

Химические превращения хлорофилла и его использование для создания экологически чистых красителей нового поколения

Б.Д.Березин, С.В.Румянцева, А.П.Морыганов, М.Б.Березин

Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (093)233–6259

Рассмотрены химические превращения хлорофилла и физико-химические свойства его производных. Эти соединения могут быть использованы для создания хлорофилловых и порфириновых красителей нового поколения, экологически более безопасных по сравнению с применяемыми в настоящее время красителями на основе аренов и имеющих возобновляемые природные источники сырья. Сообщаются первые результаты по крашению шерсти, ацетатного волокна и хлопка производными хлорофилла.

Библиография — 91 ссылка.

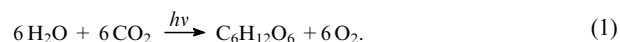
Оглавление

I. Введение	197
II. Строение и химические превращения хлорофилла	198
III. Хромофорные системы хлорофилла, его производных и аналогов	200
IV. Фотохимическая устойчивость хлорофилла и его производных	202
V. Свойства хлорофилла и его производных в растворах. Растворимость порфиринов и энергетика сольватации	203
VI. Использование порфиринов и хлоринов для окрашивания текстильных материалов	205

I. Введение

Хлорофилл, как одно из главных соединений растительного мира, с давних пор вызывает большой научный интерес.^{1–8} Важным свойством хлорофилла является его способность поглощать энергию солнечных лучей и преобразовывать ее в

химическую энергию в ходе протекающей в клетках растений фотохимической реакции воды с диоксидом углерода:



Эта реакция лежит в основе фотосинтеза в зеленом листе углеводов и АТФ. Энергия, выделяемая при расщеплении АТФ, используется для синтеза всех других классов биомолекул.^{9–16}

Особые химические, фотохимические и фотофизические свойства хлорофилла привлекают внимание в плане практического использования его производных для фотопреобразования солнечной энергии,¹⁷ в полупроводниковой технике,¹⁸ в фотохимическом и электрохимическом катализе,¹⁹ для генерации синглетного молекулярного кислорода,²⁰ для термо- и фотостабилизации жиров и полимеров²¹ и др.

Целый ряд важных прикладных проблем, таких как очистка отходящих газов и газов-теплоносителей, создание газо- и ионочувствительных электродов, получение чистого кислорода из воздуха, фотодинамическая терапия раковых заболеваний, которые могут быть решены с помощью производных хлорофилла и его структурных аналогов, неоднократно обсуждались в литературе.^{22, 23}

Одной из актуальных задач, стоящих перед исследователями, является обеспечение текстильной, лакокрасочной, полиграфической, пищевой и легкой отраслей промышленности современными высококачественными красителями, которые обладают высокой химической, термо- и фотоустойчивостью, спектральной чистотой цветовой гаммы и являются экологически безопасными при производстве и потреблении. Этим требованиям удовлетворяют комплексы Cu, Zn, Fe, Co, Ni и других металлов с порфиринами и хлоринами, полученными из хлорофилла.

Б.Д.Березин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией координационной химии неводных растворов порфиринов и их аналогов ИХР РАН. Телефон: (093)233–6259, e-mail: nvc@isc-ras.ru

Область научных интересов: координационная химия, физическая химия растворов, бионеорганическая химия хлорофилла и родственных соединений.

М.Б.Березин. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории макроциклических соединений того же института. Телефон: (093)233–6272, e-mail: eva@isc-ras.ru

Область научных интересов: физическая и координационная химия линейных и макроциклических полипирролов, термоядерная химия хлорофилла и родственных соединений.

А.П.Морыганов. Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией теоретических основ технологии отделки текстильных материалов того же института. Телефон: (093)233–6261, e-mail: prp@isc-ras.ru

Область научных интересов: химия текстильных материалов, химия крашения.

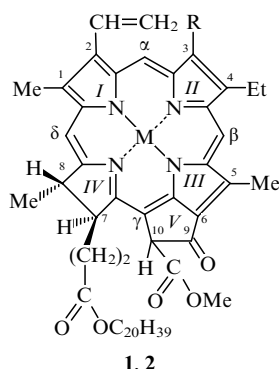
С.В.Румянцева. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии координационных соединений того же института. Телефон: (093)233–6290, e-mail: nvc@isc-ras.ru

Область научных интересов: координационная химия порфиринов и хлорофилла.

Дата поступления 14 января 2003 г.

