

Спектральные свойства порфиринов и их предшественников и производных

Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков

Институт химии растворов Российской академии наук

153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (093) 237–8509

Ивановский государственный химико-технологический университет

153460 Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, факс (093) 241–7995

Проанализированы, систематизированы и обобщены данные ИК-спектров, спектров ЯМР ^1H и электронных спектров поглощения порфиринов, их предшественников и производных.

Библиография — 105 ссылок.

Оглавление

I. Введение	656
II. ИК-спектры порфиринов, их предшественников и производных	656
III. Спектры ЯМР ^1H порфиринов и их предшественников	665
IV. Электронные спектры поглощения порфиринов и металлопорфиринов	675

I. Введение

Вопросы спектроскопии порфиринов подробно рассмотрены в ряде статей и монографий (см., например,^{1–8}). Однако успешное развитие синтетической химии порфиринов в течение последних 10–15 лет привело к тому, что в литературе появились спектральные характеристики новых гетероциклических соединений (порфиринов и их полупродуктов) самой сложной структуры. Следует отметить, что в большинстве опубликованных работ изучены спектры отдельных порфиринов и их предшественников с целью установления строения вновь синтезированных соединений. Однако не всегда удается сравнить данные разных спектральных методов, полученные в несопоставимых условиях и с привлечением ограниченного числа объектов.

Для установления связи между строением и спектральными свойствами сложных многоконтурных хромофоров, какими безусловно являются порфирины, необходимо комплексное исследование целого ряда соединений со структурой, изменяющейся от простой к сложной. Несомненный

интерес представляют пиррольные полупродукты, на примере которых можно проследить изменение спектральных характеристик по мере химической модификации макроцикла. В данном обзоре проанализированы, систематизированы и обобщены последние данные ИК-спектров, спектров ЯМР ^1H , а также электронных спектров поглощения (ЭСП) порфиринов, их производных и предшественников — моно-, ди- и тетрапиррольных соединений.

II. ИК-спектры порфиринов, их предшественников и производных

Метод ИК-спектроскопии позволяет не только идентифицировать соединения, но и проследить за изменением различных характеристик отдельных химических связей и всей молекулы в целом по мере ее химической модификации. Например, сведения об относительной прочности однотипных связей в молекулах можно получить, сравнивая величины силовых постоянных этих связей, которые можно вычислить из спектральных данных. Поскольку определить совокупности силовых постоянных из спектральных данных не всегда возможно, для качественных выводов об относительной прочности связей используют экспериментально измеренные частоты колебаний в ИК-спектрах, являющиеся функцией силовых постоянных связей и масс атомов. Сравнение частот однотипных колебаний для разных соединений возможно лишь в том случае, когда речь идет о характеристических колебаниях. Сдвиги частот характеристических колебаний непосредственно связаны с изменениями электронного состояния связей и фрагментов, в пределах которых локализованы рассматриваемые колебания.

Исследование большого числа близких по строению молекул позволяет уточнить отнесение различных колебаний к отдельным фрагментам порфиринового цикла.

Н.Ж.Мамардашвили. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии сольваток комплексов *d*-элементов ИХР РАН.

Телефон: (093)237–8512, e-mail: ngm@ihnr.polytech.ivanovo.su
Область научных интересов: синтетическая органическая химия, химия макрогетероциклических соединений, координационная химия, химия порфиринов.

О.А.Голубчиков. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией, заведующий кафедрой органической химии ИГХТУ. Телефон: (093)232–7378.

Область научных интересов: органическая химия, физическая химия, химия порфиринов.

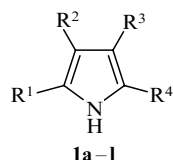
Дата поступления 29 марта 2001 г.

1. Пирролы

Инфракрасный спектр пиррола (**1a**) практически полностью расшифрован^{9,10} и может быть использован при исследовании его производных (табл. 1). Валентные колебания NH-связи пиррола в твердом состоянии проявляются в области $\sim 3500\text{ см}^{-1}$. В хлороформе происходит расщепление этой полосы на две компоненты (3400 и 3497 см^{-1}). При разбавлении раствора интенсивность полосы 3497 см^{-1} возрастает. Таким образом, полоса 3400 см^{-1} отвечает ассоциированным NH-связям, а полоса 3497 см^{-1} — свободным. Согласно расчетам, проведенным для изолированной молекулы пиррола, в ее спектре полоса валентных NH-колебаний находится в области 3491 см^{-1} (табл. 2).

К валентным колебаниям CH-связей пиррола относят две отчетливые полосы при 3100 и 3130 см^{-1} . Расчеты полуэмпирическим методом PM3 показывают¹¹ (см. табл. 2), что полоса большей интенсивности (при 3100 см^{-1}) соответствует колебаниям C(α)—H-связей, а меньшей интенсивности — C(β)—H-связей. К скелетным колебаниям пиррола относятся частоты в области $1350\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. В спектре этим колебаниям соответствует полоса большой интенсивности при 1350 см^{-1} и средней интенсивности при 1530 см^{-1} .

Исследования^{9–12} спектров замещенных пирролов **1b–l** показали, что химическая модификация молекулы приводит к существенным спектральным изменениям. Так, в спектре 3,4,5-триметил-2-этоксикарбонилпиррола (**1b**) проявляются деформационные колебания CH-связей алкильных групп.



Соединение 1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	H	H	H	H
b	Me	Me	Me	CO ₂ Et
c	Me	Et	Me	CO ₂ Et
d	Me	Bu ⁿ	Me	CO ₂ Et
e	Me	Bu ⁿ	Me	CO ₂ Bn
f	Me	Et	Me	CO ₂ Bn
g	CO ₂ Et	Et	Me	CO ₂ Bn
h	CO ₂ Et	Et	Me	CO ₂ H
i	CO ₂ H	Et	Me	CO ₂ Et
j	CO ₂ Et	Et	Me	I
k	I	Et	Me	CO ₂ Et
l	H	Bu ⁿ	Me	CO ₂ Et
m	H	Me	Me	H
n	Me	H	H	Me
o	Me	Me	Me	H
p	H	Me	Et	Me
q	H	Me	Et	CO ₂ Et
r	Me	Et	Me	CHO
s	Me	Me	Et	CHO

Таблица 1. Положения максимумов поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах пирролов **1a–l** (в таблетках KBr).^{9,10}

Соединение 1	Пиррольный фрагмент			Алкильный заместитель		$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$		
a ^a	3495	3100, 3130	1350, 1530	—	—	—	—
b	3458	—	1350, 1508	1380	1004	1667	1284
c	3456	—	1348, 1510	1379	1022	1664	1290
d	3458	—	1346, 1515	1386	1018	1680	1290
e	3450	—	1360, 1530	1380	1010	1670	1280
f	3451	—	1338, 1514	1380	1015	1690	1287
g	3450	—	1328, 1517	1377	1090	1685	1273
h	3453	—	1316, 1514	1378	1065	1702	1255
i	3452	—	1320, 1517	1384	1116	1687	1268
j	3466	—	1384, 1540	1370	1088	1686	1265
k	3450	—	1357, 1578	1382	1000	1680	1295
l	3454	3108	1352, 1564	1378	994	1637	1290

^a По данным работы².

Таблица 2. Частоты колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах пирролов **1a–l**, рассчитанные методом PM3.¹¹

Соединение 1	Пиррольный фрагмент			Алкильный заместитель		$\nu(\text{C}-\text{O})$
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$	
a	3491	3100, 3133	1355, 1530	—	—	—
b	3453	—	1350, 1512	1384, 1390	1007	1289
c	3459	—	1356, 1516	1386, 1399	1027	1293
d	3462	—	1348, 1510	1382, 1394	1021	1296
e	3447	—	1364, 1528	1380, 1392	1012	1284
f	3453	—	1340, 1516	1380, 1391	1011	1280
g	3450	—	1325, 1515	1379, 1395	1094	1278
h	3450	—	1320, 1510	1376, 1397	1069	1252
i	3448	—	1316, 1519	1380, 1391	1119	1270
j	3466	—	1386, 1544	1373, 1389	1086	1266
k	3454	—	1350, 1576	1376, 1382	1002	1290
l	3456	3112	1354, 1564	1371, 1384	994	1284

Полосы скелетных колебаний сдвинуты в сторону меньших частот и имеют большую интенсивность по сравнению с соответствующими полосами в спектре незамещенного пиррола. Увеличение интенсивности этих полос может быть обусловлено влиянием электроноакцепторной эфирной группы.

В пользу этого предположения свидетельствует следующий факт. В спектре 2-бензилоксикарбонил-3-метил-4-этил-5-этоксикарбонилпиррола (**1g**) наблюдается дальнейший низкочастотный сдвиг полос колебаний пиррольного кольца при увеличении их интенсивности. Из рассматриваемых молекул максимальный низкочастотный сдвиг скелетных колебаний наблюдается у α -карбоксипирролов **1h,i**. Также обращает на себя внимание смещение NH-колебаний этих пирролов в область низких частот. В спектре 4-бутил-3-метил-2-этоксикарбонилпиррола (**1l**) присутствует интенсивная полоса при 3108 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям СН-связей пиррольного кольца. Исследования показали, что она соответствует колебаниям именно $\text{C}(\alpha)\text{—H}$ -связи пиррола (β -положения заняты заместителями). Спектральные характеристики изомеров положения **1h,i** и **1j,k** мало отличаются друг от друга. Увеличение размеров алкильного заместителя (R) в 3,5-диметил-4-R-2-этоксикарбонилпирролах **1b–d** (R = Me, Et, Buⁿ) сопровождается в основном увеличением интенсивности полос СН-колебаний алкильных групп. Следует отметить характеристичность колебаний групп C=O, C—O, C—OH и C—I. Полосы, относящиеся к этим колебаниям, присутствуют в спектрах всего ряда соединений **1b–l** и позволяют идентифицировать синтезированный пиррол, определить его структуру и степень чистоты.

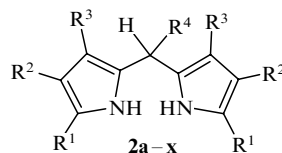
2. Дипирролилметаны

В работах ^{12–14} исследованы ИК-спектры дипирролилметанов **2a–x**. Их строение предварительно было изучено расчетными методами (методом молекулярной механики ММ+ и полуэмпирическим методом РМ3); полученные энергетические и геометрические параметры, соответствующие минимуму энергии, суммированы в работах ^{15,16}. На энергетические параметры молекулы дипирролилметана существенно влияют заместители в положениях 5 и 5', влияние алкильных заместителей в положениях 3, 3', 4 и 4' незначительно.

Как уже отмечалось, валентные колебания NH-связи пиррола проявляются в области 3495 см^{-1} . При переходе к дипирролилметану (**2x**) происходит низкочастотный сдвиг (на $\sim 40\text{ см}^{-1}$) полосы NH-колебаний, а при наличии фенильного заместителя в *мезо*-положении дипирролилметана (соединение **2w**) эта полоса сдвигается еще на 15 см^{-1} в коротковолновую область (табл. 3). Ниже приведено распределение зарядов на атомах в молекулах дипирролилметанов, которое показывает влияние электронных факторов при химической модификации молекулы.

Так, электроноакцепторные заместители (например, карбоксигруппа) в положениях 5 и 5' дипирролилметана уменьшают электронную плотность на атомах азота (соединение **2b**). Это сопровождается понижением частоты $\nu(\text{NH})$ на $\sim 40\text{ см}^{-1}$ (табл. 3, 4). Наличие электронодонорных меток-

Соединение	Заряды на атомах, усл. ед.				
	N(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
1a	0.337	–0.315	–0.162	–0.164	–0.309
2a	0.368	–0.296	–0.159	–0.101	–0.331
2b	0.425	–0.279	–0.184	–0.068	–0.358
2f	0.339	–0.312	–0.133	–0.133	–0.312
2w	0.387	–0.305	–0.164	–0.164	–0.311



Соединение 2	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	CO ₂ Et	Me	Me	H
b	CO ₂ H	Bu ⁿ	Me	H
c	CO ₂ Et	Et	Me	H
d	CO ₂ Et	Bu ⁿ	Me	H
e	H	Me	Me	H
f	CO ₂ Et	H	Me	H
g	H	Me	Bu ⁿ	H
h	CO ₂ H	Me	Bu ⁿ	Ph
i	CO ₂ H	Bu ⁿ	Me	Ph
j	COH	Me	Bu ⁿ	Ph
k	CO ₂ Et	Bu ⁿ	Me	Ph
l	CO ₂ Et	Me	Bu ⁿ	Ph
m	H	Me	Bu ⁿ	4-MeOC ₆ H ₄
n	CO ₂ H	Me	Bu ⁿ	4-MeOC ₆ H ₄
o	H	Me	Bu ⁿ	3-MeOC ₆ H ₄
p	CO ₂ H	Me	Bu ⁿ	3-MeOC ₆ H ₄
q	H	Me	Bu ⁿ	2-MeOC ₆ H ₄
r	CO ₂ H	Me	Bu ⁿ	2-MeOC ₆ H ₄
s	H	Me	Bu ⁿ	4-NO ₂ C ₆ H ₄
t	CO ₂ H	Me	Bu ⁿ	4-NO ₂ C ₆ H ₄
u	H	Me	Bu ⁿ	3-NO ₂ C ₆ H ₄

сигрупп в *мезо*-заместителях карбоксипроизводных **2n,p,r** вызывает высокочастотный сдвиг (на $\sim 15\text{ см}^{-1}$) полосы NH-колебаний по сравнению со спектром карбоксипроизводного **2b**. Чем больше плотность электронного облака на азоте, тем выше частота колебаний.

К валентным колебаниям СН-связей пиррола относят ¹² полосу большой интенсивности при 3100 см^{-1} (колебания связи $\text{C}(\alpha)\text{—H}$). Создание дипиррольной структуры сопровождается смещением этой полосы в высокочастотную область на $\sim 20\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 3). Введение арильного заместителя в *мезо*-положение дипирролилметана фактически не сказывается на СН-колебаниях пиррольных колец. Спектральные характеристики изомеров положения **2h,i** очень близки (см. табл. 4).

К скелетным колебаниям пиррола относится полоса большой интенсивности при 1350 см^{-1} и полоса средней интенсивности при 1530 см^{-1} . В дипирролилметане **2w** частота колебания C—C пиррольного фрагмента сдвинута на $\sim 5\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область. Алкилирование пиррольных колец и замещение одного из *мезо*-атомов водорода арильной группой сопровождаются увеличением этого сдвига (см. табл. 3, 4). Наличие электроноакцепторных заместителей в положениях 5 и 5' дипирролилметана приводит к понижению частоты $\nu(\text{C—C})$ пиррольного фрагмента по сравнению со спектром незамещенного дипирролилметана.

Расчет спектров дипирролилметанов показывает, что полоса большой интенсивности в области $1340\text{–}1365\text{ см}^{-1}$ соответствует именно C—C-колебаниям метанового мостика. Наличие электроноакцепторных нитрогрупп в арильных *мезо*-заместителях существенно увеличивает интенсивность этой полосы.

Колебания групп C=O, C—O и C—OH при переходе от пирролов к дипирролилметанам сохраняют характеристичность и позволяют идентифицировать синтезированный дипирролилметан. Из приведенных в табл. 1–4 данных видно, что при переходе от пирролов к дипирролилметанам в ИК-спектрах происходят существенные изменения. Включение пиррола в открытую сопряженную систему гексаме-

Таблица 3. Положения максимумов поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах пиррола **1a** и дипирролилметанов **2c–g,m,o,q,s,u,w,x**.^{12–14}

Соединение	$\nu(\text{NH})$		$\nu(\text{CH})$		$\nu(\text{C}—\text{C})^a$		$\nu(\text{C}—\text{C})^b$	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1a	3491	3495	3100, 3133	3100, 3130	1355, 1530	1350, 1530	—	—
2c	3448	3452	3124	3120	1335, 1517	1335, 1520	1364	1370
2d	3436	3432	3122	3125	1333, 1514	1330, 1525	1362	1370
2e	3446	3444	3123	3120	1330, 1507	1335, 1520	1364	1375
2f	3433	3430	3122	3125	1325, 1510	1330, 1520	1360	1380
2g	3434	3440	3123	3120	1325, 1512	1330, 1530	1360	1380
2m	3428	3430	3121	3120	1328, 1518	1330, 1530	1358	1360
2o	3432	3430	3121	3120	1324, 1520	1325, 1540	1358	1360
2q	3426	3421	3120	3122	1325, 1515	1330, 1525	1360	1365
2s	3448	3442	3122	3124	1326, 1521	1330, 1527	1362	1368
2u	3442	3440	3124	3128	1328, 1518	1330, 1530	1360	1360
2w	3438	3440	3124, 3166	3129, 3170	1346, 1525	1350, 1540	1362	1370
2x	3453	3455	3122, 3160	3122, 3160	1345, 1524	1330, 1530	1359	1360

Примечание. Здесь и в табл. 4, 5 буквами А и В обозначены соответственно расчетные и экспериментальные (в таблечках КВг) данные.

^a Валентные колебания пиррольного фрагмента; ^b валентные колебания метинового мостика.

Таблица 4. Положения максимумов поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах дипирролилметанов **2b,h–l,n,p,r,t,v**.^{15, 16}

Соединение 2	$\nu(\text{NH})$		$\nu(\text{C}—\text{C})^a$		$\nu(\text{C}—\text{C})^b$		$\nu(\text{C}=\text{O})$
	A	B	A	B	A	B	B
b	3416	3412	1310, 1520	1315, 1520	1354	1360	1675
h	3418	3410	1318, 1512	1321, 1510	1350	1358	1670
i	3421	3427	1320, 1522	1326, 1510	1354	1357	1685
j	3438	3435	1323, 1517	1332, 1510	1350	1355	1670
k	3444	3440	1322, 1520	1330, 1510	1350	1360	1675
l	3452	3445	1326, 1525	1330, 1514	1356	1360	1680
n	3430	3427	1330, 1515	1335, 1520	1360	1366	1685
p	3432	3429	1324, 1522	1330, 1530	1362	1365	1680
r	3433	3427	1320, 1524	1324, 1520	1356	1350	1690
t	3429	3434	1324, 1618	1329, 1522	1340	1342	1675
v	3433	3438	1319, 1520	1324, 1530	1342	1340	1678

^a Валентные колебания пиррольного фрагмента; ^b валентные колебания метинового мостика.

тилдипирролилметана, а также в циклическую систему октаметилпорфириногена⁷ сопровождается дальнейшим усложнением спектра. Однако наиболее сильный эффект наблюдается при включении пиррола в сопряженный макроцикл порфирина.

3. Порфирины

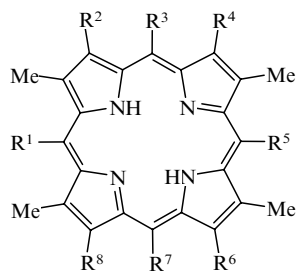
Для порфиринов в ИК-спектрах, помимо изменения частот колебаний связей, проявляются эффекты, обусловленные повышением симметрии молекулы (например, при образовании металлокомплексов) и ее понижением (например, при введении заместителей в макроцикл).

При исследовании этих эффектов целесообразно выделить два ряда соединений: 1) порфирины, содержащие атомы водорода в *мезо*-положениях макроцикла и заместители в β -положениях пиррольных фрагментов; 2) порфирины, содержащие заместители в *мезо*-положениях и атомы водорода в β -положениях пиррольных фрагментов.

В работах^{14, 17–21} исследованы ИК-спектры β -алкилированных порфиринов **3a–w**, в которых последовательно заме-

щаются два и четыре *мезо*-атома водорода на алкильные (CH_3 – C_6H_{13} , $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$), фенильные и арильные ($\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$, $\text{X} = \text{H}$, 4-OMe, 3-OMe, 2-OMe, 4-NO₂, 3-NO₂) заместители.

Энергетические и геометрические параметры молекул порфиринов, соответствующие минимуму энергии, суммированы в работах^{22, 23}. В табл. 5 представлены экспериментальные и рассчитанные методом РМЗ частоты колебаний порфиринов **3a–w**. *Мезо*-Алкильные заместители в порфиринах **3a–g** могут принимать самые различные конформации, однако расчет полуэмпирическим методом РМЗ показал, что предпочтительной конформацией алкильных заместителей является вытянутая зигзагообразная цепочка,²⁴ характерная для *n*-алканов в кристаллическом состоянии. Относительное расположение алкильных заместителей в положениях 5 и 15 с равной вероятностью может быть и цисоидным, и трансидным. Соответствующие конформеры, показанные на рис. 1, *a, b*, имеют одинаковую энергию стерического напряжения — 365 кДж·моль⁻¹. *Мезо*-Фенильные или *мезо*-арильные заместители в порфиринах **3h–s** располагаются перпендикулярно плоскости порфиринового макроцикла (рис. 1, *c, d*).²²



3a – w

Соединение 3	R ¹ , R ⁵	R ² , R ⁴ , R ⁶ , R ⁸	R ³ , R ⁷
a	Me	Me	H
b	Et	Me	H
c	Pr ⁿ	Me	H
d	Bu ⁿ	Me	H
e	C ₅ H ₁₁	Me	H
f	C ₆ H ₁₃	Me	H
g	C ₁₁ H ₂₃	Me	H
h	Ph	Bu ⁿ	H
i	4-OMeC ₆ H ₄	Bu ⁿ	H
j	3-OMeC ₆ H ₄	Bu ⁿ	H
k	2-OMeC ₆ H ₄	Bu ⁿ	H
l	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Bu ⁿ	H
m	3-NO ₂ C ₆ H ₄	Bu ⁿ	H
n	H	Bu ⁿ	Ph
o	H	Bu ⁿ	4-OMeC ₆ H ₄
p	H	Bu ⁿ	3-OMeC ₆ H ₄
q	H	Bu ⁿ	2-OMeC ₆ H ₄
r	H	Bu ⁿ	4-NO ₂ C ₆ H ₄
s	H	Bu ⁿ	3-NO ₂ C ₆ H ₄
t	H	Bu ⁿ	H
u	Et	Me	Ph
v	C ₆ H ₁₃	Me	Ph
w	C ₆ H ₁₃	Me	4-OMeC ₆ H ₄

Внеплоскостные деформационные колебания СН-связей порфиринов проявляются в области 830–850 см⁻¹. К ним относятся СН-колебания пиррольных колец и метиновых

мостиков макроцикла. Частота колебания $\gamma(\text{CH})$ в пиррольных фрагментах порфиринов повышается по сравнению с аналогичной частотой в пирроле, по мере того как при введении алкильных и арильных заместителей ослабляется взаимодействие $\text{C}(\beta) - \text{C}(\beta)$ -связей с π -системой макроцикла.

В спектрах не замещенных в β -положения порфиринов (*мезо*-тетраалкил- и -тетрафенилпорфирин) колебаниям $\gamma(\text{CH})$ соответствует сильная полоса в области 772–805 см⁻¹. У октаметил-, октаэтил-, додекаалкил- и додекафенилпорфиринов она отсутствует.^{25–27} Введение заместителей в *мезо*-положения макроцикла существенно влияет на частоту колебаний $\gamma(\text{CH})$: если для молекулы порфина этим колебаниям соответствует полоса при 772 см⁻¹, то для *мезо*-тетра(*изо*-бутил)порфина — при 780 см⁻¹. Более сильный эффект проявляется для тетрафенилпорфина, в спектре которого колебаниям $\gamma(\text{CH})$ соответствует полоса при 797 см⁻¹ (см.²⁵).

В ИК-спектре 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфина (**3t**) отсутствуют полосы внеплоскостных деформационных колебаний $\text{C}(\beta) - \text{H}$, а интенсивная полоса при 835 см⁻¹ относится к колебаниям $\gamma(\text{CH})$ *мезо*-атомов водорода (см. табл. 5). Эта полоса, отсутствующая в спектрах 5,15-диалкил-10,20-дифенилпорфиринов **3u–w**, в спектрах 5,15-диалкил- и 5,15-диарил- β -октаалкилпорфиринов **3a–m** находится в области ~830–850 см⁻¹.

