
37. Matsuda Y., Yamada S., Murakami Y. Inorg. Chem. Acta, 1980, v. 44, p. 1309.
38. Johnson A. W. Chem. in Brit., 1967, v. 3, p. 253.
39. Harris R. L. N., Johnson A. W., Kay I. T. Chem. Commun., 1965, p. 355.
40. Clarke D. A., Grigg R., Harris R. L. N., Johnson A. W., Kay I. T., Shelton K. W. J. Chem. Soc., C, 1967, p. 1648.

41. Engel J., Gossauer A., Johnson A. W. J. Chem. Soc., Perkin I, 1978 p. 871.
42. Мелентьева Т. А., Пекель Н. Д., Березовский В. М. Ж. общ. химии, 1972, с. 183.
43. Hamilton A., Johnson A. W. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 3879.
44. Broadhurst M. J., Grigg R., Johnson A. W. J. Chem. Soc., Perkin I, 1972, p. 1124.
45. Broadhurst W. J., Grigg R., Johnson A. W. Chem. Commun., 1970, p. 807.
46. Мелентьева Т. А., Пекель Н. Д., Генохова Н. С., Березовский В. М. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 591.
47. Grigg R., Johnson A. W., Richardson K., Shelton K. W. Chem. Commun., 1968, p. 897.
48. Мелентьева Т. А., Пекель Н. Д., Березовский В. М. Ж. общ. химии, 1972, с. 180.
49. Мелентьева Т. А., Пекель Н. Д., Березовский В. М. Там же, 1974, с. 939.
50. Мелентьева Т. А., Генохова Н. С., Березовский В. М. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 366.
51. Мелентьева Т. А., Генохова Н. С., Березовский В. М. Ж. общ. химии, 1974, с. 934.
52. Hamilton A., Johnson A. W. Chem. Commun., 1971, p. 523.
53. Мелентьева Т. А., Генохова Н. С., Березовский В. М. Ж. общ. химии, 1977, с. 2797.
54. Пирсон Р. Дж., Зонгстад И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1258.
55. Пирсон Р. Дж. Там же, 1971, т. 40, с. 1258.
56. Grigg R., Johnson A. W., Richardson K., Shelton K. W. Chem. Commun., 1967, p. 1192.
57. Eschenmoser A., Scheffold R., Bertele E., Pesaro M., Gchwend H. Proc. Roy. Soc., A, 1965, v. 288, p. 306.
58. Grigg R., Shelton G., Sweeney A., Johnson A. W. J. Chem. Soc., Perkin I, 1972, p. 1789.
59. Arnold D. P., Johnson A. W. Chem. Commun., 1977, p. 787.
60. Inhoffen H. H., Buchler J. W., Puppe L., Rohbock K. Lieb. Ann. Chem. 1971, B. 747, S. 133.
61. Inhoffen H. H. Pure and Appl. Chem., 1968, v. 17, p. 443.
62. Inhoffen H. H., Ullrich J., Hoffman H. A., Klinzmann G. Tetrahedron Letters, 1969, p. 613.
63. Inhoffen H. H., Schwarz N., Heise K.-P. Lieb. Ann. Chem. 1973, S. 146.
64. Inhoffen H. H., Fattinger F., Schwarz N. Ibid., 1974, S. 412.
65. Inhoffen H. H., Ullrich J., Hoffman H. A., Klinzmann G., Scheu R. Ibid., 1970, B. 738, S. 1.
66. Johnson A. W., Overend W. R., Hamilton A. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1973, p. 991.
67. Dicker I. D., Grigg R., Johnson A. W., Pinnock H., Richardson K. van den Broek P. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 536.
68. Grigg R., Johnson A. W., van den Broek P. Chem. Commun., 1967, p. 502.
69. Barton D. H., Jones D. W. J. Chem. Soc., 1965, p. 3563.
70. Murakami Y., Aoyama Y., Nakanishi Sh. Chem. Letters, 1977, p. 991.
71. Johnson A. W., Overend W. R. Chem. Commun., 1971, p. 710.
72. Johnson A. W., Overend W. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans, I, 1972, p. 2681.
73. Woodward R. B., Hoffman R. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2511.
74. Grigg R., Johnson A. W., Richardson K., Shelton K. W. J. Chem. Soc., C, 1966, p. 655.
75. Elson C. M., Hamilton A., Johnson A. W. J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, p. 775.
76. Inhoffen H. H., Maschler H. Lieb. Ann. Chem., 1974, S. 1269.
77. Inhoffen H. H., Chimia, 1974, B. 28, S. 241.
78. Lexa D., Saveant J. M., Zickler J. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2786.
79. Elson C. M., Hamilton A., Johnson A. W. Chem. Commun., 1972, p. 453.
80. Мелентьева Т. А., Пекель Н. Д., Березовский В. М. Ж. общ. химии, 1970, с. 165.
81. Murakami Y., Aoyama Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 683.
82. Murakami Y., Sakata K., Tanaka Y., Matsuo T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 3622.
83. Nicholson R. S. Analyt. Chem. 1965, v. 37, p. 1351.
84. Мелентьева Т. А., Генохова Н. С. Ж. общ. химии, 1980, с. 422.
85. Генохова Н. С., Мелентьева Т. А. Там же, 1979, с. 1849.
86. Murakami Y., Yamada S., Matsuda Y., Sakata K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 123.
87. Пекель Н. Д., Мелентьева Т. А. Ж. общ. химии, 1979, с. 2706.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт, Москва