II. Структура и химические превращения хлорофилла

Особые химические, спектральные, хромофорные, фотохимические свойства хлорофилла **1** и феофитина **2**, лежащие в основе их биологических функций и природных колористических свойств, определяются наличием в молекулах этих соединений макроциклического ароматического ядра и функциональных групп. Среди них винильная группа, цикlopентеноновое кольцо, а также две сложноэфирные функциональные группы: алкилированная фитольным остатком пропионильная (в положении 7) и метоксикарбонильная (в положении 10). Кроме этого, активным реакционным центром хлорофилла **1** является координированный с четырьмя пиррольными атомами азота ион Mg^{2+} , а в молекуле феофитина **2** — две кислотные группы $-NH-$ и две основные $=N-$. Связь $C(10)-H$ сильно поляризована тремя электроотрицательными фрагментами ($C=O$, CO_2Me и π -системой макрокольца) и поэтому химически активна.

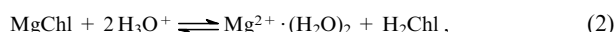


1, 2

- 1: $M = Mg$, $R = Me$ (**a**), CHO (**b**);
2: $M = 2H$, $R = Me$ (**a**), CHO (**b**).

В одной статье невозможно рассмотреть все важнейшие свойства молекул хлорофилла и феофитина. Поэтому мы сочли целесообразным осветить только химические превращения хлорофилла в его производные, обладающие свойствами промышленных красителей.

Одним из главных химических свойств хлорофилла является его способность в кислой среде отщеплять Mg^{2+} и превращаться в феофитин:



где $MgChl$ — хлорофилл, H_2Chl — феофитин.

Реакция диссоциации хлорофилла в различных органических растворителях подробно изучена. Установлены активационные параметры и механизм реакции (2) в зависимости от свойств среды.⁴ Образующийся при диссоциации хлорофилла феофитин способен взаимодействовать с солями металлов в органических растворителях (в карбоновых кислотах и спиртах — быстро, а в пиридине и ДМСО — медленно),⁴ давая феофитинаты металлов $MChl$.

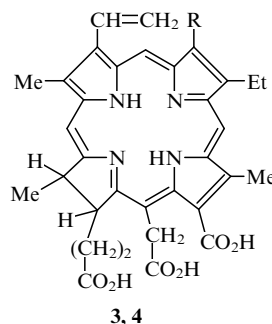


где MX_2 — соль металла, $Solv$ — координированные молекулы растворителя.

Комплексы феофитина с d-металлами намного устойчивее хлорофилла, за исключением феофитинатов Cd^{2+} и Hg^{2+} , которые, в отличие от $MgChl$, диссоциируют в среде карбоновых кислот мгновенно. Стабильные металлокомп-

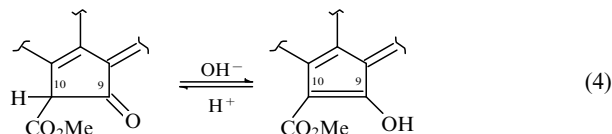
лексы феофитина, как и хлорофилл, могут найти применение в качестве красителей.

Вторым важнейшим свойством хлорофилла и феофитина является их способность вступать в реакцию раскрытия цикlopентенонового кольца. В отличие от четырех пиррольных колец (*I–IV*), цикlopентеноновое кольцо (*V*) недостаточно устойчиво в связи с тем, что оно поляризовано кетогруппой, содержит подвижный атом водорода в положении 10. Кольцо *V* заметно искажает геометрические параметры плоского хлороинового макроцикла. Под влиянием различных реагентов (OH^- , O_2 , аминов и др.) цикlopентеноновое кольцо раскрывается. В результате окислительной деструкции и раскрытия цикlopентенонового кольца из хлорофилла **a** (**1a**) образуется хлорин e_6 (**3**), а из хлорофилла **b** (**1b**) — родин g_7 (**4**).



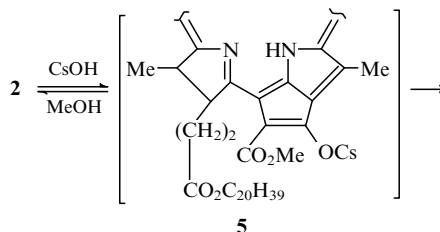
$R = Me$ (**3**), CHO (**4**).