Внеплоскостные деформационные колебания соседних СН-связей фенильных фрагментов, происходящие в одной фазе, сильно взаимодействуют между собой, поэтому положение соответствующих полос в спектрах обусловлено числом указанных связей. Эти полосы интенсивны и могут быть использованы для определения положения заместителя в фенильном фрагменте (табл. 6).

В спектрах 5,15-дифенилпорфиринов **3h,n** при 745 см⁻¹ наблюдается сильная полоса, появление которой связано со взаимодействием пяти соседних СН-связей (например, в монозамещенном бензоле).²⁵ Спектры ди(*мета*-R-фенил)порфиринов **3j,m,p,s** содержат полосы в областях 780–787 см⁻¹ (три соседние СН-связи) и 870–896 см⁻¹ (одна СН-связь). В спектрах ди(*орто*-R-фенил)порфиринов **3k,q** наблюдается полоса в области ~750 см⁻¹ (четыре соседние СН-связи), а в спектрах ди(*пара*-R-фенил)порфири-

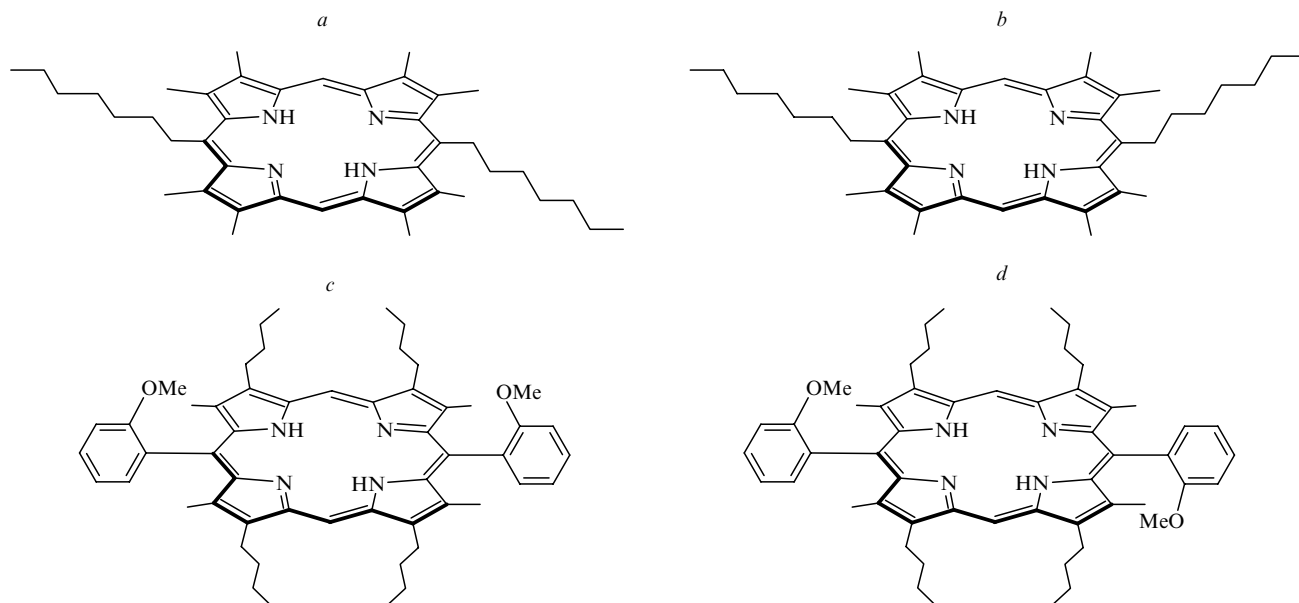


Рис. 1. Цисоидный (a) и трансидный (b) конформеры 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметил-5,15-ди-*n*-гептилпорфина и атропоизомеры (α,α (c), α,β (d)) 5,15-ди(2-метоксифенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфина.²²

Таблица 5. Частоты NH- и CH-колебаний (см^{-1}) порфиринового цикла β -октаалкилпорфиринов **3a–w**.^{14, 17, 24}

Соединение 3	$\nu(\text{NH})$		$\delta(\text{NH})$		$\gamma(\text{NH})$		$\nu(\text{CH})^a$		$\delta(\text{CH})^b$		$\gamma(\text{CH})^c$	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
a	3348	3346	980	960	708	695	3022	3027	1507	1502	830	832
b	3343	3342	974	963	707	695	3011	3016	1487	1497	825	832
c	3342	3340	986	964	710	700	3002	3008	1483	1491	829	834
d	3346	3345	992	970	712	700	2942	2940	1479	1484	835	836
e	3348	3346	1001	978	714	705	2926	2920	1480	1486	831	836
f	3347	3348	991	984	715	705	2907	2900	1478	1489	832	837
g	3352	3350	1003	980	721	710	2906	2880	1477	1486	833	838
h	3323	3320	992	980	720	700	2960	2960	1485	1488	840	842
i	3321	3315	1007	990	714	709	3006	3000	1484	1490	845	849
j	3323	3318	974	965	717	702	2984	2980	1478	1487	840	845
k	3332	3320	970	960	710	700	2970	2962	1481	1486	839	844
l	3325	3310	994	985	715	710	3025	3030	1494	1500	850	853
m	3332	3320	996	980	719	705	2994	2990	1479	1485	845	848
n	3327	3327	997	960	700	690	2884	2990	1490	1489	830	840
o	3318	3315	1005	986	718	706	2986	3010	1490	1500	845	850
p	3328	3320	994	978	704	690	3012	2940	1479	1485	830	840
q	3330	3324	981	970	705	690	2942	2920	1492	1500	849	852
r	3319	3310	1002	990	721	710	2931	3020	1493	1500	842	846
s	3336	3324	994	980	731	704	3014	2995	1479	1486	839	844
t	3338	3335	990	984	714	702	2994	2980	1476	1484	835	844
u	3342	3325	1010	974	728	710	3007	3060	1492	1500	—	—
v	3340	3328	1013	982	730	705	3028	3048	1484	1496	—	—
w	3347	3330	1017	990	728	700	3020	3035	1480	1492	—	—

^a Валентные колебания алкильных групп; ^b деформационные колебания алкильных групп; ^c внеплоскостные деформационные колебания метиновых мостиков.

нов **3i,l,o,r** — в области $840\text{--}848\text{ см}^{-1}$ (две соседние СН-связи) (см. табл. 6).

Плоскостные деформационные колебания СН-связей идентифицировать сложнее. Полосы в области $964\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ обычно относят²⁸ к $\delta(\text{CH})$ -колебаниям пиррольных фрагментов порфиринов. Это две узкие, близко расположенные, интенсивные полосы. В спектрах β -октаалкилпорфиринов сильных полос в этой области не наблюдается. Полосы средней интенсивности в области $1484\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ относят к $\delta(\text{CH})$ -колебаниям алкильных групп, их положение мало меняется при увеличении длины алкильного заместителя (см. табл. 5). Плоскостные деформационные колебания СН-связей фенильных фрагментов проявляются в области $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (см.²⁵). В случае *мезо*-дифенилоктаалкилпорфиринов к ним относят полосы средней интенсивности

при 1170 см^{-1} и 1050 см^{-1} , которые незначительно смещаются при введении электроакцепторных или электронодонорных заместителей в бензольные кольца (см. табл. 6). Спектры изомеров положения **3h,n** похожи. В случае тетрафенилпорфиринов колебания $\nu(\text{CH})$ фенильных заместителей наблюдаются в области 3100 см^{-1} . Таким образом, возможно, что полоса при 3000 см^{-1} имеет сложную природу вследствие проявления в этой области СН-колебаний и порфиринового, и бензольных циклов. В спектрах β -алкилированных порфиринов **3a–m,u–w** наблюдаются полосы в области 2940 см^{-1} , которые, вероятно, относятся к валентным колебаниям СН-связей алкильных групп.

Скелетные колебания порфиринового цикла проявляются в области $1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ (см.^{24,26}). В случае β -октаалкилпорфирина **3t** и 5,15-диалкил- β -октаметилпорфиринов

Таблица 6. Частоты колебаний (см^{-1}) СН-связей фенильных групп дифенил(арил)октаалкилпорфиринов **3h–m,o–w** (в таблетках KBr).^{4, 18}

Соединение 3	$\gamma(\text{C}(1) - \text{H})$	$\gamma(\text{C}(2) - \text{H})$	$\gamma(\text{C}(3) - \text{H})$	$\gamma(\text{C}(4) - \text{H})$	$\gamma(\text{C}(5) - \text{H})$	$\delta(\text{CH})$
h	—	—	—	—	745	1170, 1050
i	—	840	—	—	—	1174, 1065
j	870	—	780	—	—	1164, 1060
k	—	—	—	750	—	1179, 1050
l	—	846	—	—	—	1185, 1069
m	890	—	785	—	—	1162, 1071
o	—	844	—	—	—	1180, 1068
p	874	—	782	—	—	1170, 1067
q	—	—	—	754	—	1180, 1055
r	—	848	—	—	—	1184, 1073
s	896	—	787	—	—	1170, 1068
u	—	—	—	—	747	1172, 1060
v	—	—	—	—	750	1178, 1050
w	—	840	—	—	—	1174, 1075

3a–g в этой части ИК-спектра наблюдается ряд полос средней интенсивности. Для *мезо*-фенилзамещенных порфиринов отнесение полос скелетных колебаний затруднено из-за того, что происходит наложение колебаний порфиринового и бензольных циклов. Согласно данным работы²⁶, в области 1350–1600 см^{−1} проявляются полосы колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ бензольных колец. У *мезо*-тетрафенилпорфирина это три относительно слабые полосы (1489, 1570, 1590 см^{−1}), интенсивность которых возрастает с увеличением частоты. Соотношение интенсивностей этих полос в спектрах функциональных производных бензола определяется, как известно,²⁹ наличием или отсутствием сопряжения между фенильными фрагментами и функциональными группами. В случае *мезо*-тетрафенилпорфирина чередование полос по интенсивности такое же, как и в спектре дифенила.

Химическая модификация фенильных заместителей в *мезо*-фенилзамещенных порфиринах существенно влияет на скелетные колебания макроцикла.^{25, 26} Тетра(*орто*- и *мета*-R-фенил)порфирины существуют в виде двух атропоизомеров, вследствие чего происходит расщепление полосы при 1200 см^{−1}. В спектрах тетра(*пара*-R-фенил)порфиринов наблюдается одна сильная полоса около 1100 см^{−1}, которая закономерно смещается в низкочастотную область по мере увеличения массы заместителя. В спектрах ди(*орто*- и *мета*-R-фенил)порфиринов **3j, k, m, p, q, s** имеется четкий дублет при 1200 см^{−1}, а в спектрах *пара*-производных **3i, l, o, r** — сильная полоса при 1100 см^{−1} (для нитропроизводных) и при 1180 см^{−1} (для метоксипроизводных).

Атом азота в порфиринах более электроотрицательный, чем в пирроле, поэтому длина связей N—H (90 пм) в порфиринах на 10% меньше длины N—H-связи в пирроле. В силу этого к внеплоскостным деформационным колебаниям $\gamma(\text{NH})$ молекулы порфина относят частоты 719 и 725 см^{−1}, что на 160 см^{−1} выше, чем для пиррола, тогда как к плоскостным деформационным колебаниям $\delta(\text{NH})$ относят частоты 970 и 980 см^{−1}, что на 160 см^{−1} ниже, чем для пиррола.^{26, 30} Отсутствие соответствующих полос в спектрах металлопорфиринов является дополнительным подтверждением правильности их отнесения. В спектрах β -октаалкилпорфиринов **3a–w** колебания $\gamma(\text{NH})$ проявляются в области 690–710 см^{−1}, а $\delta(\text{NH})$ — в области 960–990 см^{−1} (см. табл. 5). Положение полос мало меняется при *мезо*-замещении в порфириновых макроциклах. Установить зависимость между эффектами заместителей (OMe, NO₂) в бензольных кольцах порфиринов **3i–m, o–s** и частотами деформационных NH-колебаний не удается.

Валентные колебания NH-связей порфиринов характерны и при их идентификации не возникает трудностей. Частота $\nu(\text{NH})$ порфиринов понижается на ~190 см^{−1} по сравнению с $\nu(\text{NH})$ пиррола, так как происходит перенос электронной плотности с пиррольных фрагментов на макроциклическую ароматическую π -систему. При этом помимо понижения частоты колебаний $\nu(\text{NH})$ наблюдается стабили-

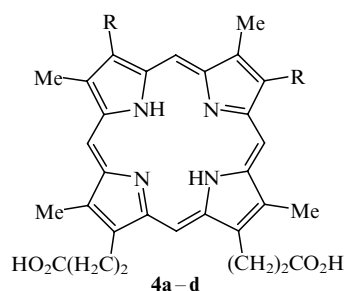
зация аниона порфирина. По мере роста ароматичности в ряду порфин–тетраазапорфин–фталоцианин происходит дальнейшее понижение (на ~15 см^{−1}) частоты валентных колебаний и стабилизация аниона порфирина (т.е. рост константы кислотной ионизации (табл. 7)).

Глубокое алкилирование, а также гидрирование порфиринов приводит к повышению частоты $\nu(\text{NH})$ вследствие увеличения электронной плотности на атомах азота. По сравнению с порфином в спектре октаалкилпорфирина **3t** происходит сдвиг полосы колебаний $\nu(\text{NH})$ на ~30 см^{−1} в высокочастотную область. Этот эффект усиливается (еще на ~10 см^{−1}) при введении в *мезо*-положения макроцикла электронодонорных алкильных заместителей (CH₃–C₆H₁₃, C₁₁H₂₃). В то же время введение в *мезо*-положения арильных заместителей приводит к смещению полосы колебаний $\nu(\text{NH})$ на ~15 см^{−1} в низкочастотную область по сравнению с аналогичной полосой в спектре порфирина **3t** (см. табл. 5).

4. Металлопорфирины

При образовании металлопорфирина из порфирина симметрия молекулы повышается, благодаря замещению двух атомов водорода координирующего центра порфиринового лиганда на атом металла и выравниванию геометрических параметров пиррольных фрагментов в металлокомплексах. Изменение геометрии молекулы порфирина при комплексобразовании отчетливо проявляется в ИК-спектрах: происходит уменьшение числа полос поглощения, повышение их симметричности и разрешенности. Это связано с вырождением энергии отдельных типов колебаний при повышении симметрии молекулы.^{2, 31–33}

Прежде всего в спектрах металлопорфиринов исчезают полосы поглощения NH-колебаний: валентных NH-колебаний в области 3345–3360 см^{−1} и деформационных NH-колебаний в областях 720–740 и 960–980 см^{−1} (см.^{2, 7}). Для мезопорфирина **4a**, протопорфирина **4b**, дейтеропорфирина **4c** и гематопорфирина **4d** наиболее чувствительной к введению металла является область «отпечатков пальцев», где сосредоточены скелетные колебания молекулы порфирина.³⁴



R = Et (**a**), CH=CH₂ (**b**), H (**c**), CH(Me)OH (**d**).

Образование металлопорфирина из порфирина резко меняет интенсивность полос в области 675–683 (I) и 705–711 см^{−1} (II). Значительное уменьшение интенсивности полосы I сопровождается ростом интенсивности полосы II. Положение этих полос мало зависит от природы металла. Другие скелетные колебания пиррольных колец порфирина менее чувствительны к введению металла в координационный центр молекулы.

Все полосы поглощения, обусловленные колебаниями периферийных заместителей порфирина, мало чувствительны к введению металла. Так, при образовании комплекса с двухвалентными металлами интенсивная полоса при 900 см^{−1} в спектре протопорфирина **4b** сохраняется. При переходе к комплексу порфирина с Mn(III) ее относительная интенсивность уменьшается, но положение не меняется. Ана-

Таблица 7. Частоты симметричных валентных колебаний NH-связей и константы кислотной ионизации по первой ступени (*K*₁) порфиринов в растворах ДМСО.⁷

Порфирин	$\nu(\text{NH})$, см ^{−1}	p <i>K</i> ₁
Порфин	3305	22.35 ± 0.02
Октаметилпорфирин	3311	—
<i>мезо</i> -Тетрафенилпорфирин	3315	21.15 ± 0.03
Тетрабензопорфирин	3305	18.53 ± 0.05
Тетраазапорфин	3300	12.36 ± 0.18
Фталоцианин	3290	10.73 ± 0.03
Мезопорфирин	3315	—
Дейтеропорфирин	—	25.30 ± 0.04

Таблица 8. Положения максимумов поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов порфиринов **4a** – **d**.^{7, 34}

Соединение 4	Комплексы с				
	Zn	Cu	Co	Pd	Mn ^a
a	831	832	832	834	839
	896	897	897	898	898
	950	951	951	952	958
	982	980	985	987	989
	1193	1194	1194	1194	1195
	1435	1433	1432	1433	1434
b	835	833	834	835	838
	900	898	902	902	917
	947	948	948	950	958
	984	987	990	992	993
	1193	1196	1200	1200	1200
	1434	1433	1435	1434	1435
c	833	833	833	834	850
	898	989	898	900	920
	950	952	952	954	956
	981	984	983	984	989
	1200	1200	1200	1200	1205
	1434	1437	1437	1438	1437
d	834	832	832	834	837
	928	920	928	832	930
	952	952	954	956	955
	982	982	984	985	990
	1193	1002	1203	1208	1210
	1433	1433	1433	1432	1433

^a Комплексы порфирин – Mn(Cl).

логичная картина наблюдается для комплексов мезопорфирина **4a** и гематопорфирина **4d**.³⁴ Наличие хотя бы двух свободных β -положений в пиррольных кольцах порфирина значительно меняет вид спектра. Так, в спектрах комплексов дейтеропорфирина **4c** по сравнению со спектром лиганда количество полос в области 900–1000 см^{-1} уменьшается, а их интенсивность возрастает.

Изменения в ИК-спектрах порфиринов при образовании комплексов с двухвалентными металлами зависят от природы металла (табл. 8, 9). Однако наибольшие изменения спектральных характеристик комплексов порфиринов наблюдаются в случае многозарядных ионов металлов. При образовании таких комплексов структура и симметрия молекулы металлопорфирина сильно меняются из-за выхода катиона из плоскости макроцикла.^{7, 35}

В случае комплексов мезо-тетрафенилпорфирина наибольшие изменения, связанные с образованием комплексов, происходят в той области спектра, где проявляются внеплоскостные деформационные колебания $\gamma(\text{CH})$ пиррольного кольца ($\sim 800 \text{ см}^{-1}$).²⁵ В ИК-спектре мезо-тетрафенилпорфирина в этой области имеются три полосы: 783, 797 и 810 см^{-1} , причем интенсивность первой и третьей полос одинакова и невелика. Полоса 797 см^{-1} — самая интенсивная. В спектре соответствующего металлопорфирина полоса 783 см^{-1} исчезает, интенсивность полосы 810 см^{-1} резко уменьшается и происходит ее смещение в область высоких частот. Вероятно, это связано с уменьшением электронной плотности в макроцикле при образовании комплекса.

Смещение полосы 797 см^{-1} в область высоких частот наблюдается для комплексов порфиринов с многозарядными ионами металлов. Для Mo(V) и W(V) она находится при 805 см^{-1} (см.³⁶). Смещение полосы 797 см^{-1} в спектрах комплексов многозарядных ионов, возможно, связано с особенностями геометрии этих комплексов. В данном случае ион существенно выходит из плоскости молекулы. Некопланар-

Таблица 9. Положения максимумов поглощения (см^{-1}) в ИК-спектрах мезо-тетраарилзамещенных комплексов порфиринов.^{20, 25}

Заместитель в бензольном кольце	Комплексы с				
	Zn	Ni	Co	Cu	Mg
H	737	752	740	745	735
	802	809	802	797	800
	971	980	974	977	982
	1070	1079	1073	1070	1075
	1171	1166	1176	1173	1164
	1171	1166	1176	1173	1164
2-OMe	742	758	747	751	740
	805	808	803	798	801
	994	1007	996	1000	1004
	1050	1050	1051	1049	1055
	1182	1184	1181	1179	1183
	1182	1184	1181	1179	1183
3-OMe	771	785	776	781	774
	806	810	808	803	800
	847	864	852	860	855
	1005	1009	1005	1003	1002
	1076	1092	1084	1080	1079
	1172	1155	1165	1162	1166
4-OMe	794	811	800	804	792
	850	854	844	840	853
	990	1001	993	998	995
	1110	1107	1109	1107	1109
	1174	1186	1178	1174	1174
	1174	1186	1178	1174	1174
2-Me	740	752	743	747	738
	811	816	809	804	810
	993	999	995	998	990
	1055	1067	1054	1051	1056
	1182	1176	1183	1181	1188
	1182	1176	1183	1181	1188
3-Me	770	784	773	776	768
	892	899	890	885	890
	790	792	792	799	789
	1001	1005	1001	1003	1000
	1107	1107	1100	1092	1083
	1155	1186	1153	1151	1164
4-Me	787	804	792	796	789
	854	859	852	847	852
	996	1007	999	1003	1001
	992	998	996	999	990
	1110	1090	1112	1108	1109
	1188	1175	1183	1180	1174

ное положение атома металла снижает возможность переноса σ - и π -электронной плотности с атома азота на атом металла, что должно уменьшать устойчивость комплексов.

Частоты и интенсивности полос в области 964–1030 см^{-1} , где проявляются плоскостные деформационные колебания $\delta(\text{CH})$ пиррольных фрагментов порфириновой молекулы, при комплексообразовании значительно изменяются. Следует отметить резкое возрастание интенсивности полосы 1003 см^{-1} в спектре мезо-тетрафенилпорфирина при комплексообразовании. Авторы работы³⁴ считают, что появление этой полосы в спектре обусловлено двумя типами колебаний пиррольных фрагментов: плоскостными деформационными $\delta(\text{CH})$ и валентными $\nu(\text{C}(\beta) - \text{C}(\beta))$. Как уже было отмечено, при введении электроакцепторных заместителей в пиррольный цикл происходит более сильное изменение дипольного момента молекулы в процессе колебания. Это приводит к значительным изменениям (как правило, к возрастанию) интенсивности полос внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний CH -связей. По аналогии можно связать возрастание интенсивности полосы 1003 см^{-1} в спектре мезо-тетрафенилпорфирина с перераспределением электронной плотности в молекуле при обра-

зовании комплекса. По-видимому, наибольший вклад в это поглощение вносят колебания $\delta(\text{CH})$.

При образовании комплексов с *мезо*-тетраарилзамещенными порфиринами и варьировании металлов существенно изменяется область ИК-спектра 690–758 см^{-1} (см. табл. 9), в которой проявляются две полосы внеплоскостных деформационных колебаний арильных групп. Положение первой из них зависит от природы металла и изменяется от 690 до 708 см^{-1} (см.^{20,25}). Вторая полоса — одна из самых интенсивных в ИК-спектрах металлокомплексов и находится в области 732–758 см^{-1} . Частоты и интенсивности полос валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{C})$ бензольных колец при образовании комплексов также значительно изменяются. Вместо трех полос средней интенсивности в области 1430–1590 см^{-1} проявляются две интенсивные полосы. В работе³⁷ отмечено, что при образовании комплекса на положение и интенсивность полосы $\nu(\text{C}-\text{C})$ (1590 см^{-1}) в спектре *мезо*-тетрафенилпорфирина не влияют различия в электронном строении *p*- и *d*-оболочек металла и различия в геометрическом строении координационного центра. То есть в данном случае отсутствует четкая корреляция между электронным строением координационного центра и частотой колебания $\nu(\text{C}-\text{C})$. Тем не менее можно констатировать, что изменение симметрии π -системы макроцикла при образовании комплексов влияет на колебания связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ бензольных колец.