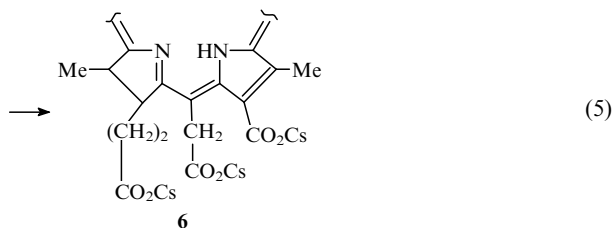
Чаще всего этой реакции предшествует кето-енольная таутомерия:



Возможны два пути реакции кетона с ионом OH^- : один заключается в ионизации связи $C(10)-H$, другой — в нуклеофильном присоединении OH^- к атому $C(9)$ с последующим отщеплением молекулы воды. Образующаяся енольная форма неустойчива и в щелочном растворе быстро и необратимо деградирует с раскрытием цикlopентенонового кольца.

В работах^{24, 25} изучена кинетика расщепления цикlopентенонового кольца в различных условиях. При добавлении 0.1 М раствора $CsOH$ электронный спектр феофитина **a** изменяется: появляется сильное поглощение в области 460–520 нм, а интенсивность первой полосы поглощения ($\lambda_1 = 667$ нм в смеси этилацетат–метанол (12:1)) снижается. В ходе этой реакции, известной в биохимии хлорофилла как «фазовая проба» Молиша, первоначально образуется неустойчивая енольная форма хлорофилла или феофитина (**5**) желтого цвета. Через 135 мин после начала реакции электронный спектр приближается к спектру исходного феофитина — образуется трехцезиевая соль хлорина e_6 (**6**):





В работах ^{24, 25} измерены константы кето-енольного равновесия (K_{KE}):



Кетонная форма Енольная форма

$$K_{KE} = \frac{[\text{HChl}^- \text{Cs}^+][\text{MeOH}]}{[\text{H}_2\text{Chl}][\text{Cs}^+ \text{MeO}^-]}. \quad (7)$$

Значения K_{KE} в среде этилацетат–метанол–CsOH и этилацетат–этанол–CsOH при 298 К составляют $(3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ и $(8.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$ соответственно. Очевидно, что равновесие (6) сильно смещено в сторону кето-формы H_2Chl , причем енольная форма стабилизируется лучше этанолом, чем метанолом. В связи с этим представляют интерес данные работы ²⁶, в которой показано, что из спиртов глицерин наиболее сильно смещает вправо равновесие кето-енольной таутомерии в результате дополнительной стабилизации енольной формы молекул феофитина межмолекулярными водородными связями.

Эффективные константы скорости размыкания циклопентенонового кольца феофитина в присутствии щелочи в ряде органических растворителей (табл. 1) измерены спектрофотометрически по уменьшению интенсивности полосы поглощения при 460 нм.^{24, 25} Скорость второй стадии реакции (5) не зависит от концентрации щелочи, так как она влияет только на равновесие (6), сдвигая его вправо, и не принимает непосредственного участия в расщеплении экзоцикла. Окисление двойной связи $\text{C}(10)=\text{C}(9)$ экзоцикла осуществляется присутствующим в растворе кислородом воздуха. Вероятный механизм реакции (5) приведен и обоснован в работе ²⁵.

Эффективная константа скорости k_{eff} второй стадии реакции (5) входит в уравнение

$$-\frac{dc_i}{dt} = k_{\text{eff}} c_i, \quad (8)$$

где c_i — концентрация интермедиата 5.

С другой стороны,

$$k_{\text{eff}} = k_v c_{\text{O}_2},$$

где k_v — константа скорости бимолекулярной реакции (5). При молярной концентрации O_2 в насыщенном растворе $7 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹ константа скорости реакции (5) может быть рассчитана по формуле ^{24, 25}

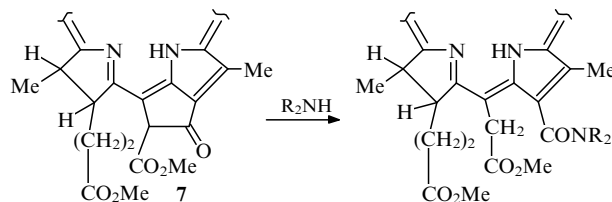
$$k_v = \frac{k_{\text{eff}}}{c_{\text{O}_2}} = 1.4 \cdot 10^2 k_{\text{eff}}. \quad (9)$$

В работе ²⁷ изучены реакции раскрытия циклопентенонового кольца метилфеофорбида *a* (7) под действием аминов. При этом амидируется преимущественно одна из карбоксильных групп, возникающих в результате раскрытия экзоцикла, и образуются 6-моноамиды 7,γ-диметилового эфира хлорина e_6 .

Таблица 1. Эффективные константы скорости окислительной деструкции (k_{eff}) феофитина *a* в присутствии щелочи в смешанных органических растворителях при 298 К (рабочая длина волны $\lambda = 460$ нм, $c_{\text{H}_2\text{Chl}}^0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л⁻¹, $c_{\text{O}_2}^0 \approx 0.2$ мл $\cdot$ см⁻³).^{24, 25}

Растворитель (объемное соотношение)	c_{CsOH} , моль $\cdot$ л ⁻¹	k_{eff} , с ⁻¹
MeCO ₂ Et–MeOH (12:1)	$1.5 \cdot 10^{-3} \div 8 \cdot 10^{-2}$	$(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
MeCO ₂ Et–EtOH (12:1)	$4 \cdot 10^{-2}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$
MeCO ₂ Et– <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH (12:1)	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
Et ₂ O–MeOH (12:1)	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-4}$
CCl ₄ –MeOH (12:1)	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
MeOH ^a	$0.4 \div 0.9$	$5.4 \cdot 10^{-4}$
EtOH ^b	$0.1 \div 0.8$	$6.3 \cdot 10^{-5}$
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH ^a	0.4	$8.0 \cdot 10^{-5}$
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH ^a	$0.01 \div 0.4$	$9.5 \cdot 10^{-5}$

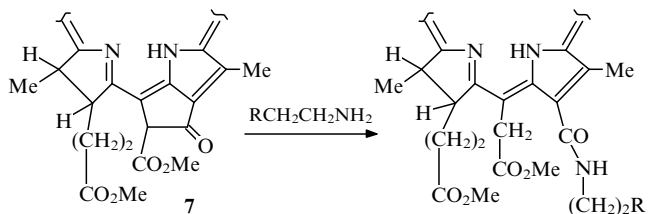
^a $c_{\text{H}_2\text{Chl}}^0 = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л⁻¹; ^b $c_{\text{H}_2\text{Chl}}^0 = 2.2 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л⁻¹.



R = Me, Et.

Аналогично с размыканием циклопентенонового кольца идет реакция метилфеофорбида *a* с другим нуклеофильным реагентом — морфолином. Амидные группы в составе производных хлорина могут иметь повышенное сродство к природным и синтетическим полиамидным волокнам.

Значительный интерес для синтеза хлорофилловых красителей представляет аминолиз метилфеофорбида (7) этилендиамином и этаноламином. Образующиеся моноамиды диметилового эфира хлорина e_6 и их комплексы с d-металлами в разбавленных водных растворах карбоновых кислот превращаются в катионные красители с активной группой NH_3^+ , способной прочно связываться с волокнами амидного типа, имеющими концевые COOH -группы.

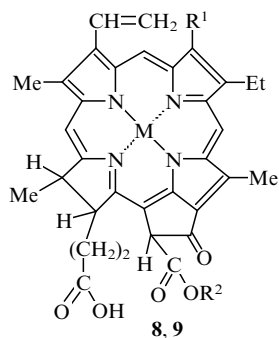


R = NH₂, OH.

Очень важными для хлорофилла и феофитина являются реакции с участием алкоксикарбонильных групп — фитолпропионильной (в пиррольном кольце IV) и метоксикарбонильной (в кольце V). В условиях слабощелочного гидролиза происходит отщепление фитола C₂₀H₃₉OH и метанола с сохранением центрального иона металла, при этом хлорофилл превращается в хлорофиллин 8. В результате кислотного гидролиза происходит потеря Mg²⁺ и фитольного остатка, при этом образуется феофорбид 9.

Удаление фитола облегчает протекание многих химических реакций, так как вследствие своей большой протяженности он может включаться в сольватную оболочку

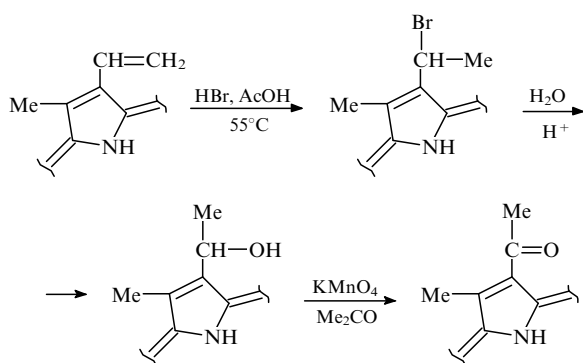
хлорофилла и феофитина и создавать стерические помехи реагентам.