В табл. 10 представлены спектральные характеристики комплексов 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина (**3t**) и его *мезо*-ди- (**3a-c, g-m**) и -тетразамещенных производных (**3u, w**) с Zn, Cu и Ni.³⁸ При образовании комплексов в ИК-спектрах наряду с исчезновением полос NH-

колебаний наблюдается уменьшение числа полос в тех областях, где проявляются колебания $\text{C}-\text{C}$ -связей пиррольных и бензольных колец. Введение иона металла в координационный центр молекулы порфирина не так сильно влияет на спектральные характеристики, как в случае протопорфирина и дейтеропорфирина, но эффект сопоставим по величине с изменениями, происходящими при координации *мезо*-тетрафенилпорфирина.

Особый интерес представляет область $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$, в которой наиболее четко проявляются «металлочувствительные» полосы. В спектрах всех комплексов имеются три полосы в областях $\sim 980, 955$ и 910 см^{-1} , причем положение первой и последней зависит от природы металла.^{27,38} Сдвиг этих полос в высокочастотную область увеличивается в ряду $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$. Следует отметить, что указанная последовательность соответствует гипсохромному сдвигу полос поглощения в ЭСП комплексов **3a-c, g-m, t, u, w** (см. табл. 10).³⁹ Полосы 955 и 910 см^{-1} в ИК-спектре медного комплекса октаэтилпорфирина относятся к деформационным колебаниям алкильных групп. Подтверждением этому является отсутствие указанных полос в спектре медного комплекса порфина.³⁴ Полоса 980 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям порфиринового кольца. Аналогичное отнесение сделано в работе²⁵ для медного комплекса октаэтилпорфирина.

Ион металла сильно влияет на частоты СН-колебаний метиновых мостиков *мезо*-незамещенного (**3t**) и *мезо*-дизамещенных β -октаалкилпорфиринов (**3a-s**).²⁷ Эти частоты в области 3110, 1220 и 835 см^{-1} относятся соответственно к валентным и деформационным (плоскостным и внеплоскостным) СН-колебаниям. Положения максимумов погло-

Таблица 10. Положения максимумов поглощения в ИК-спектрах (см^{-1}) и ЭСП (нм) комплексов β -октаалкилпорфиринов **3a-c, g-m, t, u, w**.^{38,39}

Соединение 3	ν^a для комплексов с			$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)^b$ для комплексов с			Соединение 3	ν^a для комплексов с			$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon)^b$ для комплексов с		
	Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni		Zn	Cu	Ni	Zn	Cu	Ni
a	834	835	836	570(3.66)	568(3.58)	556(3.42)	k	839	840	841	574(3.86)	570(3.90)	569(3.82)
	917	925	929	537(3.78)	534(3.74)	526(3.18)		912	920	924	540(4.29)	538(4.19)	535(4.26)
	977	982	989	409(4.63)	408(4.56)	398(4.17)		986	994	999	413(5.31)	410(5.17)	408(5.20)
	1217	1220	1226					1226	1228	1232			
b	836	837	838	570(3.65)	568(3.60)	510(3.45)	l	840	842	843	574(3.78)	572(3.70)	568(3.81)
	918	924	927	538(3.78)	535(3.42)	526(3.15)		907	912	921	541(4.30)	539(4.25)	536(4.20)
	982	987	992	409(4.62)	408(4.48)	398(4.20)		982	988	911	413(5.27)	410(5.20)	406(5.31)
	1231	1236	1239					1207	1214	1219			
c	835	836	837	572(3.64)	568(3.62)	558(3.38)	m	846	846	847	574(3.59)	570(3.59)	567(3.72)
	918	925	929	538(3.74)	536(3.42)	526(3.19)		918	924	928	540(4.17)	538(4.09)	536(4.01)
	982	988	994	410(4.61)	409(4.50)	398(4.18)		985	990	996	414(5.34)	412(5.41)	410(5.39)
	1233	1238	1242					1234	1240	1244			
g	836	836	838	572(3.60)	569(3.64)	558(3.40)	t	834	835	836	569(3.95)	569(3.86)	557(3.91)
	922	926	932	539(3.75)	535(3.50)	525(3.19)		911	918	922	538(3.62)	534(3.54)	526(3.60)
	984	987	995	411(4.58)	409(4.50)	397(4.19)		986	991	997	403(5.21)	399(5.17)	396(5.14)
	1234	1239	1246					1228	1231	1237			
h	836	837	838	575(3.99)	573(3.87)	570(3.79)	u	838	838	839	578(3.67)	576(3.60)	572(3.60)
	912	919	923	541(4.26)	539(4.31)	536(4.28)		912	917	920	544(3.82)	542(3.80)	539(3.84)
	980	985	992	412(5.01)	410(5.08)	408(5.13)		988	992	997	420(4.91)	418(4.90)	414(4.89)
	1220	1223	1229					1223	1227	1234			
i	840	842	843	573(3.96)	571(3.91)	569(3.90)	w	837	837	839	582(3.62)	580(3.69)	578(3.60)
	916	923	925	540(4.26)	538(4.31)	536(4.40)		915	920	924	547(3.80)	544(3.78)	542(3.81)
	980	986	992	411(5.08)	409(5.11)	406(5.21)		986	990	995	422(4.92)	420(4.94)	416(4.89)
	1222	1225	1231					1225	1228	1233			
j	838	839	840	574(3.87)	571(3.80)	568(3.92)							
	910	916	920	540(4.30)	537(4.38)	535(4.36)							
	988	994	998	413(5.20)	411(5.13)	409(5.27)							
	1209	1215	1220										

^a В таблетках КВг. ^b Раствор в хлороформе.

щения деформационных СН-колебаний метиновых мостиков в исследованных порфиринах представлены в табл. 10. Чем сильнее координирован металл, чем выше его электроотрицательность, тем больше сдвиг в высокочастотную область. Плоскостные деформационные колебания сильнее зависят от природы металла, чем внеплоскостные. Закономерность, установленная для $\delta(\text{CH})$ - и $\gamma(\text{CH})$ -колебаний метиновых мостиков, согласуется с изменениями, происходящими в области 1000 см^{-1} ИК-спектра при образовании комплексов, и подтверждается при исследовании ЭСП.

Таким образом, исследование ИК-спектров показало, что введение иона металла в порфирин существенно влияет на макроцикл, особенно на состояние его π -электронной системы, и меняет частоты и интенсивности колебаний большинства связей и фрагментов молекулы.

III. Спектры ЯМР ^1H порфиринов и их предшественников

Как показали исследования последних десятилетий, спектры ЯМР ^1H очень информативны и хорошо отражают структурное своеобразие порфиринов.^{40–59} Наличие протяженной делокализованной π -электронной системы макроцикла порфиринов приводит к возникновению сильного кольцевого тока в их молекулах, помещенных в магнитное поле. Кольцевой ток вызывает анизотропное экранирование протонов, находящихся в поле его действия, и наряду с диамагнитной составляющей спаренных σ -электронов приводит к сильному сдвигу их сигнала в спектрах ЯМР ^1H . Можно утверждать, что кольцевой ток и ароматичность порфиринов изменяются односторонне под влиянием одних и тех же изменений молекулярной структуры и среды. Особенно явно это проявляется при сравнении спектров порфиринов и их предшественников.

1. Пирролы

Химические сдвиги протонов зависят от электронной плотности на атоме водорода, от кольцевого тока молекулы, π -электронного заряда на атоме, связанном с рассматриваемым протоном, и от стерических эффектов, обусловленных взаимодействием с заместителями или гетероатомами цикла. Разделение этих влияний, как правило, связано с серьезными трудностями.

Введение в молекулу пиррола заместителей приводит к существенным спектральным изменениям.^{9,10,13} Сравнение характеристик пиррола (**1a**) и 3,4-диметилпиррола (**1m**) (табл. 11) показывает, что положение сигналов протонов СН-групп пиррольного кольца не меняется. Вероятно, β -замещение пиррольного цикла мало влияет на состояние π -электронной системы молекулы. По сравнению с незамещенным пирролом в спектре 2,3,4-триметилпиррола (**1o**) сигналы α -H на 1.06 м.д. сдвинуты в сильное поле, что, вероятно, обусловлено положительным индуктивным эффектом метильной группы. Соответственно, слабopольное смещение (0.43 м.д.) сигнала α -H при переходе от 3,4-диметилпиррола (**1m**) к 4-метил-3-этил-2-этоксикарбонилпирролу (**1q**) вызвано влиянием электроноакцепторной эфирной группы.

Наиболее сильные изменения при химической модификации молекулы наблюдаются в области сигналов протонов β -метильных и NH-групп (см. табл. 11). Увеличение числа метильных групп в пирроле при переходе от соединения **1m** к соединению **1o** приводит к смещению сигналов протонов алкильных заместителей на 0.13 м.д. в сильное поле. При введении в молекулу электроноакцепторной эфирной или формильной групп происходит слабopольное смещение этих сигналов на ~ 0.2 м.д. Среди рассматриваемых структур у карбоксипроизводных этот химический сдвиг максимальный (~ 0.5 м.д.).

Таблица 11. Положение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ^1H пиррола (**1a**) и его производных **1b–s**, **5a,b**.^{9,10,12}

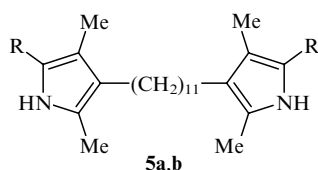
Соединение	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\beta\text{-CH}_3)$	$\delta(\beta\text{-Alk})$	$\delta(\alpha\text{-заместитель})$		$\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$	
				H	другой заместитель	CH ₃	CH ₂
1a	7.62 c (1H)	—	—	6.18 c (2H)	—	—	—
1b	9.00 c (1H)	2.08 c (3H)	1.75 c (3H)	—	2.02 c	1.30 т	4.16 кв
1c	9.68 c (1H)	2.24 c (3H)	1.17 т (3H), 2.45 кв (2H)	—	2.59 c	1.38 т	4.35 кв
1d	8.62 c	2.20 c	0.95 т, 1.28 м, 1.82 м, 2.28 т	—	2.13 c	1.28 т	4.23 кв
1e	8.84 c	2.21 c	0.84 т, 1.30 м, 1.82 м, 2.27 т	—	2.09 c	7.27 ^a м	5.22 м
1f	8.80 c	2.23 c	0.89 т, 2.41 кв	—	2.01 c	7.25 ^a м	5.19 м
1g	8.75 c	2.24 c	0.84 т, 2.69 кв	—	—	7.30 ^a м, 1.33 т	4.32 м
1h	9.88 c	2.54 c	0.87 т, 2.69 кв	—	12.60 c	1.32 т	4.31 кв
1i	10.05 c	2.53 c	0.88 т, 2.71 кв	—	12.64 c	1.33 т	4.30 кв
1j	8.88 c	2.20 c	0.85 т, 2.71 кв	—	—	1.26 т	4.24 кв
1k	9.01 c	2.18 c	0.84 т, 2.74 кв	—	—	1.27 т	4.23 кв
1l	9.82 c (1H)	2.22 c (3H)	0.87 т, 1.87 м, 1.29 м, 2.65 т	6.20 c (1H)	—	1.32 т	4.31 кв
1m	7.17 c (1H)	2.01 c (6H)	—	6.18 c (2H)	—	—	—
1n	6.97 c (1H)	1.50 c (2H) ^b	—	—	5.11 c (6H)	—	—
1o	6.72 c (1H)	2.02 c (6H)	—	6.02 c (1H)	5.12 c (3H)	—	—
1p	6.99 c (1H)	1.86 c (3H)	1.05 т (3H), 2.37 кв (2H)	5.09 c (1H)	—	—	—
1q	9.88 c (1H)	2.24 c (3H)	1.14 т (3H), 2.40 кв (2H)	6.61 c (1H)	—	1.32 т	4.27 кв
1r	10.87 c	2.27 c	1.05 т, 2.36 кв	—	9.45 c	—	—
1s	10.09 c	2.24 c (3H)	1.21 т (3H), 2.74 кв (2H)	—	6.89 c (3H), 9.58 c (1H)	—	—
5a	9.73 c	2.22 c	1.08–1.58 м, 2.18–2.44 м	—	2.14 c	1.31 т	4.25 кв
5b	9.84 c	2.27 c	1.26 м, 2.27–2.48 м	—	9.54 c	—	—

Примечание. Здесь и далее приведены спектры ЯМР ^1H , измеренные в CDCl_3 , химические сдвиги (δ) даны в м.д. ^a Сигналы протонов фенильных групп. ^b Сигналы β -H.

Более существенно меняются химические сдвиги сигналов протонов NH-групп. Метилирование пиррольного кольца (соединения **1a** и **1o**) сопровождается сильнополюсным смещением этих сигналов на ~0.9 м.д. (см. табл. 11). При введении в α -положения пирролов электроноакцепторных групп происходит слабополюсное смещение сигналов протонов NH-групп (до 3.3 м.д.).

Полученные спектральные характеристики (интенсивность и мультиплетность сигналов) хорошо согласуются со структурами синтезированных пирролов. Сигналы протонов эфирной (1.2–4.5 м.д.) и карбоксильной групп (9.45–12.65 м.д.) сохраняют высокую характеристичность и не перекрываются с сигналами других протонсодержащих группировок.

При переходе от соединений **1c,q** к β -связанным пирролам **5a,b** существенных изменений в химических сдвигах сигналов протонов β -алкильных заместителей и функциональных групп не наблюдается.



R = CO₂Et (a), CHO (b).

В спектрах ЯМР ¹H соединений **5a,b** интересным является расположение сигналов метиленового мостика (CH₂)₁₁, связывающего β -положения пиррольных фрагментов.⁶⁰ Сигналы протонов двух метиленовых групп, непосредственно связанных с пиррольным кольцом, проявляются (см. табл. 11) отдельно от сигналов протонов всех остальных девяти звеньев мостика. Распределение интенсивности сигнала указывает на относительное число эквивалентных протонов (4 и 18 соответственно). По сравнению со спектром пиррола **1r** сигналы протонов NH-групп соединения **5b** сдвигаются в сильное поле и уширяются. Так как структуры биспирролов **5a,b** представляют собой два изолированных друг от друга пиррольных кольца, то наблюдаемые изменения связаны, по-видимому, с тем, что в растворе имеется набор конформеров с различным относительным расположением пиррольных ядер. Это приводит к неэквивалентности положений NH-групп в биспиррольной молекуле (ядра, находящиеся в различных молекулах или в различных положениях одной молекулы, экранируются неодинаково). Напротив, сдвиг сигналов протонов NH-групп в слабое поле в аналогичных дипирролилметанах и биладиенах обусловлен увеличением размеров сопряженной системы и повышением ароматичности пиррольных циклов.⁶¹

2. Дипирролилметаны

Сравнение спектров ЯМР ¹H соединений **1b** и **2a** показывает, что существенных изменений в области сигналов протонов NH-групп не происходит^{12,13} (табл. 11, 12). Это, вероятно, объясняется отсутствием сопряжения между близлежащими π -электронными пиррольными системами. При переходе от незамещенного дипирролилметана к карбоксипроизводным наблюдается слабополюсный сдвиг сигналов протонов групп NH (на ~0.5 м.д.), что, вероятно, связано с электроноакцепторным влиянием карбоксильных групп. Метилирование β -положений дипирролилметана сопровождается небольшим сильнополюсным смещением сигналов протонов NH-групп. Величина сдвига последовательно увеличивается при переходе от β -диалкилзамещенного дипирролилметана к β -тетраалкилзамещенному и по мере увеличения длины алкильного заместителя (соединения **2a,c,d**), что согласуется с

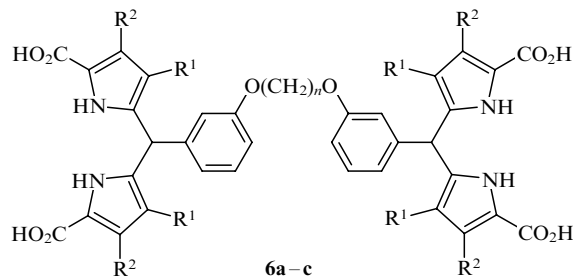
положительным индуктивным эффектом алкильных заместителей.

Введение в *мезо*-положение дипирролилметана фенильного заместителя (соединение **2k**) приводит к небольшому слабополюсному сдвигу сигнала протонов NH-групп на 0.2 м.д. по сравнению со спектром незамещенного дипирролилметана. В спектре структурного изомера **2l** этот сдвиг увеличивается. Данные изменения, вероятно, можно объяснить небольшим отрицательным индуктивным эффектом фенильных групп.

На положения сигналов β -алкильных протонов практически не влияет химическая модификация положений 5 и 5' молекулы дипирролилметана (переход от этоксикарбонильных производных к карбоксильным). В то же время следует отметить, что введение фенильного заместителя в *мезо*-положение молекулы сопровождается сильнополюсным сдвигом (на ~0.7 м.д.) сигналов протонов метильных заместителей в положениях 3 и 3' (см. табл. 12). Этот эффект обусловлен экранирующим действием кольцевого тока фенильного заместителя.

В спектрах ЯМР ¹H 5,5'-диэфиров **2a,c,d,f,k,l** сигналы *мезо*-протонов расположены в области 3.73–4.12 м.д. и проявляются в виде четкого синглета. При переходе к 5,5'-дикарбоксипроизводным **2b,h,i,n,p,r**, как и следовало ожидать, происходит сдвиг сигналов в слабое поле (на ~2 м.д.) (см. табл. 12). Электроноакцепторное влияние карбоксигруппы одинаково проявляется как в *мезо*-незамещенных, так и в *мезо*-арилзамещенных дипирролилметанах. При введении в *мезо*-положение молекулы порфирина фенильного заместителя слабополюсный сдвиг увеличивается на ~0.5 м.д. как в этоксикарбонильных, так и в карбоксипроизводных. Это, вероятно, можно объяснить небольшим отрицательным индуктивным эффектом заместителя. Сигналы *мезо*-протонов структурных изомеров **2k,l** находятся в области ~4.0 м.д., а протонов фенильных фрагментов — в области 6.6–6.9 м.д. (см. табл. 12). Сигналы протонов незамещенных *мезо*-фенильных групп соединений **2h–l** проявляются в спектрах ЯМР ¹H в виде дублета *орто*-протонов и мультиплета *мета*- и *пара*-протонов. *пара*-Замещение (соединения **2n,t**) приводит к тому, что наряду с дублетом *орто*-протонов появляется дублет *мета*-протонов. В спектрах *мета*-замещенных дипирролилметанов **2p,v** сигналы *мета*- и *пара*-протонов снова сливаются в мультиплет.

В линейных тетрапиррольных соединениях **6a–c** происходит слабополюсный сдвиг сигналов *мезо*-протонов на ~1.5 м.д., а положение сигналов протонов β -алкильных и NH-групп меняется мало по сравнению со спектрами мономерного аналога **2c**.



R¹ = Me, R² = Et, n = 3 (a); R¹ = Et, R² = Me, n = 4 (b);
R¹ = Me, R² = Et, n = 4 (c).

Более существенные изменения происходят в замкнутых тетрапиррольных структурах. Согласно данным работы⁶¹ при переходе от пиррола к октаметилпорфириногену происходит смещение сигналов протонов β -алкильных и NH-групп в сильное поле на 0.65 и 0.28 м.д. соответственно. Это смещение, вероятно, обусловлено положительным индуктив-

Таблица 12. Положение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ^1H дипирролилметанов и их производных.^{12–14}

Соединение	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\beta\text{-CH}_3)$	$\delta(\text{мезо-H})$	$\delta(\text{Alk})$	$\delta(\text{Ar})$
2a	9.24 c (2H)	2.92 c (6H)	3.87 c (2H)	1.87 c (6H)	—
2b	9.55 c (2H)	2.94 c (6H)	5.30 c (2H)	0.82 т (6H), 1.25 м (4H), 1.85 м (4H), 2.30 т (4H)	—
2c	9.14 c (2H)	2.97 c (6H)	3.73 c (2H)	0.98 т (6H), 2.30 кв (4H)	—
2d	9.10 c (2H)	2.91 c (6H)	3.80 c (2H)	0.84 т (6H), 1.25 м (4H), 1.86 м (4H), 2.31 т (4H)	—
2f	9.20 c (2H)	2.94 c (6H)	3.78 c (2H)	6.49 c (2H)	—
2h	9.75 c (2H)	2.21 c (6H)	5.81 c (1H)	0.80 т (6H), 1.21 м (4H), 1.87 м (4H), 2.23 т (4H)	6.68 м (3H; 3,4-H), 6.90 д (2H; 2-H)
2i	9.69 c (2H)	2.22 c (6H)	5.89 c (1H)	0.79 т (6H), 1.22 м (4H), 1.90 м (4H), 2.25 т (4H)	6.61 м (3H; 3,4-H), 6.90 д (2H; 2-H)
2j	9.81 c (2H)	2.16 c (6H)	4.84 c (1H)	0.94 т (6H), 1.20 м (4H), 1.92 м (4H), 2.34 т (4H)	6.65 м (3H; 3,4-H), 6.90 д (2H; 2-H)
2k	9.32 c (2H)	2.22 c (6H)	4.01 c (1H)	0.81 т (6H), 1.19 м (4H), 1.87 т (4H), 2.28 т (4H)	6.60 м (3H; 3,4-H), 6.90 д (2H; 2-H)
2l	9.52 c (2H)	2.23 c (6H)	4.12 c (1H)	0.83 т (6H), 1.20 м (4H), 1.85 м (4H), 2.32 т (4H)	6.69 м (3H; 3,4-H), 6.90 д (2H; 2-H)
2n	9.69 c (2H)	2.20 c (6H)	5.88 c (1H)	0.81 т (6H), 1.19 м (4H), 1.89 м (4H), 2.28 т (4H)	6.70 д (2H; 3-H), 6.92 д (2H; 2-H), 3.66 c (3H; CH_3O)
2p	9.48 c (2H)	2.22 c (6H)	5.31 c (1H)	0.82 т (6H), 1.21 м (4H), 1.84 м (4H), 2.34 т (4H)	6.72 м (2H; 3,4-H), 6.92 д (2H; 2-H), 3.68 c (3H; CH_3O)
2r	9.52 c (2H)	2.20 c (6H)	5.89 c (1H)	0.84 т (6H), 1.20 м (4H), 1.79 м (4H), 2.34 т (4H)	6.74 м (3H; 3,4-H), 6.96 д (1H; 2-H), 3.70 c (3H; CH_3O)
2t	9.54 c (2H)	2.24 c (6H)	5.83 c (1H)	0.80 т (6H), 1.24 м (4H), 1.80 м (4H), 2.36 т (4H)	6.68 д (2H; 3-H), 6.90 д (2H; 2-H)
2v	9.56 c (2H)	2.27 c (6H)	5.81 c (1H)	0.83 т (6H), 1.19 м (4H), 1.82 м (4H), 2.36 т (4H)	6.74 м (2H; 3,4-H), 6.98 д (2H; 2-H)
2x ^a	7.81 c (2H)	—	3.80 c (2H)	1.82 c (6H)	—
6a	9.07 c (4H)	2.17 c (12H)	5.44 c (2H)	0.86 т (12H), 2.29 кв (8H)	6.95 т (4H; 3,4-H), 7.13 м (4H; 2-H), 4.12 м (2H; CH_2), 3.54 т (4H; OCH_2)
6b	9.62 c (4H)	2.19 c (12H)	5.36 c (2H)	0.84 т (12H), 2.31 кв (8H)	7.03 м (4H; 3,4-H), 7.28 м (4H; 2-H), 4.10 м (4H; CH_2), 3.78 т (4H; OCH_2)
6c	9.20 c (4H)	2.21 c (12H)	5.28 c (2H)	0.82 т (12H), 2.30 кв (8H)	7.14 м (4H; 3,4-H), 7.31 м (4H; 2-H), 4.12 м (4H; 2- CH_2), 3.84 т (4H; OCH_2)

^a По данным работы³⁰.