$R^1 = \text{Me}, \text{CHO}; R^2 = \text{H}, \text{M} = \text{Mg} \text{ (8)}, R^2 = \text{Me}, \text{M} = 2 \text{H} \text{ (9)}.$

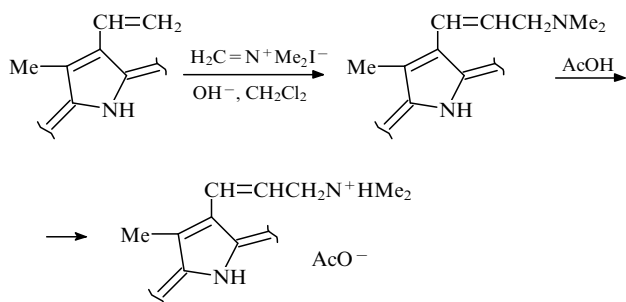
Свободные карбоксильные группы способствуют не только сольватации молекул пигментов в сильно полярных растворителях, но и ассоциации их в слабополярных средах. Поэтому для их дальнейшей химической модификации соединения **8** и **9** метилируют 5%-ной H_2SO_4 в метаноле, при этом они переходят в метилхлорофиллин и метилфеофорбид, чаще всего используемый для синтеза многочисленных производных хлорофилла.

Винильная группа феофитина, феофорбида и других производных хлорофилла легко взаимодействует с HBr в органических растворителях.²⁸

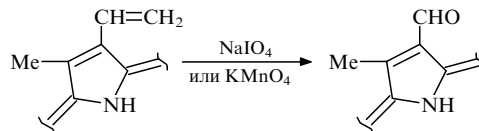


Бром может быть замещен под действием реагентов нуклеофильной природы,²⁹ что позволяет получать производные хлорофилла с функциональными группами в положении 2. Например, гидролизом в кислой среде получают производные со спиртовой группой, которую окисляют перманганатом калия до ацетильной.³⁰

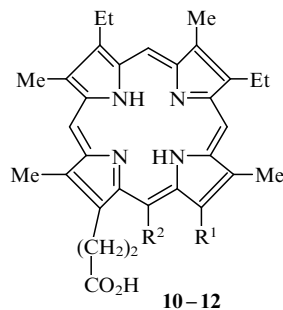
Реакция хлорофилла с иодидом метилидендиметиламмония и последующая обработка уксусной кислотой приводят к катионному аминопроизводному,³¹ представляющему интерес для химии хлорофилловых красителей в связи с его повышенным сродством к полиамидным волокнам. Кватернизация третичных аминов дает хромофоры, хорошо растворимые в воде.



Интересным практическим направлением модификации молекул хлорофилла является окисление винильной группы. Обработка хлорофилла KMnO_4 позволяет ввести в положение 2 макроцикла альдегидную группу без сопутствующего окисления цикlopентенонового кольца. Формильная группа может быть затем превращена в карбоксильную.^{32, 33}



Хлорофилл и его производные содержат хлороновый макроцикл, характеризующийся наличием гидрированного пиррольного ядра *IV*. Производные хлорофилла могут быть успешно превращены в порфирины, из которых наибольший практический интерес в связи с оригинальной структурой, высокой термической и химической устойчивостью представляют филопорфирин (**10**), пирропорфирин (**11**) и родопорфирин (**12**). Эти соединения являются конечными продуктами преобразования хлоронов в самых жестких окислительно-восстановительных условиях. В работах^{30, 34} метиловый эфир пирропорфирин получают из смеси феофитинов *a* и *b*, выдерживая их в автоклаве при 185°C в течение 8 ч с 30%-ным раствором KOH в метаноле в присутствии серебряного катализатора. Диметиловый эфир родопорфирин получают из феофитинов *a* и *b* в аналогичных условиях, но при 145°C . Филопорфирин синтезируют из смеси феофорбидов *a* и *b* в пиридине в присутствии 30%-ного раствора KOH в метаноле при $138-140^\circ\text{C}$.^{34, 35} При этом происходит восстановление винильной группы с одновременным дегидрированием $\text{C}-\text{C}$ -связи в пиррольном кольце *IV* хлорина. Важно, что для синтеза этих порфиринов не требуется предварительно разделять смесь хлорофиллов *a* и *b*.