ным эффектом метильных групп в β -положениях. Введение метильной группы в α -положение пиррола также приводит к сдвигу сигнала β -алкильных протонов в сильное поле.

3. Порфирины

Наибольший интерес представляют сопряженные макроциклические структуры. В их молекулах при наложении внешнего магнитного поля возникают кольцевые токи, которые вносят главный вклад в наблюдаемые химические сдвиги. Теоретический анализ спектров ЯМР ^1H свидетельствует, что положение сигналов протонов порфиринов определяется

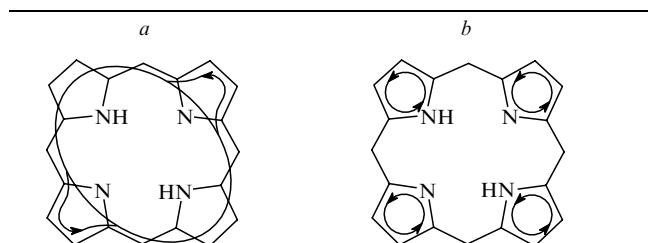


Рис. 2. Схематическое изображение контуров кольцевых π -электронных токов в молекуле порфирина. *a* — макроциклический ток, *b* — локальные токи.^{7,25}

главным образом силой кольцевых π -электронных токов — макроциклического, охватывающего молекулу в целом, и локальных, сосредоточенных в пиррольных ядрах. Следует отметить, что макроциклический ток имеет (рис. 2) главное «русло», соответствующее основному 18-членному контуру сопряжения, и «рукава», образованные полуизолированными связями $\text{C}(\beta)\text{—C}(\beta)$ в пирролениновых ядрах.

Протоны в β - и *мезо*-положениях являются экзоциклическими по отношению к макроциклическому и локальным пиррольным токам и находятся под дезэкранирующим действием последних. Их сигналы наблюдаются в слабом поле: от 9.7 до 11.2 м.д. для *мезо*-протонов и от 8.5 до 9.9 м.д. для β -протонов (табл. 13). Протоны NH-групп являются экзоциклическими по отношению к локальным кольцевым токам и эндоциклическими по отношению к макроциклическому току. Экранирующее действие последнего, безусловно, преобладает, и сигналы протонов NH-групп наблюдаются в очень сильном поле: от -1.4 до -4.4 м.д. (см. табл. 13).

β -Атомы водорода пиррольных и пирролениновых фрагментов, в принципе, не эквивалентны, однако при комнатной температуре происходят быстрые в шкале времени ЯМР превращения, и сигналы β -протонов усредняются. При низких температурах можно наблюдать два разных пика, соответствующих резонансному поглощению энергии протонами пиррольных и пирролениновых $\beta\text{-CH}$ -группировок.^{7,62}

Таблица 13. Химические сдвиги (м.д.) β - и *мезо*-протонов, а также протонов NH-групп в спектрах ЯМР ^1H порфиринов.⁷

Порфирин	$\delta(\beta\text{-H})$	$\delta(\text{мезо-H})$	$\delta(\text{NH})$
Порфин	9.74	10.58	−3.76
Порфин ^a	9.92	11.22	−4.40
Октаэтилпорфин	—	10.18	−3.70
Этиопорфин-I	—	10.10	−3.67
Тетра- <i>изо</i> -бутилпорфирин	9.41	—	−2.73
Тетра- <i>н</i> -пентилпорфирин	9.28	—	−2.75
Тетрафенилпорфирин	8.70	—	−2.81
Тетрафенилпорфирин ^a	8.45	—	−2.38
Тетра(2-метилфенил)порфирин	8.60	—	−2.66
Тетра(2-метоксифенил)порфирин	8.65	—	−2.68
Тетра(2-бромфенил)порфирин	8.45	—	−2.63
Тетра(2-аминофенил)порфирин	8.82	—	−2.72
Тетра(3-метоксифенил)порфирин	8.85	—	−2.85
Тетра(3-нитрофенил)порфирин	8.77	—	−2.96
Тетра(3-бромфенил)порфирин	8.82	—	−2.91
Тетра(3-гидроксифенил)порфирин ^a	8.52	—	−2.45
Протопорфирин	—	9.96	−4.08
Хлорин	—	9.65	−1.40
Дейтеропорфирин ^a	9.66	11.21	—

Примечание. Во всех тетразамещенных порфинах заместители находятся в *мезо*-положениях. ^a Измеряли спектр раствора в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

При переходе от порфина к хлорину в спектрах ЯМР ^1H сигналы протонов NH-групп смещаются в слабое поле, а *мезо*-протонов — в сильное поле, т.е. навстречу друг другу. Это свидетельствует об уменьшении напряженности индуцированного магнитного поля, создаваемого макроциклическим кольцевым током.^{7,62} На наш взгляд, такие изменения обусловлены двумя следствиями гидрирования одной из $\text{C}(\beta)=\text{C}(\beta)$ -связей. Во-первых, в результате гидрирования связи $\text{C}(\beta)=\text{C}(\beta)$ число носителей заряда, обеспечивающих макроциклический кольцевой ток, уменьшается на два электрона, и соответственно уменьшается сила макроциклического кольцевого тока. Во-вторых, исчезает один из «рукавов», по которому протекает этот ток, т.е. уменьшается эффективный диаметр кольцевого проводника. В результате напряженность магнитного поля, индуцированного макроциклическим кольцевым током, уменьшается.

При переходе от раствора порфина (P) в дейтерохлороформе к раствору в трифторуксусной кислоте происходит превращение нейтральной формы H_2P в двукратно протонированную H_4P^{2+} , у которой избыточный положительный заряд находится главным образом на четырех атомах азота. При этом электронная плотность на центральных атомах водорода резко уменьшается, что подтверждается расчетом нейтральной и протонированной форм порфина методом РМЗ.⁶³ В связи с этим следовало ожидать, что при протонировании порфина сигнал протонов NH-групп в спектре ЯМР ^1H будет смещаться в слабое поле. Однако наблюдается смещение сигналов в сильное поле на ~ 0.7 м.д. (см. табл. 13). Одновременно сигналы β - и *мезо*-протонов смещаются в слабое поле. Такой характер спектральных изменений указывает на существенное увеличение напряженности магнитного поля, индуцированного макроциклическим кольцевым током, при протонировании порфина.

Расчеты,²³ выполненные методом РМЗ, показали, что при протонировании порфина изменяется геометрическое строение молекулы. У исходного порфина фрагменты $\text{C}(\alpha)-\text{NH}-\text{C}(\alpha)$ плоские, и атомы азота являются sp^2 -гибридизованными. У протонированного порфина эти фрагменты пирамидальные (гибридизация атомов азота близка к sp^3), и

степень участия атомов азота в сопряжении с α -атомами углерода существенно уменьшается. Это подтверждает увеличение длины связей $\text{C}(\alpha)-\text{N}$ при протонировании порфина. Вследствие указанных перестроек контур макроциклического сопряжения, которое у протонированного порфина осуществляется главным образом по внешнему краю молекулы, меняется. Таким образом, при протонировании увеличивается диаметр кольца сопряжения, что и влечет за собой сильнополюсное смещение сигналов внутренних протонов и слабополюсное — внешних.

При β -алкильном замещении в порфине (при переходе к октаэтилпорфину и этиопорфину) сигналы протонов NH-групп смещаются в слабое поле, а сигналы *мезо*-протонов — в сильное поле. Однотипные, но более ярко выраженные изменения наблюдаются при введении заместителя в *мезо*-положение. Следует отметить, что введение и электронодонорных (*мезо*-тетра-*изо*-бутил- и *мезо*-тетра-*н*-пентилпорфирин), и электроноакцепторных (тетрафенилпорфирин и его производные) заместителей дает одинаковый результат: сильнополюсное смещение сигналов β -протонов и слабополюсное — протонов NH-групп. Создается впечатление, что введение заместителей и в β -, и в *мезо*-положения порфина влечет за собой уменьшение силы ароматического макроциклического тока независимо от электронной природы заместителя. Причины этого явления остаются невыясненными.

На токи в молекуле порфина сильно влияет комплекссообразование.⁷ Координированный металл уменьшает кольцевой ток тем сильнее, чем более ковалентна связь $\text{N}-\text{M}$. Координация с катионами M^{2+} не слишком большого размера ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Pd}$) сопровождается сдвигом сигналов *мезо*-протонов в сильное поле (кольцевой ток уменьшается). В комплексах, в которых ион металла M^{2+} выходит из плоскости из-за большого радиуса и слабого координационного взаимодействия ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$), или в комплексах с ионами M^{3+} и M^{4+} , в которых атом металла выходит из плоскости макроцикла под влиянием экстралигандов, сигналы *мезо*-протонов смещаются в слабое поле относительно сигналов в спектрах порфиринового лиганда. Это может происходить вследствие увеличения кольцевого тока. Однако эффект невелик и зависит от природы ионов, выступающих в качестве экстралигандов.⁷

В спектрах ЯМР ^1H β -октаалкилпорфиринов и их 5,15-диарил-, 5,15-диалкил- и 5,15-диалкил-10,20-диарилпроизводных можно отметить следующие особенности.^{14, 19, 20, 24, 27} При переходе от 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфина (3f) к 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфину (3h) наиболее существенные изменения наблюдаются в области химических сдвигов протонов β -метильных и NH-групп (табл. 14). Сильнополюсное смещение сигналов протонов метильных групп (на 1.06 м.д.) можно объяснить экранирующим действием кольцевых токов фенильных фрагментов. Сильный сдвиг сигналов протонов NH-групп в слабое поле (~ 1.4 м.д.), по-видимому, обусловлен не только отрицательным индуктивным эффектом фенильных фрагментов, но и уменьшением силы макроциклического кольцевого тока. Из-за стерических напряжений фенильные группы деформируют плоский порфириновый макроцикл и уменьшают его ароматичность. Дальнейшая деформация порфиринового макроцикла при переходе от соединения 3h к соединению 3n, вызванная стерическим взаимодействием бутильных и фенильных заместителей, приводит к увеличению (на 0.1 м.д.) слабополюсного смещения сигналов протонов NH-групп. Экранирующее действие кольцевых токов фенильных фрагментов проявляется в сильнополюсном смещении сигналов протонов бутильных заместителей, которое максимально (1 м.д.) для CH_2 -групп, непосредственно связанных с макроциклом, и практически не

Таблица 14. Положение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ^1H β -октаалкилпорфиринов **3a–f**, **h–w**.^{14, 19, 20, 24, 27}

Соединение 3	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\beta\text{-CH}_3)$	$\delta(\text{мезо-H})$	$\delta(\beta\text{-Alk})$	$\delta(\text{мезо-Ar})$
a	–2.11 с (2H)	3.01 с (24H)	9.82 с (2H), 4.01 с (6H)	—	—
b	–2.06 с (2H)	3.09 с (24H)	9.79 с (2H), 4.08 кв (4H), 2.24 т (6H)	—	—
c	–2.04 с (2H)	3.12 с (24H)	9.77 с (2H), 4.10 т (4H), 2.20 м (4H), 1.80 т (6H)	—	—
d	–2.03 с (2H)	3.11 с (24H)	9.78 с (2H), 4.14 т (4H), 2.22 м (4H), 1.92 м (4H), 1.54 т (6H)	—	—
e	–2.07 с (2H)	3.14 с (24H)	9.80 с (2H), 4.20 т (4H), 2.25 м (4H), 1.90 м (4H), 1.50 м (4H), 1.01 т (6H)	—	—
f	–2.14 с (2H)	3.18 с (24H)	9.82 с (2H), 4.32 т (4H), 2.50 м (4H), 2.16 м (4H), 1.64 м (4H), 1.09 м (4H), 0.78 т (6H)	—	—
h	–2.42 с (2H)	2.41 с (12H)	10.17 с (2H)	3.91 т (8H), 2.11 м (8H), 1.63 м (8H), 1.03 т (12H)	7.98 д (4H; <i>o</i> -H), 7.68 м (6H; <i>m,n</i> -H)
i	–2.38 с (2H)	2.42 с (12H)	10.12 с (2H)	3.85 т (8H), 2.10 м (8H), 1.67 м (8H), 1.03 т (12H)	7.82 д (4H; <i>o</i> -H), 7.14 д (4H; <i>m</i> -H), 3.98 с (6H; CH_3O)
j	–2.49 с (2H)	2.50 с (12H)	10.18 с (2H)	3.93 т (8H), 2.14 м (8H), 1.67 ск (8H), 1.03 т (12H)	7.61 м (4H; <i>o</i> -H), 7.55 м (4H; <i>m,n</i> -H), 3.88 с (6H; CH_3O)
k ^a	–2.38 с (2H)	2.53 с (12H)	10.19 с (2H)	3.99 т (8H), 2.18 м (8H), 1.67 м (8H), 1.09 т (12H)	7.67 д (2H; <i>o</i> -H), 7.60 т (2H; <i>m'</i> -H), 7.19 т (2H; <i>n</i> -H), 7.10 д (2H; <i>m</i> -H), 3.84 с (6H; OCH_3)
k ^b	–2.37 с (2H)	2.54 с (12H)	10.17 с (2H)	3.97 т (8H), 2.17 м (8H), 1.64 м (8H), 1.02 т (12H)	7.57–7.65 м (4H; <i>o, m'</i> -H), 7.17 т (H; <i>n</i> -H), 7.10 д (2H; <i>m</i> -H), 3.78 с (6H; OCH_3)
l	–2.49 с (2H)	2.27 с (12H)	10.20 с (2H)	3.91 т (8H), 2.07 м (8H), 1.63 м (8H), 1.10 т (12H)	8.39 д (4H; <i>o</i> -H), 7.96 д (4H; <i>m</i> -H)
m	–2.47 с (2H)	2.33 с (12H)	10.17 с (2H)	3.87 т (8H), 2.03 м (8H), 1.66 м (8H), 1.02 т (12H)	8.92 с (2H; <i>o</i> -H), 8.60 д (2H; <i>o'</i> -H), 8.24 д (2H; <i>n</i> -H), 7.77 т (2H; <i>m</i> -H)
n	–2.32 с (2H)	3.41 с (12H)	10.16 с (2H)	2.91 т (8H), 1.40 м (8H), 1.36 м (8H), 1.01 т (12H)	7.99 д (4H; <i>o</i> -H), 7.72 м (6H; <i>m,n</i> -H)
o	–2.27 с (2H)	3.99 с (12H)	10.07 с (2H)	2.79 т (8H), 2.38 м (8H), 1.50 м (8H), 1.02 т (12H)	7.87 д (4H; <i>o</i> -H), 7.70 д (4H; <i>m</i> -H), 3.99 с (6H; OCH_3)
p	–2.23 с (2H)	3.92 с (12H)	10.15 с (2H)	2.92 т (8H), 2.42 м (8H), 1.56 м (8H), 1.00 т (12H)	7.84 м (4H; <i>o</i> -H), 7.64 м (4H; <i>m,n</i> -H), 3.90 с (6H; OCH_3)
q	–2.27 с (2H)	3.98 с (12H)	10.14 с (2H)	2.90 т (8H), 2.44 м (8H), 1.52 м (8H), 1.01 т (12H)	7.91 м (2H; <i>o</i> -H), 7.66 м (6H; <i>m,n</i> -H), 3.81 с (6H; OCH_3)
r	–2.20 с (2H)	3.94 с (12H)	10.16 с (2H)	2.94 т (8H), 2.46 м (8H), 1.50 м (8H), 1.01 т (12H)	8.42 д (4H; <i>o</i> -H), 7.92 д (4H; <i>m</i> -H)
s	–2.23 с (2H)	3.92 с (12H)	10.18 с (2H)	2.87 т (8H), 2.42 м (8H), 1.48 м (8H), 1.04 т (12H)	8.76 с (2H; <i>o</i> -H), 8.54 д (2H; <i>o'</i> -H), 8.20 д (2H; <i>n</i> -H), 7.72 т (2H; <i>m</i> -H)
t	–3.80 с (2H)	3.47 с (12H)	9.91 с (4H)	3.92 т (8H) 2.19 м (8H) 1.64 м (8H) 1.11 т (12H)	—
u	—	2.42 с (24H)	4.0 кв (4H), 0.65 т (6H) ^c	—	7.70 м (6H; <i>m,n</i> -H), 7.96 д (4H; <i>o</i> -H)
v	—	2.44 с (24H)	4.30 т (4H), 2.54 м (4H), 2.20 м (4H), 1.64 м (4H), 1.09 м (4H), 0.62 т (6H) ^c	—	7.78 м (6H; <i>m,n</i> -H), 7.99 д (4H; <i>o</i> -H)
w	—	2.33 с (24H)	4.50 т (4H), 2.84 м (4H), 2.20 м (4H), 1.67 м (4H), 1.01 м (4H), 0.60 т (6H) ^c	—	8.42 д (4H; <i>o</i> -H), 7.94 д (4H; <i>m</i> -H), 3.92 с (6H; CH_3O)

^a α,α -Атропоизомер; ^b α,β -атропоизомер; ^c сигналы протонов *мезо*-алкильных групп.

сказывается (0.02 м.д.) на положении сигналов концевых CH_3 -групп. Введение заместителей в фенильные кольца 5,15-дифенилпорфирина (*o,m,p*-ОМе или *m,p*- NO_2) незначительно сказывается на положении сигналов *мезо*-протонов и протонов NH-групп (см. табл. 14).

В спектрах ЯМР ^1H 5,15-диалкилоктаметилпорфиринов **3a–f** наблюдается смещение сигналов протонов NH-групп в

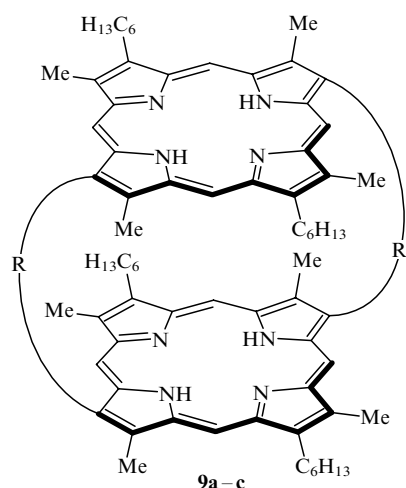
слабое поле по сравнению со спектром порфирина **3t**. Вероятно, это связано с деформацией молекулы при *мезо*-замещении. В свою очередь, магнитное поле π -электронного кольцевого тока порфирина влияет на положение сигналов протонов алкильных *мезо*-заместителей. При этом в спектре наблюдаются отдельные, неперекрывающиеся сигналы протонов метиленовых и метильных фрагментов алкильных

Таблица 15. Химические сдвиги (м.д.) протонов 4,8-ди(2-этоксикарбонилэтил)-2,6-диэтил-1,3,5,7-тетраметилпорфирина (**8**) и димерных порфиринов **7a–f**.⁷²

Соединение	$\delta(\text{NH}_{\text{пиррол}})$	$\delta(\text{мезо-Н})$	$\delta(\text{CH}_3)$
7a	–7.81, –7.93	8.90–8.98	3.65–3.90
7b	–8.14	8.70–8.91	3.58–3.60
7c	–7.78, –7.81	8.78–9.29	3.60–3.74
7d	–8.00, –7.90	8.70–8.90	—
7e	–8.30, –8.00	8.70–8.90	—
7f	–6.2	9.00–9.40	—
8	–3.75	10.10, 10.16	3.67

же области проявляются сигналы метиленовых протонов этильных групп. Протонам амидных групп соответствует дублет при 6.97 м.д. Химические сдвиги протонов алкильных заместителей в соединении **7c** мало отличаются от химических сдвигов тех же протонов в случае мономерного аналога **8** (табл. 15).

В работе⁷⁴ было исследовано три гомологических димера **9a–c** и установлено, что при уменьшении числа метиленовых групп в мостиках на единицу порфириновые фрагменты сближаются на 100–120 пм. Спектральные свойства свидетельствуют в пользу ориентации макроциклов «лицом к лицу».



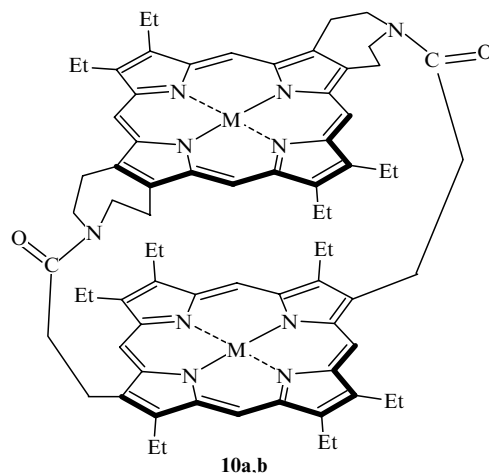
$R = (\text{CH}_2)_2\text{CO}(\text{Bu}^n)(\text{CH}_2)_3$ (**a**), $\text{CH}_2\text{CO}(\text{Bu}^n)(\text{CH}_2)_3$ (**b**),
 $\text{CH}_2\text{CO}(\text{Bu}^n)(\text{CH}_2)_2$ (**c**).

Соединение 9	R^a , пм	$\delta(\text{NH})$, м.д. ^b	λ , нм ^c
a	640	–6.2	383
b	540	–6.6	540
c	420	–8.5	420

^a Расстояние между порфириновыми фрагментами; ^b в CDCl_3 ; ^c полоса поглощения в ЭСП, измеренном в CH_2Cl_2 .

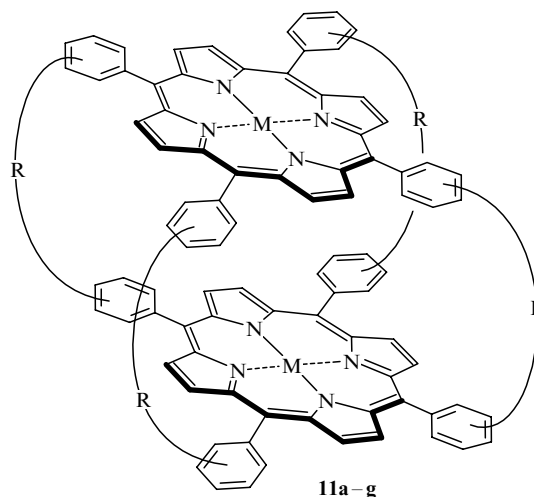
Методом ЯМР ^1H удалось установить существование двух конформеров димера **10a**, в одном из которых порфириновые циклы расположены в параллельных плоскостях (*анти*), а в другом — под углом друг к другу (*син*, «полураскрытая раковина»).⁸⁰ Появление конформеров обусловлено жесткостью амидных связей и зависит от относительной ориентации карбонильных групп. В спектре смеси конформеров проявляются четыре сигнала протонов групп NH (–8 м.д.) и двенадцать сигналов *мезо*-протонов (7–10 м.д.). Четыре сигнала (при 9 м.д.) соответствуют *мезо*-протонам *анти*-конформации, восемь сигналов — *мезо*-протонам *син*-конформации. Особенности кристалли-

ческой структуры соединения **10a** обеспечивают относительно устойчивое существование равных количеств обоих конформеров. Уменьшение интенсивности сигналов протонов в спектре *анти*-формы цинкового комплекса димера **10b** по сравнению с сигналами протонов *син*-формы показало, что соотношение *анти* : *син* = 1 : 9. При протонировании порфирина **10a** количество *анти*-формы увеличивается и соотношение *анти* : *син* = 1 : 6. В электронном спектре поглощения димера **10a** по сравнению с ЭСП мономерного аналога гипсохромный сдвиг полосы Core (см. раздел IV) не наблюдается.



$M = 2\text{H}$ (**a**), Zn (**b**).