$R^1 = \text{H}; R^2 = \text{Me} \text{ (10)}, \text{H} \text{ (11)}; R^1 = \text{CO}_2\text{H}, R^2 = \text{H} \text{ (12)}.$

Химическая модификация периферийных заместителей молекулы хлорофилла возможна вследствие чрезвычайной устойчивости ароматического порфиринового макрокольца в кислых и щелочных, а также во многих окислительно-восстановительных средах.

III. Хромофорные системы хлорофилла, его производных и аналогов

С помощью электронных спектров поглощения (ЭСП) можно получить информацию о хромофорных свойствах молекул и их принципиальной возможности выступать в качестве красителей. Электронные спектры поглощения тетрапиррольных ароматических макроциклических соединений детально рассмотрены в монографиях^{4, 18, 36}, поэтому нет необходимости их подробно обсуждать. Существенно, что ЭСП порфиринов, фталоцианинов и хлорофиллов сильно различаются.³⁶

Электронные спектры поглощения порфиринов (рис. 1) характеризуются низкими значениями молярных коэффи-

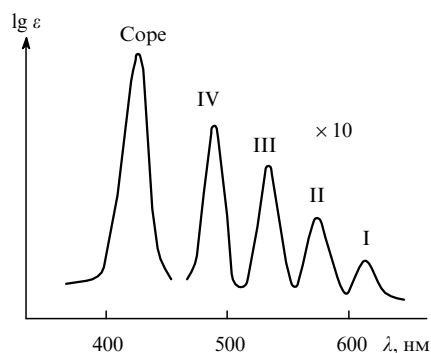


Рис. 1. Электронный спектр поглощения 1,3,5,7-тетраметил-2,4,6,8-тетраэтилпорфина.

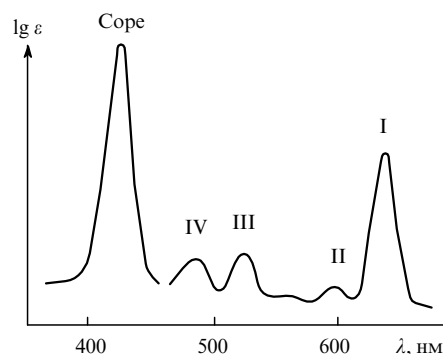


Рис. 2. Электронный спектр поглощения октаалкил-7,8-дигидропорфина.

коэффициентов поглощения (ϵ) в видимой области, высокой интенсивностью полосы Cope на границе видимой и ближней УФ-области ($\lambda \approx 400$ нм), малой чувствительностью к природе инертных органических растворителей и очень высокой чувствительностью к протонирующим и комплексообразующим реагентам (кислотам, солям и др.).^{4,36} Положение и интенсивность полос в ЭСП порфиринов изменяются в зависимости от строения боковых заместителей и их расположения в молекулах.

Для хлоринов, в отличие от порфиринов, характерно длинноволновое смещение и высокая интенсивность первой полосы поглощения (рис. 2), что усиливает хромофорные свойства красителей.

Интенсивность первой полосы поглощения феофитина (табл. 2) и хлорофилла (табл. 3) мало зависит от природы растворителя. В данном случае слабый сольватохромный эффект обусловлен симметрией макроциклического хлоринового хромофора и его атомно-электронного окружения, а также, возможно, небольшой разницей в сольватации основного и возбужденного состояний хлорофилла и феофитина.

Следует также отметить существенный факт сравнительно малой зависимости ЭСП хлоринов от наличия заместителей в пиррольных фрагментах.

Введение металла в центр молекулы хлорина не изменяет симметрии π -электронного облака хромофора. Поэтому ЭСП металлохлоринов мало отличаются от ЭСП феофитина. В частности, введение Mg^{2+} или любого другого металла относительно слабо изменяет интенсивность «красной» полосы поглощения хлоринов (см. табл. 2, 3), поскольку электронные переходы в этой полосе разрешены и у лиганда, и у комплексов.³⁶ Однако цветовые оттенки кристаллических хлоринов, их комплексов и растворов могут значительно отличаться, что существенно для химии красителей.