Методом спектроскопии ЯМР ^1H установлены особенности структуры циклофановых димеров **11a–d**, в которых тетрафенилпорфириновые фрагменты связаны через *мета*-или *орто*-положения фенильных заместителей четырьмя эфирными мостиками.^{77, 78}



$R = m\text{-O}(\text{CH}_2)_n\text{O-}m$, $n = 4$; $M = \text{H}_2$ (**a**), Zn (**b**); $R = o\text{-O}(\text{CH}_2)_n\text{O-}o$, $n = 3$; $M = \text{H}_2$ (**c**), Zn (**d**); $R = m\text{-CH}_2\text{NHCH}_2\text{-}m$, $M = \text{H}_2$ (**e**); $R = m\text{-CH}_2\text{NTsCH}_2\text{-}m$, $M = \text{H}_2$ (**f**); $R = m\text{-CH}_2\text{NTs-}m$, $M = \text{H}_2$ (**g**).

По сравнению с мономерным *мезо*-тетра(3-бутоксифенил)порфирином спектр димера **11a** имеет следующие отличия: во-первых, сильно расщеплены сигналы β -протонов пиррольных циклов; во-вторых, протоны центральных CH_2 -групп мостиков проявляются в виде двух сигналов. Сигналы протонов OCH_2 - и CH_2 -групп уширены. Эти особенности сохраняются при переходе от нейтральной к протонированной форме димера.

Циклофановая структура димера накладывает жесткие ограничения на конформационную подвижность цепочек $O(CH_2)_nO$. Тот факт, что протоны мостиковых CH_2 -групп проявляются в спектре в виде двух сигналов, указывает на скошенную конформацию эфирных мостиков, которая приводит к наклону бензольных колец соседних макроциклов друг к другу. В результате оба фрагмента тетрафенилпорфирина в димере имеют неплоскую куполообразную форму. Возникающее при этом напряжение частично снимается за счет «рифления» тетрапиррольных циклов: два противоположных пиррольных фрагмента повернуты вверх, два — вниз. Сочетание наклона фенильных групп с рифлением порфиринового макроцикла обуславливает магнитную неэквивалентность *орто*-протонов фенильных групп (внешних и внутренних) и β -протонов пиррольных циклов. Внешние *орто*-протоны сближены с β -протонами пиррольных циклов, повернутых вверх, а внутренние — с β -протонами пиррольных циклов, повернутых вниз. Расстояние между парами протонов первого типа меньше, чем между парами протонов второго типа. Поэтому для них сильнее проявляется дезэкранирующий эффект кольцевых токов макроцикла и бензольных колец (табл. 16).

Рифленая, куполообразная форма макроцикла сохраняется и у протонированной формы димеров. При этом одна пара протонов NH-групп оказывается в центре макроцикла и сильно экранирована кольцевым током, а вторая вывернута наружу и для нее экранирующий эффект кольцевого тока макроцикла ослаблен.

Рифление порфириновых макроциклов протонированной формы димерного порфирина приводит к ослаблению макроциклического кольцевого тока и усилению локальных токов в пиррольных фрагментах. Если по отношению к внешним β -атомам водорода два этих эффекта взаимно компенсируют друг друга, то по отношению к внутренним протонам NH-групп они накладываются, что приводит к существенному слабому сдвигу сигналов этих протонов в случае димерного порфирина **11a** по сравнению с его мономерным аналогом (см. табл. 16).

Неэквивалентность протонов NH-групп в димере **11c** обусловлена взаимным влиянием макроциклических кольцевых токов соседних порфириновых циклов. Из-за рифления последних одна пара протонов NH-групп на 0.8 Å больше удалена от соседнего тетрапиррольного фрагмента, чем вто-

рая.⁷⁸ Это является достаточной причиной для проявления в спектре ЯМР 1H двух сигналов этих протонов (см. табл. 16). Мостиковые группы димера **11c**, в отличие от мостиковых групп димера **11a**, конформационно подвижны. Судя по тому, что положение сигналов в спектре двух групп OCH_2 несколько различается (4.25 и 4.11 м.д.), в растворе осуществляется быстрый в шкале времени ЯМР переход от одной конформации мостика к другой. Вероятно, преобладает форма с несимметричным расположением групп OCH_2 по отношению к тетрафенилпорфириновым циклам.

В спектрах ЯМР 1H циклофановых димеров **11e–g**, в которых тетрафенилпорфириновые фрагменты связаны через *мета*-положения фенильных групп двух- или трехзвенными мостиками, еще сильнее проявляется экранирующее влияние кольцевого тока на химические сдвиги протонов, находящихся под плоскостью соседнего порфиринового цикла. Наибольшее смещение претерпевают сигналы протонов NH-групп и *орто*-протонов фенильных групп, так как они расположены между порфириновыми фрагментами.⁷⁹ Сдвиг сигналов β -протонов пиррольных колец намного меньше, так как они находятся на большом расстоянии от экранирующей области.

Соединение	δ , м.д.		
	NH	фенильные <i>o</i> -H	β -H
11e	–3.78	7.81	8.43, 8.46
11f	–4.42	7.14	8.17, 8.15
11g	–4.11	7.78	8.25, 8.43
Мономер ^a	–2.81	8.25	8.86

^a 5,10,15,20-тетра(3-бромметилфенил)порфирин.

Видно, что с уменьшением длины мостиков в соединениях **11e** и **11g** взаимное влияние порфириновых фрагментов усиливается. Наличие объемного заместителя в мостиках димера **11f** из-за стерических ограничений приводит к разворачиванию макроциклов относительно друг друга вокруг оси, проходящей через центры обоих порфириновых циклов (угол поворота макроциклов относительно друг друга в димере **11f** равен 26°, а в димере **11e** — 13°). При этом молекула занимает энергетически более выгодную конформацию, в которой порфириновые фрагменты, оставаясь в параллельных плоскостях, находятся на более близком расстоянии и оказывают большее взаимное экранирующее действие. Это подтверждается данными ЯМР 1H . Так же, как и в случае димеров **11a,c**, особенности циклофановой структуры димеров **11f,g** создают магнитную неэквивалентность *орто*-протонов бензольных колец (внешних и внутренних) и β -протонов пиррольных циклов.

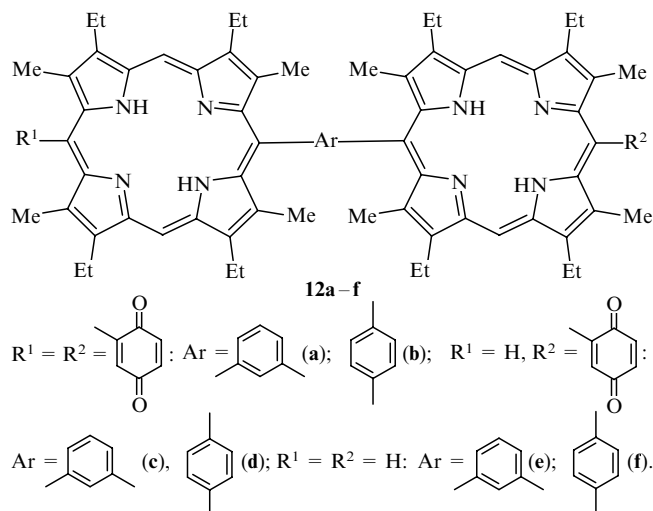
В димерных порфиринах **12a–d** ароматический мостик не обеспечивает ориентацию макроциклов «лицом к лицу».⁸¹ Это четко проявляется в спектрах ЯМР 1H указанных соединений (табл. 17). Наибольший интерес представляют спектры несимметричных димеров **12c,d**. Сигналы протонов NH-групп в них проявляются в виде синглетов при –2 и –3 м.д., что указывает на неэквивалентность π -электронных систем порфириновых фрагментов этих димеров. Аналогичного расщепления сигналов протонов NH-групп не наблюдается ни в случае незамещенных димеров **12e,f**, ни в случае симметричных соединений **12a,b**. В спектрах димеров **12a,b** проявляется по одному синглету при –2.27 и –1.90 м.д. соответственно. Авторы работы⁸¹ относят сильнополюсный сигнал (–3.0 м.д.) к *мезо*-незамещенному порфириновому фрагменту димеров **12c,d**, а слабополюсный сигнал (–2.1 или –1.95 м.д.) — к *мезо*-замещенному порфириновому фрагменту соединений **12c,d**. Химические сдвиги протонов этих соединений соответствуют химическим сдвигам протонов линейных, *мезо*-связанных димеров порфиринов, в спектрах

Таблица 16. Положение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР 1H циклофановых димеров тетрафенилпорфирина **11a,c** и *мезо*-тетра(3-бутоксифенил)порфирина.⁷⁷

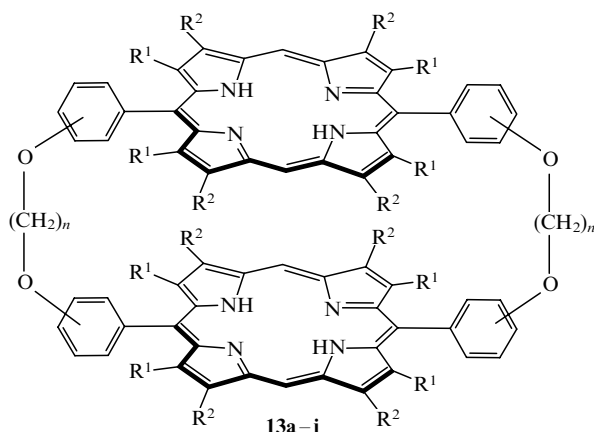
Соединение	Растворитель	$\delta(NH)$	$\delta(\beta-H)$	$\delta(H_{\text{мостик}})^a$
11a	$CDCl_3$	–1.94 с	8.37 с	1.85 м (HCH_2O) 2.27 м (HCH_2O) 4.35 м (CH_2O)
	$CDCl_3$ – CF_3COOH	–0.27 с	8.35 д 8.51 д	2.09 м (HCH_2O) 2.34 м (HCH_2O) 4.51 м (CH_2O)
	$CDCl_3$ – CF_3COOH	–1.32 с –1.03 с	8.22 с 8.43 с	0.95 м (HCH_2O) 1.93 м (HCH_2O) 4.11 т (CH_2O) 4.25 т (CH_2O)
<i>мезо</i> -Тетра-(3-бутоксифенил)порфирин	$CDCl_3$	–2.81 с	8.89 с	1.86 п (CH_2CH_2O) 4.15 т (CH_2O)

^a Значения δ приведены для подчеркнутых протонов.

которых наблюдаются сигналы протонов алифатических алкильных групп при 1.0–4.0 м.д., *мезо*-H при 9.8–11.0 м.д. и протонов NH-групп при –2.0 и –3.0 м.д. Сигналы протонов фенильных фрагментов проявляются в области 7.95–8.95 м.д. и отличаются у димеров **12a,c** и **12b,d** (см. табл. 17). Мультиплетность и интенсивность сигналов соответствует предполагаемой структуре соединений.



В работах ^{82–86} исследованы димерные *мезо*-дифенил- β -октаалкилпорфирины **13a–i** с мостиковыми $O(CH_2)_nO$ -группами в различных положениях фенильного заместителя.



$R^1 = Me, R^2 = Bu$: $n = 2$, *пара* (a); $n = 3$, *пара* (b); $n = 4$, *пара* (c);
 $R^1 = Me, R^2 = Et$: $n = 3$, *мета* (d); $n = 4$, *мета* (e); $R^1 = Et, R^2 = Me$:
 $n = 4$, *мета* (f); $R^1 = Me, R^2 = Bu$: $n = 2$, *орто* (g); $n = 3$, *орто* (h);
 $n = 4$, *орто* (i).

Циклофановая структура этих соединений подтверждается спектрами ЯМР 1H (табл. 18). Сигналы *мезо*-протонов и протонов β -CH₃- и NH-групп синглетные. Это свидетельствует о симметричной конформации димеров с расположением порфириновых макроциклов одного над другим. Однако вполне возможно, что синглетные сигналы наблюдаются вследствие усреднения во времени различных (в том числе и несимметричных) конформаций порфиринов.

В рассматриваемых димерах по сравнению с мономерными аналогами **3i–k** сигналы протонов NH-групп смещены в более сильное поле. Здесь проявляется эффект взаимного магнитного экранирования кольцевых токов ароматических макроциклов. Судя по положению сигналов, расстояние между порфириновыми фрагментами увеличивается по мере увеличения длины мостиковых групп (см. табл. 18). Это расстояние определяет и сдвиги сигналов протонов

Таблица 17. Положение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР 1H димерных порфиринов **12a–d** и 5-фенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина.⁸¹

Соединение	$\delta(NH)$	$\delta(Ar)$	$\delta(мезо-H)$
12a	–2.27 c (4H)	7.94 c (1H), 8.32 т (1H), 8.89 д (2H)	10.15 c (4H)
12b	–1.90 c (4H)	8.00 д (2H), 8.70 д (2H)	10.34 c (4H)
12c	–3.0 c (2H), –2.1 c (2H)	7.95 c (1H), 8.29 т (1H), 8.95 д (2H)	9.83 c (1H), 10.10 c (2H), 10.15 c (2H)
12d	–3.0 c (2H), –1.95 c (2H)	8.01 д (2H), 8.74 д (2H)	9.95 c (1H), 10.26 c (2H), 10.34 c (2H)
5-фенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирин	–2.39 c (2H)	8.00 д (2H), 8.24 т (2H), 8.75 т (1H)	9.79 c (1H), 10.21 c (2H)

метиленовых групп в соединениях **13a,b,d,g,h** с числом метиленовых звеньев в мостиках $n = 2$ и 3 в более сильное поле по сравнению с сигналами протонов метоксигрупп *мезо*-ди-(метоксифенил)замещенных мономерных порфиринов. Начиная с $n = 4$ и в случае димерных, и в случае мономерных соединений эти сигналы проявляются практически в одной области независимо от положения связывающих звеньев в бензольных кольцах соединений **13c,e,i**.

Химические сдвиги β -алкильных протонов мало меняются при переходе от мономера к димеру, однако значительно отличаются для разных структурных изомеров. Так, димеры **13e,f** отличаются расположением метильных и этильных групп в β -положениях порфириновых фрагментов. В порфирине **13e** экранирующее действие кольцевых токов фенильных заместителей испытывают протоны метильных групп. При переходе к димеру **13f** экранирующему влиянию подвергаются уже протоны этильных групп, причем максимальный сдвиг наблюдается для протонов метиленовых групп, непосредственно связанных с макроциклом (на 1.08 м.д.), и практически не проявляется для протонов CH₃-групп (0.02 м.д.).

Сигналы протонов мостиковых OCH₂-групп расположены примерно в той же области, что и сигналы протонов OCH₃-групп мономерных аналогов. Химические сдвиги протонов мостиковых CH₂-групп находятся в области ~1.90 м.д., которая характерна для химических сдвигов протонов соответствующих заместителей в мономерных порфиринах.¹² Вероятно, это можно объяснить тем, что периферийные заместители практически не охватываются кольцевым током конформационно подвижных димеров.

Сигналы фенильных протонов в спектрах димеров **13a–c** проявляются в виде дублета *орто*-протонов (~7.8 м.д.) и дублета *мета*-протонов (~7.15 м.д.).

Димеры, соединенные через *мета*- (**13d–f**) и *орто*-положения (**13h,i**) фенильных заместителей, существуют в виде трех атропоизомеров, различающихся ориентацией атомов кислорода эфирных мостиков (рис. 4). Соединение **13g** с малой длиной ($n = 2$) эфирных мостиков атропоизомеров не образует. На основании сравнения хроматографической подвижности и полярности молекул порфиринов было сделано отнесение атропоизомеров. Из табл. 19 видно, что экспериментальные данные (величины R_f) согласуются с расчетными (величины дипольных моментов молекул). Чем меньше дипольный момент молекулы, тем выше хроматографическая подвижность атропоизомера.

Таблица 18. Положение и мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ^1H димерных порфиринов **13a–i** и их мономерных аналогов **3i–k**.^{82–86}

Соединение	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{Alk})$	$\delta(\beta\text{-CH}_3)$	$\delta(\text{H}_{\text{фенил}})$			$\delta(\text{H}_{\text{мостик}})$		$\delta(\text{мезо-Н})$
				2-Н, 6-Н	4-Н	3-Н, 5-Н	CH_2	OCH_2	
13a	–5.27 с (4Н)	1.03 т (24Н), 1.63 м (16Н), 2.10 м (16Н), 3.90 т (16Н)	2.39 с (24Н)	7.80 д (8Н)	—	7.10 д (8Н)	—	4.01 т (8Н)	9.10 с (4Н)
13b	–4.92 с (4Н)	0.98 т (24Н), 1.36 м (16Н), 2.11 м (16Н), 3.84 т (16Н)	2.41 с (24Н)	7.84 д (8Н)	—	7.14 д (8Н)	2.01 м (4Н)	3.92 т (8Н)	9.43 с (4Н)
13c	–4.64 с (4Н)	1.00 т (24Н), 1.48 м (16Н), 2.12 м (16Н), 3.87 т (16Н)	2.42 с (24Н)	7.81 д (8Н)	—	7.24 д (8Н)	1.94 м (8Н)	3.90 т (8Н)	10.12 с (4Н)
3i	–2.38 с (2Н)	1.03 т (12Н), 1.67 м (8Н), 2.10 м (8Н), 3.85 т (8Н)	2.42 с (12Н)	7.82 д (4Н)	—	7.13 д (4Н)	—	3.98 с (6Н) ^a	10.12 с (2Н)
13d	–5.82 с (4Н)	0.97 т (24Н), 2.97 кв (16Н)	3.42 с (24Н)	7.69 м (8Н)	7.22 м (4Н)	7.22 м (4Н)	1.92 м (4Н)	4.25 т (8Н)	9.12 с (4Н)
13e	–4.32 с (4Н)	1.03 т (24Н), 3.91 кв (16Н)	2.40 с (24Н)	7.71 м (8Н)	7.38 м (4Н)	7.38 м (4Н)	1.90 м (8Н)	4.02 т (8Н)	10.08 с (4Н)
13f	–4.28 с (4Н)	1.00 т (24Н), 2.99 кв (16Н)	3.38 с (24Н)	7.80 м (8Н)	7.42 м (4Н)	7.42 м (4Н)	1.88 м (8Н)	4.02 т (8Н)	10.08 с (4Н)
3j	–2.49 с (2Н)	1.03 т (12Н), 1.67 м (8Н), 2.14 м (8Н), 3.93 т (8Н)	2.50 с (12Н)	7.61 м (4Н)	7.55 м (2Н)	7.55 м (2Н)	—	3.88 с (6Н) ^a	10.18 с (2Н)
13g^b	—	0.98 т (24Н), 1.36 м (16Н), 2.01 м (16Н), 3.85 т (16Н)	2.50 с (24Н)	7.74 м (4Н)	7.36 м (4Н)	7.36 м (8Н)	—	4.06 т (8Н)	9.08 с (4Н)
13h^{b,c}	—	0.96 т (24Н), 1.48 м (16Н), 2.12 м (16Н), 3.84 т (16Н)	2.46 с (24Н)	7.70 д (4Н)	7.21 т (4Н)	7.64 т (4Н) 7.12 д (4Н)	1.98 м (4Н)	4.01 т (8Н)	9.52 с (4Н)
13h^{b,d}	—	0.99 т (24Н), 1.52 м (16Н), 2.12 м (16Н), 3.87 т (16Н)	2.48 с (24Н)	7.60 м (4Н)	7.19 т (4Н)	7.65 м (4Н) 7.11 д (4Н)	2.01 м (4Н)	4.03 т (8Н)	9.50 с (4Н)
13h^{b,e}	—	1.01 т (24Н), 1.49 м (16Н), 2.13 м (16Н), 3.86 т (16Н)	2.49 с (24Н)	7.57 м (4Н)	7.17 т (4Н)	7.65 м (4Н) 7.11 д (4Н)	2.04 м (4Н)	4.11 т (8Н)	9.54 с (4Н)
13i^b	—	1.07 т (24Н), 1.57 м (16Н), 2.07 м (16Н), 3.89 т (16Н)	2.44 с (24Н)	7.82 м (4Н)	7.42 м (4Н)	7.42 м (8Н)	1.96 м (8Н)	3.94 с (8Н)	10.09 с (4Н)
3k	–2.38 с (2Н)	1.09 т (12Н), 1.67 м (8Н), 2.18 м (8Н), 3.99 т (8Н)	2.53 с (12Н)	7.67 д (2Н)	7.19 т (2Н)	7.60 т (2Н) 7.10 д (2Н)	—	3.66 с (6Н) ^a	10.19 с (2Н)

^a Сигналы протонов метоксигруппы; ^b цинковые комплексы. Атропоизомеры цинкового комплекса димера **13h**: ^c $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$; ^d $\alpha,\beta,\alpha,\alpha$; ^e $\alpha,\beta,\alpha,\beta$.

Явление атропоизомерии в молекулах порфиринов изучено достаточно хорошо.^{89,90} Для вращения фенильных фрагментов макроцикл должен деформироваться, чтобы стерические взаимодействия между *орто*-заместителями и протонами NH- или CH_2 -групп уменьшились. Логично было бы предположить, что добавление боковых метильных групп должно дополнительно препятствовать вращению. Однако энергия активации термической атропоизомерии при переходе от *мезо*-тетрафенилпорфирина к (*мезо*-дифенил)октаметилпорфиру увеличивается незначительно.

Авторы работ^{89,90} объясняют данное явление гибкостью дифенилпорфиринов. В их молекулах имеется два свободных *мезо*-положения, вдоль которых, вероятно, и происходит прогибание цикла. Таким образом, стерические ограничения, возникающие при введении дополнительных β -метильных групп, компенсируются гибкостью дифенилпорфирина.

В работе¹² показано, что в отличие от мономерного порфирина **3k**, который легко подвергается атропоизомеризации в кипящем *о*-ксилоле (из одного изомера образуется смесь α,α - и α,β -изомеров в соотношении 1 : 1), фенильные

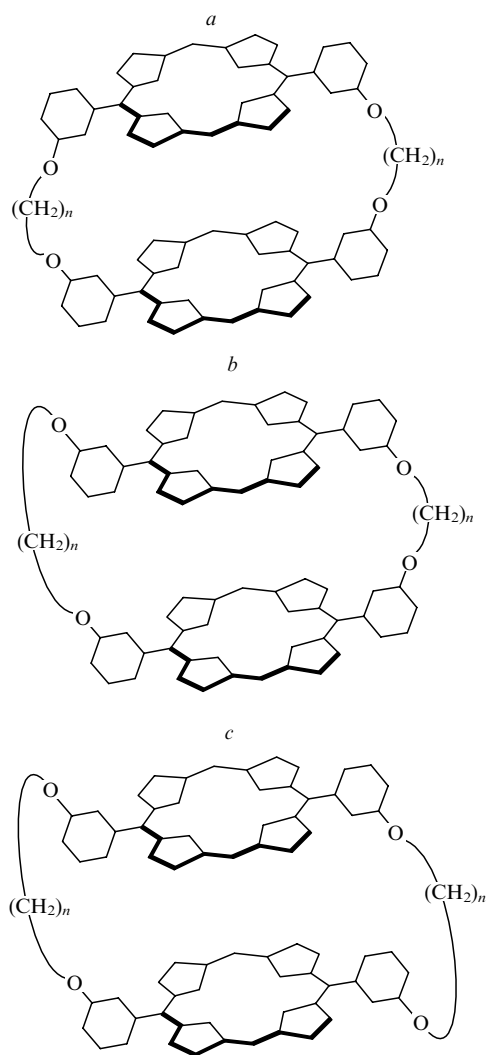


Рис. 4. Атропоизомеры $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ - (a), $\alpha,\beta,\alpha,\alpha$ - (b) и $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -димеров (c) **12d–f**.⁸⁶

Таблица 19. Дипольные моменты (μ) и хроматографическая подвижность (R_f) на силифоле мономерных (**3h–m**) и димерного порфирина (**13h**).^{87, 88}

Соединение	Заместитель в бензольном кольце	Атропоизомер	μ , Дб ^a	R_f ^b
3h	H		0.107	0.60
3i	4-OMe		0.681	0.43
3j	3-OMe		0.674	0.45
3k	2-OMe	α,α	0.970	0.30
		α,β	0.100	0.65
3l	4-NO ₂		0.424	0.50
3m	3-NO ₂		0.026	0.75
13h	2-O(CH ₂) ₄ O-2	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$	0.075	0.61
		$\alpha,\beta,\alpha,\alpha$	0.755	0.49
		$\alpha,\beta,\alpha,\beta$	1.398	0.31

^a Дипольные моменты были рассчитаны полуэмпирическими методами CNDO и INDO. Конформации с минимальными энергиями оптимизировались блок-диагональным методом Ньютона–Рафсона; ^b в качестве проявителя для мономерных порфиринов использовали толуол, а для аттропоизомеров димерного порфирина — смесь пиридин–гексан (1 : 4).

фрагменты в димерных порфиринах не способны вращаться, и аттропоизомеры этих соединений — устойчивые структуры. В табл. 18 приведены данные спектров ЯМР ¹H $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -, $\alpha,\beta,\alpha,\alpha$ - и $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -изомеров цинкового комплекса димера **13h**. Так же, как и в случае мономера **3k**, аттропоизомеры димерного порфирина **13h** спектрально отличаются только расщеплением сигналов фенильных протонов. В спектре $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -аттропоизомера, который, вероятно, характеризуется большей эквивалентностью протонов, наблюдается дублет *орто*-протонов и триплет *пара*-протонов. Неэквивалентные *мета*-протоны проявляются индивидуально в виде дублета и триплета. В спектрах $\alpha,\beta,\alpha,\alpha$ - и $\alpha,\beta,\alpha,\beta$ -аттропоизомеров имеется четкий триплет *пара*-протонов и дублет части *мета*-протонов. Сигналы другой части *мета*-протонов и сигналы *орто*-протонов сливаются в мультиплет.

IV. Электронные спектры поглощения порфиринов и металлопорфиринов

Электронные спектры поглощения порфиринов весьма характерны и состоят из четырех полос поглощения сравнительно невысокой интенсивности в видимой области и одной полосы очень высокой интенсивности в фиолетовой области спектра (полоса Sore). Принята следующая классификация этих полос. Полосы I и III в видимой части спектра (рис. 5, a относятся к квазизапрещенным электронным переходам, а полосы II и IV имеют электронно-колебательное происхождение, т.е. являются колебательными спутниками полос I и III соответственно. Обладая рядом общих черт, спектры порфиринов подвержены значительным вариациям, отражающим изменения в структуре молекул и влияние растворителей. Согласно утвердившимся в настоящее время представлениям, поглощение света сопровождается возбуждением молекулы порфирина, и особенности спектра поглощения определяются переходами π -электронов между двумя верхними заполненными и двумя нижними вакантными орбиталями (четырёхорбитальная модель Плетта–Гоутермана¹).

Соотношение интенсивностей полос поглощения в спектрах порфиринов очень своеобразно зависит от их структуры. Этио-тип спектра (см. рис. 5, a) с соотношением интенсивнос-

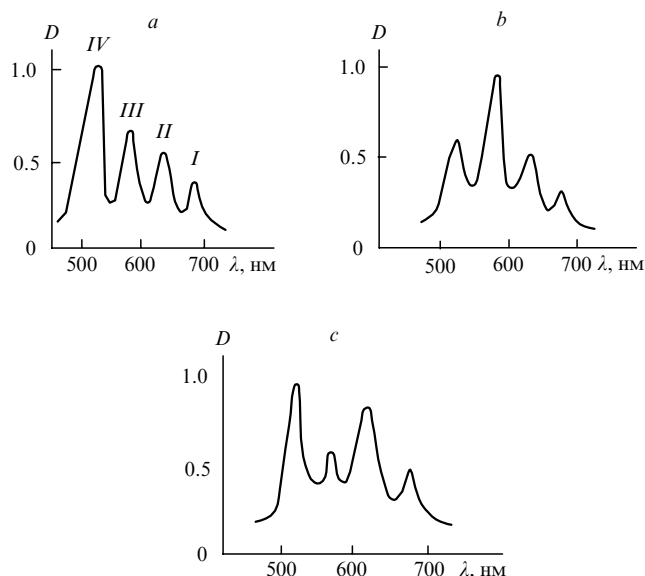


Рис. 5. Основные типы электронных спектров поглощения этио- (a), родо- (b) и филопорфиринов (c).^{1, 7}

тей полос $IV > III > II > I$ характерен для *мезо*-тетрафенилпорфирина, этиопорфирина и других симметрично замещенных порфиринов. Для порфиринов со спектром родо-типа (рис. 5,б) эта последовательность будет другой: $III > IV > II > I$. К ним относятся родопорфирин и другие порфирины, содержащие электроноакцепторный заместитель (COOH , NO_2 , Cl и др.) в пиррольном фрагменте. К порфиринам с филло-типом спектра ($IV > II > III > I$) относятся филлопорфирин и другие порфирины, содержащие один или два *мезо*-заместителя (рис. 5,с). Свои характерные типы спектров имеют хлорин, тетрабензопорфирин и фталоцианин. У них длинноволновая полоса I имеет максимальную интенсивность.

При переходе от порфирина к металлопорфиру симметрия плоского макроциклического фрагмента (π -электронного облака макроцикла) повышается, что приводит к упрощению спектра. Полоса Соре при образовании комплекса меняется мало. В видимой части спектра металлокомплексы имеют две полосы поглощения: полосу I , соответствующую электронному переходу, и полосу II , соответствующую электронно-колебательному переходу. Энергия электронного перехода в полосе I и ее положение в спектре (λ_1) могут служить надежным критерием определения прочности и типа химической связи металл (М) — азот в металлопорфинах. По мере возрастания прочности координационной связи М—N у металлопорфиринов с плоским строением координационного узла MN_4 полоса I сдвигается гипсохромно.^{91,92}

Одним из важнейших свойств металлопорфиринов является выход атома металла из плоскости координационного узла MN_4 под влиянием сильнокоординирующих молекулярных лигандов или ацидолигандов. В большинстве случаев выход атома металла из плоскости сопровождается длинноволновым сдвигом полосы I , а его движение к плоскости — коротковолновым сдвигом.⁷

Таким образом, ЭСП является мощным средством исследования типа и прочности координационной связи в металлопорфирине, степени ароматичности макроцикла и ее изменения при химической модификации порфиринов.

1. Порфирины

На ЭСП порфиринов сильно влияют как электронные, так и стерические факторы. Изменения могут затрагивать не только положение и интенсивность полос поглощения, но также и их число. С этой точки зрения особо следует отметить введение четырех заместителей в *мезо*-положения порфирина. Повышение ароматичности и увеличение жесткости молекулы макроцикла приводит к полному исчезновению колебательных спутников и резкому возрастанию интенсивности полос электронных переходов (рис. 6). Полоса I в электронном спектре тетраазопорфина при этом сдвигается в коротковолновую область.⁶

В целом введение заместителей в *мезо*-положения порфиринового макроцикла сильнее влияет на спектры поглощения, чем введение заместителей в β -положения. *мезо*-Тетразамещенные порфирины имеют искаженный этио-тип спектра с довольно большим (25–40 нм) bathochromic сдвигом полос (рис. 7, табл. 20). При переходе от *мезо*-тетраметилпорфирина к его гомологам с более длинными алкильными заместителями можно отметить небольшой гипсохромный сдвиг всех полос поглощения.³⁸ Величины bathochromic сдвигов в ЭСП при переходе от порфина к *мезо*-тетрафенил- и *мезо*-тетраметилпорфиру близки (см. табл. 20). Вероятно, в данном случае стерический фактор преобладает над электронным.

При введении заместителей различной природы в *пара*-положения фенильных колец *мезо*-тетрафенилпорфирина

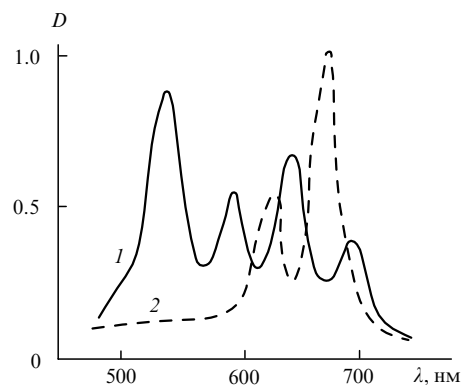


Рис. 6. Электронные спектры поглощения порфина (1) и тетраазопорфина (2) в хлороформе.^{6,7}

происходит bathochromic сдвиг полос поглощения в видимой области спектра. Сравнение спектров тетрафенилпорфирина и его *para*-замещенных производных показывает, что с ростом электронодонорных свойств заместителей интенсивности полос электронных переходов (I , III) увеличиваются; одновременно уменьшаются интенсивности колебательных полос (II , IV).⁹³ Этио-тип спектра тетрафенилпорфирина искажается, так как полоса I становится интенсивнее полосы II .

Электронодонорные заместители в *мета*-положениях также вызывают bathochromic сдвиг полос. При этом интенсивности колебательных полос увеличиваются, а интенсивности полос электронных переходов практически не меняются.²⁵ Для *орто*-замещенных тетрафенилпорфиринов характерно снижение интенсивности полос электронных переходов по сравнению с интенсивностью этих полос в ЭСП тетрафенилпорфирина. В отдельных случаях это приводит к появлению спектра филло-типа, например у тетра(2-галогенфенил)порфиринов и особенно у тетра(2,6-дигалогенфенил)порфиринов.

На спектры поглощения также влияет растворитель. Так, при переходе от неполярного гексана к полярному пиридину полосы в ЭСП замещенных *мезо*-тетрафенилпорфиринов сдвигаются bathochromic, а интенсивности полос электронных переходов увеличиваются.²⁵

Известно,³⁹ что введение в β -положения порфиринового цикла метильных групп вызывает лишь небольшой bathochromic сдвиг полос поглощения (5–10 нм). В работах^{14,17,38,39} исследовано влияние *мезо*-замещения на спектральные характеристики β -алкилпорфиринов и их комплексов с некоторыми переходными металлами (Zn, Cu, Ni).

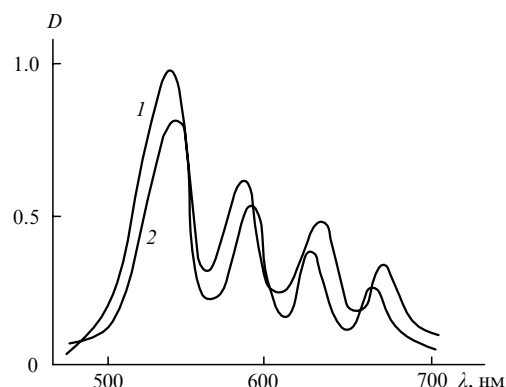
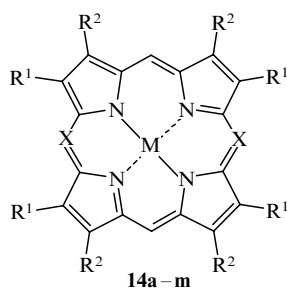


Рис. 7. Электронные спектры поглощения *мезо*-тетраметилпорфирина (1) и *мезо*-тетрафенилпорфирина (2) в хлороформе.²⁵

В качестве исходного соединения использовали 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирин (**3t**), близкий по характеру электронного влияния заместителей к природным порфиринам. Производные порфирина **3t**, содержащие в положениях 5 и 15 арильные (**3h–m**), алкильные (**3a–g**) заместители и азамостики (**14m**), имеют строение, родственное важнейшим синтетическим порфиринам — *мезо*-тетрафенилпорфирину и тетраазпорфину.



$R^1 = R^2 = \text{Me}$, $X = \text{CMe}$; $M = \text{Zn}$ (**a**), Cu (**b**), Ni (**c**); $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Bu}^n$; $X = \text{CPh}$, $M = \text{Zn}$ (**d**), Cu (**e**), Ni (**f**); $X = \text{CH}$, $M = \text{Zn}$ (**g**), Cu (**h**), Ni (**i**); $X = \text{N}$, $M = \text{Zn}$ (**j**), Cu (**k**), Ni (**l**), H_2 (**m**).

Как видно из рис. 8, спектры поглощения этих соединений, так же как и их цинковых комплексов, похожи. Спектральные изменения скорее количественные, чем качественные. Это указывает на однотипность соответствующих электронных переходов и позволяет утверждать, что введение двух фенильных, алкильных заместителей или замена атомов углерода в *мезо*-положениях на атомы азота оказывают сравнительно небольшое возмущающее действие на π -систему исследованных порфиринов и их цинковых ком-

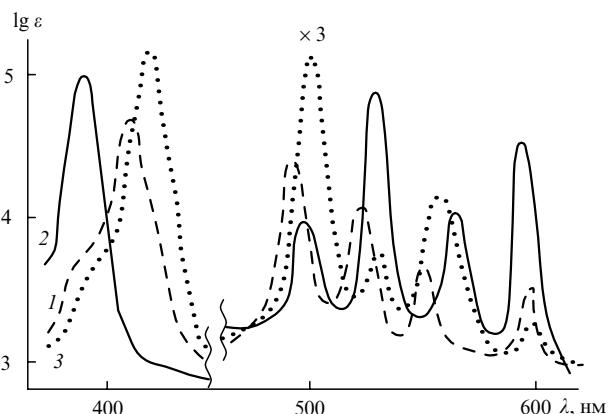


Рис. 8. Электронные спектры поглощения 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина (**1**) и его 5,15-диаза- (**2**) и -дифенил-производных (**3**) в хлороформе.¹⁷

плексов, приближенно сохраняющих симметрию D_{2h} и D_{4h} соответственно.

Как показано в работе¹⁷, электронные переходы металлопорфиринов осуществляются с орбиталями a_{1u} и a_{2u} на орбитали e_{gx} и e_{gy} . Орбиталь a_{1u} имеет четыре узловые плоскости, проходящие через *мезо*-положения и центральные атомы азота; орбиталь a_{2u} имеет нулевую электронную плотность на β -атомах углерода. Поэтому возмущение π -системы металлопорфиринов по β -положениям, например алкилирование, не изменяя энергетический уровень a_{2u} -орбитали, дестабилизирует орбиталь a_{1u} . Напротив, возмущение по *мезо*-положениям и атомам азота не влияет на a_{1u} -орби-

Таблица 20. Электронные спектры поглощения *мезо*-тетразамещенных порфиринов в хлороформе.^{25,38}

<i>мезо</i> -Заместители	λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹)				
	I	II	III	IV	Cope
H	615 (1.0)	562 (3.5)	515 (2.7)	490 (9.3)	394 (174)
H ^a	620 (4.4)	568 (6.3)	535 (9.1)	500 (12.1)	400 (141)
Me	664 (3.7)	610 (2.7)	560 (5.2)	524 (6.8)	420 (112)
Ph	648 (6.4)	590 (6.1)	550 (8.6)	516 (19.4)	419 (499)
Ph ^b	694 (9.1)	602 (8.0)	плечо	553 (9.4)	454 (164)
4-NH ₂ C ₆ H ₄	654 (7.6)	599 (5.5)	562 (12.0)	524 (12.0)	428 (313)
4-HOC ₆ H ₄	650 (5.2)	595 (5.07)	556 (7.9)	519 (11.4)	423 (272)
4-MeOC ₆ H ₄	652 (7.4)	595 (6.1)	557 (11.9)	520 (17.7)	423 (491)
4-MeOC ₆ H ₄ (см. ^b)	703 (3.8)	608 (4.0)	плечо	556 (5.27)	454 (189)
4-MeC ₆ H ₄	648 (6.8)	593 (6.2)	554 (10.3)	518 (18.8)	412 (504)
4-BrC ₆ H ₄	650 (6.5)	592 (7.4)	551 (10.6)	516 (21.9)	412 (567)
4-NO ₂ C ₆ H ₄	650 (3.5)	592 (5.4)	552 (7.6)	518 (15.3)	426 (228)
4-NO ₂ C ₆ H ₄ (см. ^b)	697 (3.8)	600 (3.9)	плечо	552 (4.09)	454 (246)
3-NH ₂ C ₆ H ₄	649 (3.9)	592 (5.2)	557 (7.1)	518 (15.1)	427 (155)
3-HOC ₆ H ₄	645 (5.1)	588 (7.5)	550 (8.4)	514 (20.2)	419 (413)
3-MeOC ₆ H ₄	648 (5.2)	590 (6.7)	550 (7.8)	516 (20.6)	420 (499)
3-MeC ₆ H ₄	648 (6.5)	592 (6.0)	551 (8.7)	517 (18.7)	420 (485)
3-BrC ₆ H ₄	652 (6.7)	592 (6.6)	549 (8.5)	516 (20.2)	420 (456)
3-NO ₂ C ₆ H ₄	655 (6.6)	592 (7.1)	550 (7.3)	516 (20.6)	424 (352)
2-NH ₂ C ₆ H ₄	653 (3.1)	595 (5.2)	556 (5.8)	519 (16.2)	422 (186)
2-HOC ₆ H ₄	652 (5.6)	590 (5.3)	548 (5.6)	515 (16.6)	419 (354)
2-MeOC ₆ H ₄	646 (4.1)	590 (7.6)	547 (7.3)	514 (21.9)	419 (432)
2-MeC ₆ H ₄	648 (4.6)	590 (6.4)	546 (6.3)	515 (20.5)	418 (477)
2-BrC ₆ H ₄	647 (2.6)	590 (7.7)	551 (4.3)	515 (22.5)	420 (475)
2-NO ₂ C ₆ H ₄	654 (3.0)	596 (6.7)	552 (6.8)	518 (19.4)	424 (283)
C ₆ F ₅	657 (4.4)	583 (8.0)	538 (4.1)	507 (22.3)	414 (317)

Приведены спектральные характеристики: ^a β -октаметилпорфирина; ^b *мезо*-тетраарил- β -октаметилпорфиринов.

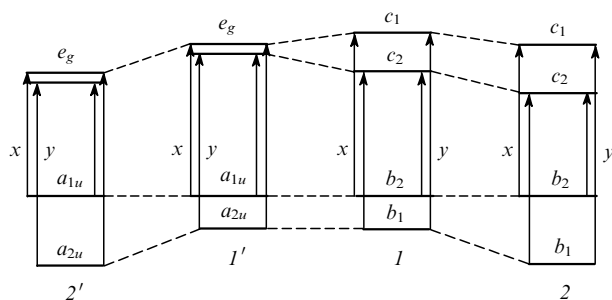


Рис. 9. Схема энергетических уровней верхних заполненных и нижних вакантных орбиталей октаалкилпорфирина (*I*), его 5,15-дизапроизводного (*2*) и их цинковых комплексов (*1'* и *2'* соответственно).¹⁷

таль и воздействует на a_{2u} -орбиталь. Две вырожденные разрыхляющие e_g -орбитали отличаются тем, что у орбитали e_{gx} одна из узловых плоскостей проходит через одну пару атомов азота (у порфиринов NH—NH), а у орбитали e_{gy} — через другую.

Изменение энергетических уровней орбиталей a_{1u} , a_{2u} и e_g с учетом их узловых свойств при переходе от цинковых комплексов октаалкилпорфирина **14g** к цинковому комплексу мезо-дизаоктаалкилпорфирина **14j** иллюстрирует рис. 9. На нем также показаны энергетические уровни верхних заполненных (b_1 , b_2) и нижних вакантных (c_1 , c_2) орбиталей свободных порфиринов.

Основным эффектом замены атомов углерода в мезо-положениях на атомы азота является понижение энергетического уровня a_{2u} - и e_g -орбиталей по сравнению с уровнем этих орбиталей в соединении **14g**, и, как следствие, уменьшение конфигурационного взаимодействия возбужденных одноэлектронных состояний $a_{1u}e_{gx}$ с $a_{2u}e_{gx}$ и $a_{1u}e_{gy}$ с $a_{2u}e_{gy}$. Соответственно растет интенсивность полосы поглощения *I* в ЭСП комплекса **14j** по сравнению с интенсивностью той же полосы для комплекса **14g**. Аналогичный эффект наблюдается в случае свободных порфиринов: полосы *I*, *II* мезо-дизаоктаалкилпорфирина **14m** более интенсивны, чем полосы октаалкилпорфирина **3t**.

При уменьшении конфигурационного взаимодействия должно происходить гипсохромное смещение полос поглощения азапроизводных **14j.m** в видимой области и батохромный сдвиг полосы Соре. Однако, как показывает эксперимент, замена атомов углерода на атомы азота оказывает противоположный эффект. Вероятно, направление сдвига полос поглощения при переходе от порфиринов **3t** и **14g** к их азааналогам **14m** и **14j** определяется изменением энергии соответствующих одноэлектронных переходов, т.е. стабилизацией уровней a_{2u} и e_g соединения **14j** и уровней b_1 и c_2 лиганда **14m**. При переходе от указанных порфиринов к их азапроизводным резко уменьшается интенсивность электронно-колебательных полос *II* и *IV* порфирина и полосы *II* комплекса (см. рис. 8, табл. 21). Эти полосы заимствуют интенсивность у соседней разрешенной полосы Соре.¹⁷ Эффективность такого перераспределения интенсивностей тем выше, чем меньше разность энергий взаимодействующих переходов. Замена атомов углерода на атомы азота сопровождается гипсохромным смещением полосы Соре. Поэтому электронно-колебательные полосы соединений **14m** и **14j** малоинтенсивны.

Сравнение ЭСП металлокомплексов производных октаалкилпорфиринов ($M = \text{Zn, Cu, Ni}$) показывает, что происходит сдвиг полос в низкочастотную область. Он увеличивается в ряду $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$, т.е. по мере возрастания прочности координационной связи металл—азот. Увеличение

электроотрицательности металла приводит к понижению электронной плотности на заселенных π -орбиталях порфирина, что сопровождается гипсохромным сдвигом полос (особенно полосы *I*).

Эта закономерность прослеживается и в положении «металлочувствительных» полос в ИК-спектрах порфиринов.¹¹ Деформационные колебания алкильных групп (область 955 и 910 см^{-1}) и валентные и деформационные колебания мезо-протонов (частоты при 3110, 1220 и 835 см^{-1}) сдвигаются в высокочастотную область по мере увеличения степени координации металла.

При переходе от октаалкилпорфирина **3t** к мезо-дифенилоктаалкилпорфиру **3h** полоса Соре смещается батохромно (см. табл. 21). В работе³⁸ показано, что введение сильных донорных и акцепторных заместителей в фенильные кольца дифенилзамещенных порфиринов **3i—m** практически не влияет на спектр поглощения. Вероятной причиной батохромного смещения всех полос поглощения является искажение плоской структуры порфириновых макроциклов под влиянием фенильных заместителей. В пользу этого предположения свидетельствуют данные ЯМР ^1H .^{12,14} Известно, что в ЭСП орто-производных тетрафенилпорфирина⁸¹ и циклофанового димерного порфирина⁷⁶ под влиянием стерических ограничений происходят аналогичные изменения. При сравнении ЭСП структурных изомеров **3h** и **3n** было установлено, что замена метильных групп в положениях 3, 7, 13 и 17 порфиринового макроцикла на бутильные приводит к существенному увеличению батохромного сдвига полос поглощения. Это обусловлено дополнительной деформацией порфириновой молекулы вследствие взаимного влияния соседних бутильных и фенильных фрагментов.

мезо-Диалкилзамещенные октаалкилпорфирины **3a—g** имеют этио-тип ЭСП. Для первых четырех членов ряда проявляется эффект четно-нечетного альтернирования положения полос *I* и *III* (см. табл. 21).

мезо-Тетразамещенные октаалкилпорфирины **3u,v** имеют искаженную «рифленую» структуру порфиринового цикла, что приводит к сильному батохромному сдвигу и уширению полос в ЭСП по сравнению с тетрафенилпорфином и мезо-дизамещенными октаалкилпорфиринами (см. табл. 21).