Таблица 2. Длина волны (λ , нм) и интенсивность ($\lg \epsilon$) полос поглощения в ЭСП феофитина *a* в органических растворителях при 298 К.³⁶

Растворитель	λ ($\lg \epsilon$)				
	I	II	III	IV	Cope
Метанол	668 (4.417)	614 (3.688)	535 (3.702)	502 (3.876)	401 (4.852)
Этанол	668 (4.504)	610 (3.834)	537 (3.852)	507 (3.901)	409 (4.814)
Пентанол	670 (4.583)	612 (3.884)	540 (3.933)	508 (3.951)	412 (4.888)
Ацетон	666 (4.506)	608 (3.799)	535 (3.861)	505 (3.887)	410 (4.874)
ДМФА	669 (4.554)	610 (3.827)	535 (3.908)	506 (3.980)	411 (4.900)
Диоксан	670 (4.562)	611 (3.809)	537 (3.881)	507 (3.967)	412 (4.910)
Уксусная кислота	669 (4.547)	611 (3.882)	537 (3.872)	508 (3.902)	412 (4.922)
Пиридин	672 (4.516)	613 (3.785)	539 (3.861)	509 (3.920)	415 (4.870)
Хинолин	675 (4.570)	617 (3.839)	542 (3.928)	510 (3.945)	421 (4.911)
Глицерин – этанол	695 (4.562)	640 (3.813)	—	518 (3.940)	415 (4.577)

Таблица 3. Положение (λ_1) и значения молярных коэффициентов поглощения (ϵ_1) первой полосы поглощения в ЭСП хлорофилла *a* в органических растворителях.³⁶

Растворитель	λ_1 , нм	$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$	Растворитель	λ_1 , нм	$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$	Растворитель	λ_1 , нм	$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$
Метанол	666	6.66	Бензиловый спирт	672	6.66	Анилин	675	6.24
Этанол	665	6.94	Изоамиловый спирт	667	7.33	Нитрометан	663	6.60
н-Пентанол	667	7.67	Ацетонитрил	662	6.88	Сероуглерод	672	6.80
Ацетон	662	7.66	Ацетофенон	668	7.65	α -Хлорнафталин	670	6.94
ДМФА	664	7.39	Этиловый эфир	661	8.51	Хлороформ	665	7.15
ДМСО	666	7.01	ТГФ	664	8.18	Нитробензол	670	6.70
Диоксан	662	8.20	Этилацетат	662	7.94	Триэтиламин	662	8.52
Пиридин	671	7.69	Бензол	666	7.82	Хлорбензол	666	7.49
Хинолин	671	7.42						

Таблица 4. Длина волны (λ , нм) и интенсивность ($\lg \epsilon$) полос поглощения в ЭСП феофитина *a* и его комплексов с металлами.³⁶

Соединение	Растворитель	λ ($\lg \epsilon$)				
		I	II	III	IV	Cope
H ₂ Chl <i>a</i>	EtOH	668 (4.50)	610 (3.83)	537 (3.85)	507 (3.90)	409 (4.814)
ZnChl <i>a</i>	EtOH	655 (4.68)	610 (4.01)	565 (3.74)	522 (3.51)	418 (4.94)
	AcOH	660 (4.71)	615 (4.04)	570 (3.77)	520 (3.59)	427 (4.84)
CuChl <i>a</i>	EtOH	650 (4.58)	610 (3.95)	548 (3.55)	501 (3.53)	411 (4.76)
	AcOH	651 (4.54)	610 (3.90)	550 (3.55)	502 (3.54)	411 (4.78)
CoChl <i>a</i>	EtOH	644 (4.50)	605 (3.95)	555 (3.66)	500 (3.39)	420 (4.65)
AgChl <i>a</i>	EtOH	650 (4.52)	605 (3.92)	555 (3.62)	510 (3.46)	422 (4.61)
MgChl <i>a</i>	EtOH	666 (4.73)	618 (4.10)	580 (3.84)	535 (3.54)	431 (4.78)
CdChl <i>a</i>	EtOH	665 (4.71)	618 (4.08)	582 (3.80)	532 (3.62)	434 (4.80)
NiChl <i>a</i>	AcOH	649 (4.50)	605 (4.00)	548 (3.55)	495 (3.46)	409 (4.67)
PdChl <i>a</i>	AcOH	638 (4.72)	595 (4.32)	536 (3.71)	493 (3.61)	393 (4.68)

В случае порфиринов, напротив, влияние катиона металла на электронные спектры поглощения очень сильное.⁴ При комплексообразовании ионов металлов с порфиринами наблюдается вырождение энергетических уровней для электронных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, которые поляризованы вдоль координатных осей *x* и *y* в плоскости макроцикла. Соответствующие этим переходам полосы поглощения I и III свободного порфирина сливаются в одну полосу I при повышении симметрии в молекулах металлопорфиринов. Интенсивность этой полосы возрастает формально за счет того, что соответствующий ей электронный переход становится разре-

шенным, тогда как у свободных порфиринов переходы I и III квазизапрещены. Истинные причины роста интенсивности полосы поглощения I в спектрах металлопорфиринов обусловлены тем, что в результате перестройки электронных и электронно-колебательных уровней хромофорные свойства металлопорфиринов становятся более сильными, чем в случае свободных порфиринов. Сущность указанной выше перестройки обсуждается в монографиях^{36–38}.