2. Биспорфирины

Электронные спектры поглощения циклофановых димерных порфиринов имеют следующие характерные особенности по сравнению с мономерными аналогами:^{76–86, 94–102}

- 1) относительно большой гипсохромный сдвиг и значительное уширение полосы Соре;
- 2) на длинноволновом крае полосы Соре имеется еще одна размытая полоса поглощения;
- 3) небольшое батохромное смещение в видимой области.

Величина сдвига полос в спектре поглощения определяется двумя факторами: значительным взаимодействием двух идентичных порфириновых фрагментов, природа которого определяется симметрией димера (фактор экситонных взаимодействий) и влиянием растворителя, отражающим различную степень сольватации основного и возбужденного состояний (фактор сольватации).

Влияние первого фактора в коротковолновой области приводит к гипсохромному сдвигу полосы Соре в ЭСП симметричных порфиринов, а второго фактора — к уширению этой полосы. При смещении или наклоне порфириновых макроциклов становится возможным проявление низших по энергии возбужденных состояний, поэтому у полосы Соре появляется плечо в области 450 нм. Небольшое батохромное смещение полос видимой области можно объяснить ослаблением действия фактора экситонных взаимодействий в длинноволновой части спектра.

Таблица 21. Электронные спектры поглощения производных β -октаалкилпорфиринов.^{38, 39}

Соединение	λ_{max} , нм (lg ϵ)				
	I	II	III	IV	Cope
<i>В хлороформе</i>					
3a	625.0 (2.98)	574.1 (3.17)	538.2 (3.21)	505.4 (3.77)	405.1 (4.61)
14a	—	570.3 (3.66)	537.1 (3.78)	—	408.6 (4.63)
14b	—	568.3 (3.58)	534.1 (3.74)	—	405.7 (4.56)
14c	—	556.0 (3.42)	526.4 (3.19)	—	398.4 (4.17)
3b	626.3 (2.98)	572.4 (3.19)	539.0 (3.22)	509.4 (3.80)	405.3 (4.58)
3c	625.1 (2.93)	573.7 (3.15)	538.5 (3.20)	509.1 (3.79)	408.7 (4.60)
3d	626.3 (2.97)	572.7 (3.14)	539.7 (3.19)	509.2 (3.77)	405.1 (4.59)
3e	626.1 (2.94)	572.7 (3.13)	539.1 (3.19)	509.7 (3.76)	405.3 (4.56)
3f	626.3 (2.96)	573.0 (3.15)	539.4 (3.18)	508.4 (3.74)	407.1 (4.56)
3g	626.7 (2.91)	576.2 (3.14)	540.1 (3.17)	507.9 (3.76)	409.0 (4.62)
3h	622.0 (3.42)	574.7 (3.92)	541.1 (3.71)	508.1 (4.16)	409.8 (5.19)
14d	—	575.1 (3.99)	541.4 (4.26)	—	412.3 (5.08)
14e	—	573.2 (3.89)	539.6 (4.31)	—	410.4 (5.08)
14f	—	570.1 (3.79)	536.1 (4.28)	—	408.6 (5.14)
3i	623.6 (3.60)	572.1 (3.99)	542.4 (3.80)	508.4 (4.12)	409.4 (5.10)
3j	621.9 (3.49)	574.2 (3.71)	542.4 (3.60)	508.0 (4.01)	410.1 (5.14)
3k	622.4 (3.60)	573.8 (3.87)	541.8 (3.74)	508.2 (4.09)	409.0 (5.02)
3l	624.6 (3.41)	576.0 (3.70)	544.0 (3.52)	506.9 (4.16)	409.0 (5.17)
3m	622.5 (3.51)	576.4 (3.90)	543.0 (3.71)	507.1 (4.13)	410.4 (5.09)
14h	—	569.2 (3.86)	534.1 (3.54)	—	399.7 (5.17)
14i	—	557.1 (3.91)	526.1 (3.60)	—	396.7 (5.14)
3u	629.1 (3.48)	574.5 (3.62)	540.4 (3.68)	507.1 (4.01)	421.4 (4.89)
3v	634.5 (3.28)	576.1 (3.58)	542.1 (3.72)	508.4 (4.03)	422.1 (4.92)
14m	622.1 (4.01)	580.4 (3.64)	544.4 (4.17)	506.0 (3.69)	375.1 (5.20)
14j	—	589.3 (4.24)	548.5 (3.52)	—	378.6 (5.24)
14k	—	587.6 (4.14)	544.1 (3.41)	—	376.2 (5.14)
14l	—	576.4 (4.08)	536.4 (3.38)	—	370.1 (5.07)
<i>В уксусной кислоте</i>					
3a	—	564.1 (3.89)	—	—	419.0 (5.24)
14a	—	570.3 (3.64)	537.0 (3.70)	—	405.1 (4.60)
3h	621.9 (3.78)	574.7 (4.03)	—	—	434.8 (5.21)
14d	621.9 (3.90)	574.7 (4.15)	—	—	434.0 (5.20)
3t	—	592.2 (3.49)	548.2 (3.81)	—	407.8 (5.08)
14g	—	592.4 (3.55)	548.7 (3.88)	—	407.2 (5.18)
14m	626.1 (3.81)	—	—	—	393.5 (5.10)
14j	624.6 (3.93)	—	—	—	379.9 (5.08)

На рис. 10 приведены ЭСП мономерного порфирина **8** и β -связанных димеров **7a,b**.⁷²

С уменьшением числа звеньев в мостике увеличивается гипсохромный сдвиг полосы Cope, а полосы видимой области смещаются bathохромно и становятся более диффузными. Изменение положения амидных групп в мостиках также влияет на вид ЭСП (табл. 22).

В электронных спектрах поглощения димеров **15a–d** и **16a,b**, связанных соответственно гибкими углеводородными мостиками и жесткими ароматическими фрагментами, происходит гипсохромный сдвиг полосы Cope и bathохромный сдвиг полос видимой области по сравнению с мономерными аналогами.^{57, 70, 100} Величины этих сдвигов определяются степенью взаимодействия порфириновых фрагментов, которое зависит не только от расстояния между макроциклами, но и от их взаимного расположения.

Гипсохромный сдвиг полосы Cope в ЭСП соединения **15c**, содержащего два восьмичленных мостика, составляет 10 нм (табл. 23). Сокращение длины одного мостика на два метиленовых звена (соединение **15b**) приводит к уменьшению этой

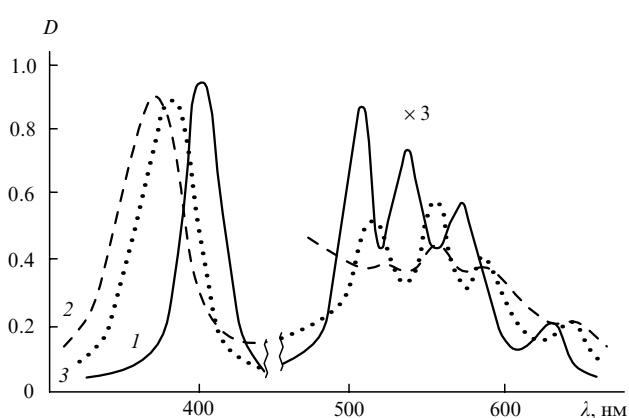
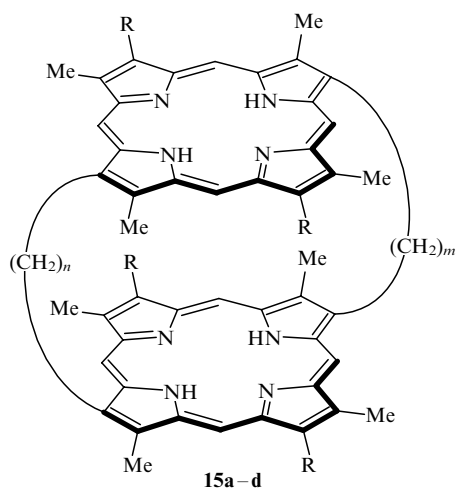


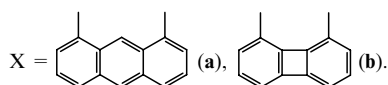
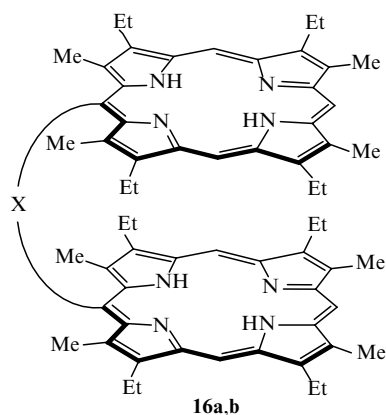
Рис. 10. Электронные спектры поглощения мономерного порфирина **8** (I) и димерных порфиринов **7a** (2) и **7b** (3) в хлористом метиле.⁷²

Таблица 22. Электронные спектры поглощения мономерного (**8**) и димерных порфиринов **7a–n** в хлористом метиле.^{72, 73}

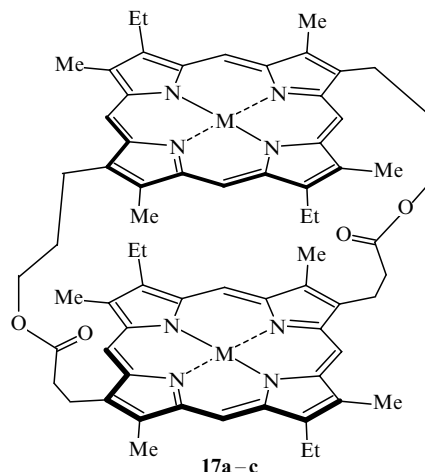
Соединение	$\lambda_{\max}$, нм				
	Core	IV	III	II	I
7a	370	502	536	566	644
7b	376	502	544	577	626
7c	372	507	548	578	640
7d	381	—	—	—	627
7e	380	—	—	—	626
7f	384	—	—	—	624
7g	380	505	538	569	622
7h	382	—	—	554	—
7i	386	510	548	572	640
7j	392	—	526	566	—
7k	352	468	556	—	—
7l	382	473	534	560	—
7m	380	—	552	—	—
7n	384	—	520	558	—
8	400	498	536	566	620



$m = n = 5$ (**a**), $m = 8, n = 6$ (**b**), $m = n = 8$ (**c**), $m = n = 10$ (**d**).



величины на 4 нм. Вероятно, из-за наклона порфириновых макроциклов, возникающего вследствие разной длины мостиков, взаимодействие π -электронных систем макроциклов ослабляется, и влияние фактора экситонного взаимодействия на спектральные свойства димера уменьшается. Аналогичное спектральное поведение отмечается^{94, 103, 104} для димеров с двумя гибкими сложноэфирными мостиками. Полоса Core в электронных спектрах поглощения димера **17a** и его цинкового комплекса **17b** уширена и гипсохромно сдвинута относительно полосы Core в ЭСП мономера **8** и его цинкового комплекса. Протонирование димеров приводит к увеличению расстояния между макроциклами и к ослаблению взаимодействия порфириновых фрагментов (табл. 24).



$M = H_2$ (**a**), Zn (**b**), H_4 (**c**).

Особенностью димеров в конформации «лицом к лицу» является тушение флуоресценции, обусловленное взаимодействием порфириновых фрагментов. У димера **17a** оно составляет $\sim 50\%$ от соответствующей величины для мономерного аналога.

В спектрах поглощения димеров с четырьмя мостиками (табл. 25) не наблюдается гипсохромного сдвига в коротковолновой области. Для димера **18a** со сложноэфирными мостиками характерно (рис. 11) заметное уширение и bathochromный сдвиг полосы в видимой части спектра, полоса Core при этом не меняет положения.^{70, 105} Полосы поглощения в видимой области димера **11a** с простыми эфирными связями bathochromно смещены⁷⁷ на 25–40 нм, а полосы Core — на 20–25 нм по сравнению с мономерным аналогом (рис. 12,а).

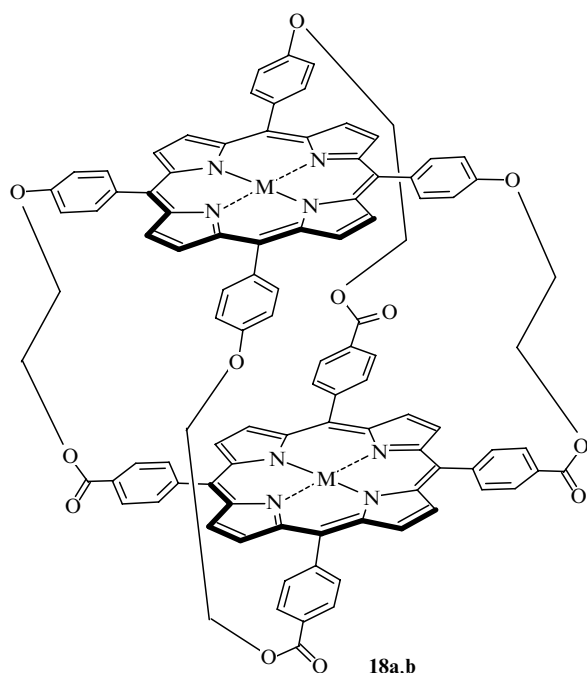
Таблица 23. Электронные спектры поглощения мономерных и димерных порфиринов в дихлорметане.^{57, 70, 100}

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм				
	Core	IV	III	II	I
3,8,13,18-Тетрамethyl-2,7,12,17-тетраэтилпорфирин	396	496	531	566	619
15a	385	498	532	567	620
15b	390	497	531	567	620
15c	386	501	534	569	623
15d	392	502	535	570	622
16a	394	503	537	572	625
16b	378	508	542	578	630
5-фенил-3,7,12,18-тетра-метил-2,8,13,17-тетраэтил-порфирин	402	501	537	559	626

Таблица 24. Характеристики поглощения и испускания порфиринов **8** и **17**.^{94, 103}

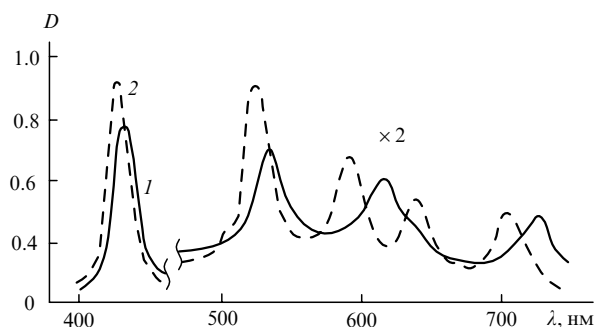
Соединение	λ , нм ^a	$\lambda_{эм}$, нм ^b	$\phi_{отн}$ ^c
8	397	621	1.0
8^d	402	572	1.0
8^e	401	596	1.0
17a	385	624	0.54
17b	388	581	0.20
17c	397	596	0.71

^a Величина максимума поглощения полосы Core, ЭСП снят в дихлорметане; ^b эмиссионный спектр снят в дихлорметане при облучении в области Core; ^c квантовый выход флуоресценции димерных комплексов относительно мономерных; ^d Zn-комплекс соединения **8**; ^e протонированная форма соединения **8**.



M = H₂ (a), Zn (b).

Такое спектральное поведение димера **11a** объясняется увеличением размеров сопряженной π -электронной системы в результате частичного сопряжения π -систем фенильных колец и порфириновых макроциклов.⁷⁷ Этот эффект особенно ярко проявляется в ЭСП раствора соединения **11a** в CH₃CO₂H, где димер **11a** находится в протонированной форме (рис. 12,b).

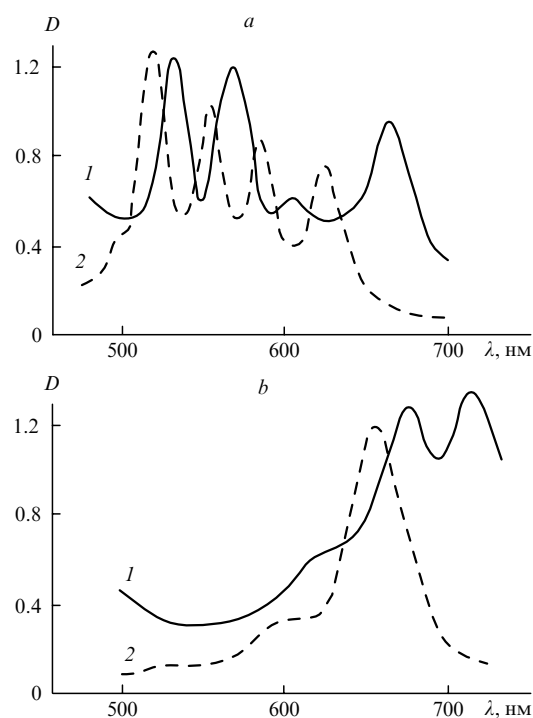
**Рис. 11.** Электронные спектры поглощения димера **18a** (1) и тетра-мезо-(*p*-2-(гидроксиэтоксифенил)порфирина (2) в пиридине.¹⁰⁵**Таблица 25.** Электронные спектры поглощения мономерных и димерных порфиринов в пиридине.^{77, 104}

Соединение	λ_{max} , нм				
	Core	IV	III	II	I
11a	444	—	542	581	694
11b	446	—	—	620	666
11c	435	533	572	675	694
11e^a	414	515	550	590	646
11f^a	414	516	550	591	649
11g^a	415	517	552	593	650
Тетра(<i>m</i> -бутоксифенил)порфирин	420	515	550	594	651
Zn-комплекс тетра-(<i>m</i> -бутоксифенил)-порфирина	433	—	558	597	—
18a	426	523	562	584	677
18b	422	—	562	606	—

^a Спектры сняты в хлороформе.

При протонировании деформация макроцикла значительно увеличивается, а двугранный угол между средней порфириновой плоскостью и плоскостью бензольных π -систем существенно уменьшается. Сокращение длины мостиков на одну метиленовую группу при переходе от димера **11a** к димеру **11c** сопровождается гипсохромным сдвигом всех полос на 7–21 нм (см. табл. 25). Тем не менее bathochromный сдвиг относительно полос поглощения в спектре мономерного аналога сохраняется.

В электронных спектрах поглощения циклофановых димеров **11e–g** полоса Core сдвинута в коротковолновую область на 4–5 нм и уширена по сравнению с полосой Core в

**Рис. 12.** Электронные спектры поглощения димера **11a** (1) и тетра-мезо-(*m*-2-(гидроксиэтоксифенил)порфирина (2) в пиридине (a) и уксусной кислоте (b).⁷⁷

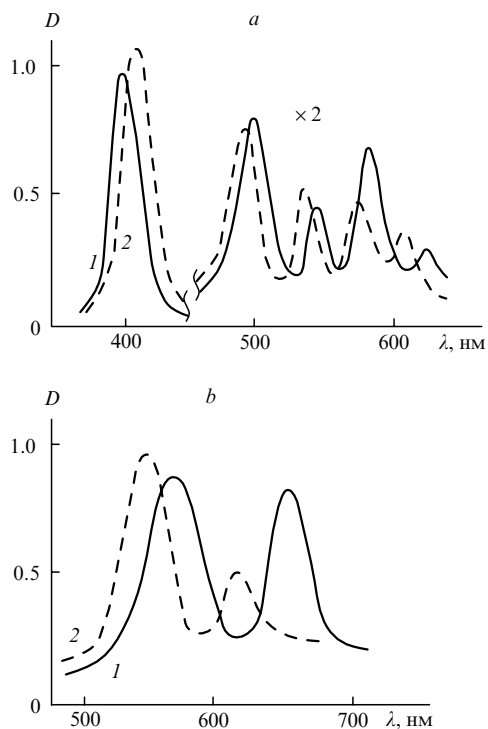


Рис. 13. Электронные спектры поглощения порфирина **3h** (1) и метасвязанного димера **13d** (2) в хлороформе (а) и в уксусной кислоте (б).^{82, 83}

ЭСП мономера (см. табл. 25).⁷⁹ Уширение более заметно в случае димера **11f**, в котором порфириновые фрагменты, оставаясь в параллельных плоскостях, развернуты относительно друг друга ($\alpha_{\max} = 26^\circ$). Изменение спектральных характеристик происходит в результате взаимодействия диполей электронных переходов двух порфириновых фрагментов, расположенных под отличным от 0 и 180° углом относительно друг друга. По мнению авторов работы⁷⁹, наблюдаемые уширение и сдвиг полос свидетельствуют о

том, что в растворе димеры **11e–g** преимущественно находятся в скрученной конформации. При этом возникает меньше стерических ограничений и происходит сближение соседних порфириновых циклов, что также подтверждают данные ЯМР ^1H .

В работах^{82–85} исследованы ЭСП (рис. 13, а, б) димерных *мезо*-дифенил- β -октаалкилпорфиринов **13a–i** с мостиковыми $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ -группами. По сравнению с мономерным порфирином **3h** полосы поглощения всех димерных порфиринов **13** уширены и смещены гипсохромно на 5–20 нм (табл. 26). Коротковолновый сдвиг полос закономерно увеличивается по мере уменьшения длины мостика $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ и сближения соседних порфириновых фрагментов. Рассматривая величину этого смещения как характеристику среднего расстояния между порфириновыми фрагментами димера, можно сделать вывод, что она уменьшается при переходе от $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ - к $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ -атропоизомеру (см. рис. 4). Расчет структуры октаметилных аналогов димеров, выполненный методом молекулярной механики, показал, что расстояние между порфириновыми фрагментами составляет не менее 3.6 Å.⁸⁷

Следовательно, сдвиг полос поглощения обусловлен экситонным взаимодействием порфириновых циклов. Поскольку сдвиг происходит в гипсохромную область, димеры предпочтительно имеют ориентацию типа «лицом к лицу» с параллельной ориентацией взаимодействующих дипольных моментов электронных переходов. Каждый из атропоизомеров димера существует в виде равновесной смеси большого числа конформеров. Строение некоторых из них исследовано методом молекулярной механики (силовое поле ММ+). Координаты атомов и составляющие потенциальной энергии оптимизированных структур суммированы в работе⁸⁷. Как следует из данных табл. 27, переход от одного конформера к другому сопровождается, как правило, незначительными изменениями энергии молекулы (не более $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Несмотря на то, что в настоящее время нет возможности выполнить полный анализ поверхности потенциальной энергии столь сложных молекул, существование в газовой фазе и в растворах разнообразных конформационных изомеров не вызывает сомнений.

Результаты оптимизации геометрии димерных порфиринов методом ММ+ (рис. 14) показали,^{87, 88} что ароматический тетрапиррольный макроцикл очень легко дефор-

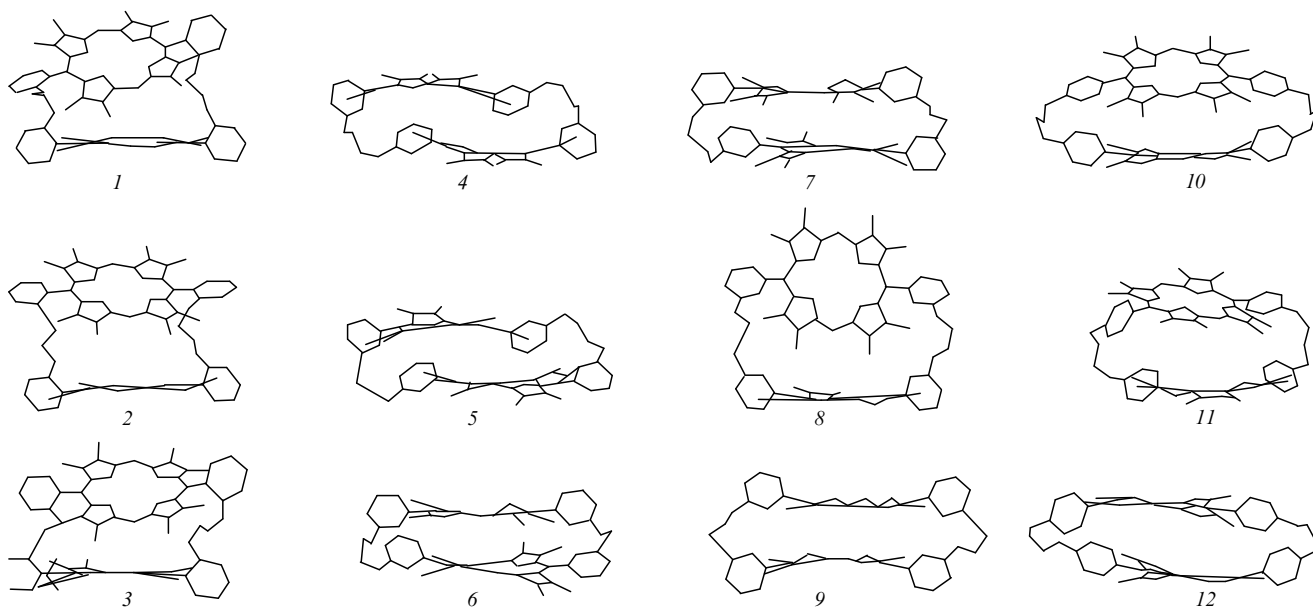


Рис. 14. Конформеры димерных порфиринов **13h** (1–3), **13d** (4–9) и **13a** (10–12).^{87, 88}

Таблица 26. Электронные спектры поглощения димерных порфиринов **3h** и **13a–i**.^{83, 86}

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм (lg ϵ)				
	Cope	IV	III	II	I
<i>В хлороформе</i>					
3h	411 (5.35)	506 (4.21)	540 (3.81)	576 (3.89)	630 (3.45)
13a	405 (4.33)	503 (3.81)	538 (3.38)	573 (3.59)	626 (3.01)
13b	407 (4.91)	506 (3.99)	537 (2.45)	575 (3.63)	627 (3.19)
13c	410 (4.96)	507 (4.06)	540 (3.31)	576 (3.57)	629 (3.07)
13d ^a	393 (5.01)	497 (4.15)	531 (3.80)	565 (3.54)	621 (3.28)
13d ^b	395 (4.98)	497 (4.09)	534 (3.72)	568 (3.48)	622 (3.39)
13d ^c	394 (5.04)	496 (4.11)	530 (3.79)	566 (3.51)	621 (3.40)
13e ^a	395 (5.00)	498 (3.94)	534 (3.56)	569 (3.19)	623 (3.01)
13e ^b	396 (5.07)	500 (3.96)	537 (3.58)	571 (3.27)	623 (3.08)
13e ^c	395 (5.01)	497 (3.98)	533 (3.69)	569 (3.49)	622 (3.11)
13f ^a	397 (5.11)	501 (4.06)	541 (3.89)	573 (3.50)	624 (3.28)
13f ^b	399 (5.01)	503 (4.11)	542 (3.82)	576 (3.49)	625 (3.37)
13f ^c	397 (5.07)	500 (4.03)	539 (3.82)	576 (3.52)	623 (3.42)
13g	386 (5.10)	494 (3.96)	530 (3.60)	566 (3.27)	618 (3.08)
13h ^a	390 (4.99)	495 (3.92)	531 (3.56)	563 (3.26)	619 (3.08)
13h ^b	391 (4.92)	496 (3.89)	533 (3.42)	566 (3.36)	620 (3.13)
13h ^c	390 (4.99)	495 (3.92)	531 (3.56)	563 (3.26)	619 (3.08)
13i ^a	391 (5.08)	495 (3.90)	530 (3.57)	561 (3.28)	619 (3.07)
13i ^b	393 (5.00)	498 (3.87)	535 (3.52)	566 (3.21)	620 (3.04)
13i ^c	393 (5.01)	496 (3.94)	533 (3.60)	562 (3.20)	620 (3.00)
<i>В уксусной кислоте</i>					
3h	436 (5.38)	—	572 (4.16)	—	619 (3.88)
13a	432 (4.90)	—	556 (4.51)	—	589 (3.17)
13b	435 (4.96)	—	558 (4.37)	—	593 (3.29)
13c	438 (4.93)	—	559 (4.09)	—	597 (3.11)
13d ^a	435 (4.92)	—	552 (4.42)	—	591 (3.59)
13d ^b	436 (4.87)	—	552 (4.40)	—	590 (3.50)
13d ^c	435 (4.96)	—	552 (4.42)	—	590 (3.54)
13e ^a	438 (4.91)	—	552 (4.42)	—	595 (3.51)
13e ^b	437 (4.90)	—	552 (4.48)	—	595 (3.49)
13e ^c	438 (4.94)	—	552 (4.45)	—	595 (3.54)
13f ^a	440 (4.92)	—	555 (4.43)	—	592 (3.35)
13f ^b	439 (4.81)	—	555 (4.43)	—	592 (3.29)
13f ^c	439 (4.86)	—	556 (4.45)	—	592 (3.54)
13g	427 (4.90)	—	549 (4.48)	—	583 (3.47)
13h ^a	430 (4.87)	—	550 (4.27)	—	587 (3.61)
13h ^b	431 (4.73)	—	551 (4.14)	—	588 (3.40)
13h ^c	430 (4.81)	—	550 (4.39)	—	587 (3.52)
13i ^a	433 (4.73)	—	551 (4.37)	—	591 (3.62)
13i ^b	434 (4.60)	—	552 (4.19)	—	591 (3.36)
13i ^c	434 (4.86)	—	552 (4.41)	—	592 (3.50)

Атропоизомеры: ^a $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$; ^b $\alpha,\beta,\alpha,\alpha$; ^c $\alpha,\beta,\alpha,\beta$.

мируется. Из 15 конформеров ни в одном не содержится плоского порфиринового фрагмента. Конформационные перестройки тетрапиррольного ядра осуществляются путем изменения двугранных углов C—C—C—C, C—C—C—N и т.д. при постоянных величинах длин связей и валентных углов.

Каждый из конформеров димерных порфиринов **13a–i** имеет свой индивидуальный спектр поглощения. Разумеется, эти спектры качественно не отличаются от спектра мономерного аналога, однако в количественном отношении разница может быть ощутимой. Следует ожидать, что под влиянием экситонного фактора полосы поглощения конформеров с параллельным расположением порфириновых циклов будут смещены гипсохромно, а с перпендикулярным — батохромно. Экспериментально измеренные спектры представляют собой суперпозицию спектров всех конформеров, присутствующих в растворе. В силу этого по сравнению с мономер-

ным порфирином полосы поглощения димерных соединений уширены и имеют пониженную интенсивность. Вместе с тем однотипные полосы поглощения мономерных и димерных порфиринов не различаются по силе осциллятора (f), которую рассчитывали по приближенному уравнению

$$f = (4.6 \cdot 10^{-9}) \epsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2},$$

где $\epsilon_{\max}$ — коэффициент поглощения в максимуме поглощения полосы, $\Delta\nu_{1/2}$ — ее полуширина.

Данные табл. 26 показывают, что по сравнению с *мета*-(**13d–f**) и *орто*-связанными димерами (**13g–i**) полосы поглощения их *пара*-аналогов **13a–c** смещены батохромно. Это может быть вызвано двумя причинами: увеличением доли конформеров типа «полураскрытая раковина» и более сильной деформацией порфиринового макроцикла *пара*-связанных димеров.

Таблица 27. Энергия напряжения конформеров *орто*-, *мета*- и *пара*-связанных димеров **13a,d,h** (E , кДж·моль⁻¹) и ее составляющие (кДж·моль⁻¹): энергия напряжения связей (E_1), валентных (E_2) и торсионных углов (E_3), ван-дер-ваальсовых взаимодействий (E_4), растяжения – сгиба (E_5) и электростатических взаимодействий (E_6).^{87,88}

Соединение 13	Конформер ^a	E	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6
h	1	650	19	412	78	74	3	56
	2	653	20	421	86	71	1	56
	3	684	20	453	91	63	1	56
d	4	618	18	430	78	35	1	55
	5	599	18	423	83	20	1	54
	6	646	20	425	80	65	1	54
	7	623	20	424	85	40	1	52
	8	654	18	421	81	79	1	54
	9	591	18	419	81	14	1	58
a	10	669	21	431	72	90	2	53
	11	674	20	423	92	84	1	54
	12	683	21	437	99	71	2	53

^a Обозначения конформеров приведены на рис. 14.

Следует отметить, что в ЭСП димерных порфиринов меняется не только положение полос поглощения, но и соотношение их интенсивностей. Если у *пара*-связанных димеров сохраняется филло-тип спектра, характерный для мономерных мезо-дифенил-β-октаалкилпорфиринов, то у *орто*- и *мета*-аналогов он изменяется на этио-тип (рис. 15).

Вследствие протонирования порфириновых циклов димеров **13a–i** в уксусной кислоте и, соответственно, увеличения расстояния между одноименно заряженными фрагментами спектральные различия в ЭСП сглаживаются.

* * *

Приведенные в обзоре данные убедительно свидетельствуют, что комбинированное применение современных спектроскопических методов анализа позволяет получить всестороннюю информацию о молекулярной структуре вновь синтезированных соединений. Развитие представлений о спектроскопии порфиринов создает теоретическую основу для все более широкого применения этого удивительного класса тетрапиррольных макроциклических соединений в технике, медицине и биологии, так как установление корреляций между строением и спектральными свойствами молекул позволяет приблизиться к решению задачи создания

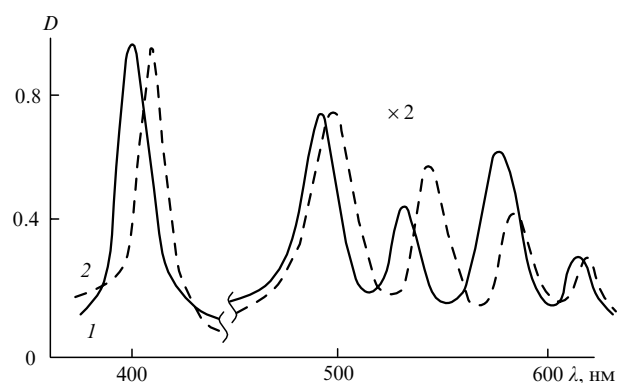


Рис. 15. Электронные спектры поглощения димеров **13a** (1) и **13d** (2) в хлороформе.^{83,86}

материалов с заранее известными, необходимыми свойствами.

Обзор написан при финансовой поддержке ИНТАС (грант YSF-00-37).

Литература

1. Г.П.Гуринович, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев. *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*. Наука и техника, Минск, 1968
2. К.Н.Соловьев, Л.Л.Гладков, А.С.Старухин. *Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния*. Наука и техника, Минск, 1985
3. M.Gouterman. *J. Chem. Phys.*, **30**, 1139 (1959)
4. M.Gouterman. *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 138 (1961)
5. A.H.Corwin, A.B.Chivvis, R.W.Poor, D.G.Whitten, E.W.Baker. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6577 (1968)
6. Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. Наука, Москва, 1978
7. Б.Д.Березин, Н.С.Ениколопян. *Металлопорфирины*. Наука, Москва, 1988
8. В.А.Кузьмицкий, К.Н.Соловьев, М.П.Цвирко. В кн. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение*. (Под ред. Н.С.Ениколопяна). Наука, Москва, 1987. С. 7
9. Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков. *Журн. орг. химии*, **35**, 1080 (1999)
10. N.Zh.Mamardashvili, M.E.Klueva, O.A.Golubchikov. *Molecules*, **5**, 89 (2000)
11. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Пирролы. Расчет методом молекулярной механики*. Москва, 1996; деп. в ВИНТИ № 3133 (Москва, 1996)
12. Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин, Л.В.Клопова, О.А.Голубчиков. В кн. *XIII Всесоюз. семинар по химии порфиринов и их аналогов. (Тез. докл.)*. Самарканд, 1991. С. 98
13. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Журн. орг. химии*, **34**, 1234 (1998)
14. Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков. *Журн. орг. химии*, **29**, 1213 (1993)
15. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Дипирролиметаны. Расчет методом молекулярной механики*. Москва, 1997; деп. в ВИНТИ №1470 (Москва, 1997)
16. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Геометрические параметры дипирролиметанов. Расчет методом молекулярной механики*. Москва, 1997; деп. в ВИНТИ №1697 (Москва, 1997)
17. А.С.Семейкин, Н.Ж.Мамардашвили, А.В.Глазунов, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33** (9), 12 (1990)
18. Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. В кн. *XVII Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений. (Тез. докл.)*. Минск, 1990. С. 120
19. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. В кн. *Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах. (Тез. докл. VI Междунар. конф.)*. Иваново, 1995. N 23
20. Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. В кн. *III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. (Тез. докл.)*. Иваново, 1988. С. 318
21. N.Zh.Mamardashvili, O.A.Golubchikov. *Molecules*, **5**, 757 (2000)
22. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Структура 5,15-дифенилзамещенных β-октаалкилпорфиринов. Расчет методом молекулярной механики*. Москва, 1997; деп. в ВИНТИ № 3703 (Москва, 1997)
23. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Геометрические параметры 5,15-дифенилзамещенных β-октаалкилпорфиринов. Расчет методом молекулярной механики*. Москва, 1997; деп. в ВИНТИ № 3704 (Москва, 1997)
24. С.А.Зданович, Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков. *Журн. орг. химии*, **32**, 788 (1996)
25. А.С.Семейкин. Дис. д-ра хим. наук. ИХТИ, Иваново, 1995
26. S.F.Mason. *J. Chem. Soc.*, 976 (1958)

27. Н.Ж.Мамардашвили, А.М.Семейкин, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. В кн. *Первая Междунар. конф. по биокоординационной химии. (Тез. докл.)*. Иваново, 1994. С. 195
28. Т.А.Королева, О.И.Койфман, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **55**, 2007 (1981)
29. Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Морилл. *Спектроскопическая идентификация органических соединений*. Мир, Москва, 1977
30. С.А.Сырбу, А.С.Семейкин, Б.Д.Березин. В кн. *Первая Междунар. конф. по биокоординационной химии. (Тез. докл.)*. Иваново, 1994. С. 198
31. Н.Оgoshi, N.Masai, Z.-i.Yoshida, J.Takemoto, K.Nakamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 49 (1971)
32. Н.В.Ивашин, С.Н.Терехов, И.Ф.Гуринович, В.В.Сивчик. *Журн. прикл. спектроскопии*, **34**, 124 (1981)
33. Н.В.Ивашин, И.Ф.Гуринович, Г.П.Гуринович. *Журн. прикл. спектроскопии*, **23**, 1026 (1975)
34. О.И.Койфман. Дис. д-ра хим. наук. ИХТИ, Иваново, 1983
35. Т.Н.Ломова, Б.Д.Березин. *Координац. химия*, **27**, 96 (2001)
36. Т.Н.Ломова, Н.И.Волкова, Б.Д.Березин. *Журн. неорг. химии*, **30**, 626 (1985)
37. Б.А.Сулейман, Г.Е.Никитина, А.С.Семейкин, Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков. В кн. *XX Науч. сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. (Тез. докл.)*. Иваново, 1999. С. 7
38. Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. В кн. *Проблемы сольватации и комплексообразования в неводных растворах. (Тез. докл. IV Всесоюз. совещ.)*. Иваново, 1989. С. 211
39. Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин, Л.В.Клопова, О.А.Голубчиков. *ЭСП β -окталакил-*ms*-дифенилпорфиринов в неводных растворителях*. Москва, 1989; деп. в ВИНТИ № 3733 (Москва, 1989)
40. H.L.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2223 (1995)
41. H.L.Anderson, S.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2231 (1995)
42. S.Anderson, H.L.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2247 (1995)
43. H.L.Anderson, C.J.Walter, A.Vidal-Ferran, R.A.Hay, P.A.Lowden, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2275 (1995)
44. C.C.Mak, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 3020 (1998)
45. T.E.Clement, D.J.Nurco, K.M.Smith. *Inorg. Chem.*, **37**, 1150 (1998)
46. R.Paolesse, R.K.Pandey, T.P.Forsyth, L.Jaquinod, K.R.Gerzevske, D.J.Nurco, M.O.Senge, S.Licoccia, T.Boschi, K.M.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3869 (1996)
47. T.Hirao, K.Saito. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1413 (2000)
48. H.Nasri, M.Debbabi. *Polyhedron*, **17**, 3607 (1998)
49. Г.В.Пономарев, Г.В.Кириллова, Г.Б.Маравин, Т.А.Бабушкина, В.П.Субоч. *Химия гетероцикл. соединений*, **6**, 776 (1979)
50. C.-B.Wang, C.K.Chang. *Synthesis*, **7**, 548 (1979)
51. C.K.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2819 (1977)
52. H.Ogoshi, H.Sugimoto, T.Nishiguchi, T.Watanabe, Y.Matsuda, Z.Yoshida. *Chem. Lett.*, 29 (1978)
53. H.Ogoshi, H.Sugimoto, Z.-i.Yoshida. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4477 (1976)
54. M.J.Crossley, M.M.Harding, S.Sternhell. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3608 (1986)
55. G.M.Dubowchik, A.D.Hamilton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 665 (1986)
56. K.Maruyama, T.Nagata, N.Ono, A.Osuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3167 (1989)
57. I.Abdalmuhdi, C.K.Chang. *J. Org. Chem.*, **50**, 411 (1985)
58. J.P.Collman, J.I.Brauman, T.J.Collins, B.L.Iverson, G.Lang, R.B.Pettman, J.L.Sessler, M.A.Walters. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3038 (1983)
59. J.P.Collman, C.E.Barnes, P.N.Swepston, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3500 (1984)
60. B.Morgan, D.Dolphin. *J. Org. Chem.*, **52**, 5364 (1987)
61. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *ПМР спектры моно-, ди- и тетрапиррольных соединений линейного и циклического строения*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 1616 (Москва, 1995)
62. H.Ogoshi, E.-i.Watanabe, N.Koketsu, Z.-i.Yoshida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2529 (1976)
63. Ю.Б.Иванова, Н.Ж.Мамардашвили, В.Б.Шейнин, О.А.Голубчиков. В кн. *Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. (Тез. докл. VII Междунар. конф.)*. Иваново, 1998. С. 458
64. J.Hiom, J.B.Paine III, U.Zapf, D.Dolphin. *Can. J. Chem.*, **61**, 2220 (1983)
65. S.Wolowies. *Polyhedron*, **17**, 1295 (1998)
66. T.P.Wijsekera, J.B.Paine III, D.Dolphin. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6747 (1983)
67. D.A.Ban, A.F.Mironov. *Mendeleev Commun.*, **4**, 153 (1995)
68. E.G.Levinson, A.F.Mironov. *Mendeleev Commun.*, **3**, 94 (1994)
69. A.Osuka, K.Maruyama, I.Yamazaki, N.Tamai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1243 (1988)
70. D.Dolphin, J.Hiom, J.B.Paine III. *Heterocycles*, **16**, 417 (1981)
71. C.K.Chang, M.-S. Kuo, C.-B.Wang. *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 943 (1977)
72. J.P.Collman, C.S.Bencosme, C.E.Barnes, B.D.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2704 (1983)
73. J.P.Collman, F.C.Anson, C.E.Barnes, C.S.Bencosme, T.Geiger, E.R.Evitt, R.P.Kreh, K.Meier, R.B.Pettman. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2694 (1983)
74. C.K.Chang. *Adv. Chem. Ser.*, **173**, 162 (1979)
75. A.Osuka, F.Kobayashi, T.Nagata, K.Maruyama. *Chem. Lett.*, 287 (1990)
76. J.A.Anton, J.Kwong, P.A.Loach. *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 717 (1976)
77. О.А.Голубчиков, С.Г.Коровина, Е.М.Кувшинова, А.С.Семейкин, А.М.Шульга, В.А.Перфильев, С.А.Сырбу, Б.Д.Березин. *Журн. орг. химии*, **24**, 2378 (1988)
78. О.А.Голубчиков. В кн. *Первая Междунар. конф. по биокоординационной химии. (Тез. докл.)*. Иваново, 1994. С. 188
79. B.C.Bookser, T.C.Bruice. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4208 (1991)
80. G.M.Dubowchik, A.D.Hamilton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 904 (1985)
81. J.L.Sessler, M.R.Johnson. *Angew. Chem.*, **99**, 679 (1987)
82. N.Zh.Mamardashvili, A.S.Semeikin, B.D.Beresin, O.A.Golubchikov. In *Proceedings of the 3-rd European Symposium on Organic Reactivity*. Göteborg, 1991. P. 211
83. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Журн. орг. химии*, **32**, 934 (1996)
84. N.Zh.Mamardashvili, A.S.Semeikin, S.A.Zdanovich, O.A.Golubchikov. In *Proceedings of the V European Symposium on Organic Reactivity*. Santiago de Compostela, 1995. P. 170
85. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. В кн. *VII Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов. (Тез. докл.)*. С.-Петербург, 1995. С. 22
86. О.А.Голубчиков, Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин. *Журн. орг. химии*, **29**, 2445 (1993)
87. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Структура конформеров димерных окталакилдифенилпорфиринов с мостиковыми группами в о- и м-положениях бензольных фрагментов*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 2941 (Москва, 1995)
88. Н.Ж.Мамардашвили, С.А.Зданович, О.А.Голубчиков. *Структура конформеров димерного окталакилпорфирина по данным метода молекулярной механики*. Москва, 1995; деп. в ВИНТИ № 2967 (Москва, 1995)
89. R.Young, C.K.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 898 (1985)
90. A.Lecas, J.Levisalles, Z.Renko, E.Rose. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1563 (1984)
91. Т.Н.Ломова, В.В.Морозов, Е.Г.Можжухина, Б.Д.Березин. В кн. *Спектроскопия координационных соединений. (Тез. докл. IV Всесоюз. совещ.)*. Краснодар, 1986. С. 264
92. Т.Н.Ломова, Е.Г.Можжухина, Л.П.Шорманова, Б.Д.Березин. В кн. *V Всесоюз. конф. по координационной и физической химии порфиринов. (Тез. докл.)*. Иваново, 1988. С. 64

93. N.Datta-Gupta, T.J.Bardos. *J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 495 (1966)
94. C.Kaldapa, J.C.Blais, V.Carré, R.Granet, V.Sol, M.Guilloton, M.Spiro, P.Krausz. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 331 (2000)
95. C.K.Chang. *J. Heterocycl. Chem.*, **14**, 1285 (1977)
96. J.A.Cowan, J.K.M.Sanders, G.S.Beddard, R.J.Harrison. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 55 (1987)
97. *Органические синтезы сегодня и завтра*. (Под ред. О.А.Фомина). Мир, Москва, 1984
98. A.Osuka, K.Maruyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4454 (1988)
99. C.K.Chang, I.Abdalmuhdi. *Angew. Chem.*, **96**, 154 (1984)
100. S.S.Eaton, G.R.Eaton, C.K.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3177 (1985)
101. C.K.Chang, I.Abdalmuhdi. *J. Org. Chem.*, **48**, 5388 (1983)
102. J.Weiser, H.A.Staab. *Angew. Chem.*, **96**, 602 (1984)
103. H.Ogoshi, H.Sugimoto, Z.-i.Yoshida. *Tetrahedron Lett.*, 169 (1977)
104. J.A.Cowan, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1213 (1985)
105. N.E.Kagan, D.Mauzerall, R.B.Merrifield. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5484 (1977)

SPECTRAL PROPERTIES OF PORPHYRINS, THEIR PRECURSORS AND DERIVATIVES

N.Zh.Mamardashvili, O.A.Golubchikov

Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences

1, Ul. Akademicheskaya, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(093)237–8509

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

7, Prosp. F.Engelsa, 153460 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(093)241–7995

The data of IR, H^1 NMR and electronic absorption spectra of porphyrins, their precursors and derivatives are analysed, described systematically and generalised.

Bibliography — 105 references.

Received 29th March 2001