Отнесение окрашенных соединений к сильным или слабым хромофорам может быть сделано на основании сравнения интенсивности полос поглощения в видимой части спектра. Из двух окрашенных соединений с близкими положениями полос поглощения более сильными хромофорными свойствами будет обладать то, у которого значение ϵ выше. При комплексообразовании интенсивность полосы поглощения I в ЭСП порфиринов возрастает в 3–4 раза и наблюдается ее коротковолновый сдвиг на 40–60 нм. В этом плане металлопорфирины имеют намного более сильные хромофорные свойства, чем соответствующие им свободные основания (табл. 4, 5).

Таблица 5. Положение (λ_1 , нм) и интенсивность ($\lg \epsilon_1$) полосы поглощения I в ЭСП прото-, мезо-, дейтеро-, гематопорфирина и их комплексов.³⁶

Растворитель	λ_1 ($\lg \epsilon_1$) в спектре		
	порфирина	медного комплекса	цинкового комплекса
<i>Протопорфирин</i>			
C ₆ H ₆	634 (3.78)	571 (4.40)	579 (4.42)
Py	631 (3.77)	574 (4.30)	589 (4.26)
DMF	630 (3.75)	570 (4.38)	584 (4.33)
DMSO	630 (3.75)	570 (4.36)	586 (4.30)
EtOH	629 (3.76)	569 (4.32)	584 (4.33)
CCl ₄	633 (3.81)	571 (4.41)	579 (4.32)
CHCl ₃	630 (3.77)	570 (4.39)	561 (4.88)
AcOH	629 (3.44)	569 (4.38)	579 (4.18)
<i>Мезопорфирин</i>			
C ₆ H ₆	624 (3.79)	562 (4.47)	570 (4.43)
Py	622 (3.75)	564 (4.36)	579 (4.19)
DMF	621 (3.72)	560 (4.44)	579 (4.27)
DMSO	619 (3.73)	561 (4.41)	577 (4.24)
EtOH	619 (3.73)	561 (4.41)	575 (4.26)
CCl ₄	626 (3.82)	564 (4.48)	570 (4.37)
CHCl ₃	621 (3.75)	562 (4.42)	570 (4.34)
AcOH	593 (3.74)	560 (4.44)	569 (4.07)
<i>Дейтеропорфирин</i>			
C ₆ H ₆	623 (3.71)	559 (4.41)	567 (4.34)
DMSO	620 (3.66)	557 (4.38)	571 (4.15)
CHCl ₃	620 (3.70)	560 (4.38)	568 (4.25)
<i>Гематопорфирин</i>			
C ₆ H ₆	626 (3.75)	563 (4.41)	571 (4.38)
DMSO	621 (3.72)	562 (4.36)	577 (4.22)
CHCl ₃	623 (3.74)	564 (4.38)	570 (4.34)

IV. Фотохимическая устойчивость хлорофилла и его производных

При разработке новых красителей на основе хлорофилла и родственных порфиринов одним из важнейших вопросов является фотохимическая устойчивость этих соединений. Хлорофилл и порфирины участвуют в самых разнообразных сложных фотохимических превращениях, теоретические основы которых детально рассмотрены в монографии³⁸. В этом разделе обсуждаются вопросы, имеющие отношение к фотохимической устойчивости хлорофилла и его производных в условиях их синтеза и эксплуатации в качестве красителей. Хлорофилл и порфирины при интенсивном освещении легко переходят в синглетное и триплетное возбужденные состояния, обладающие высокой химической активностью и способностью генерировать синглетный кислород. В этих условиях макроциклический хромофор при наличии в растворе окислителей или восстановителей может переходить в катион-радикальные или анион-радикальные формы, способные к дальнейшим превращениям, в том числе с расщеплением макроцикла.³⁹ Катионные формы возникают в присутствии слабых акцепторов электронов (O₂, хиноны, Fe³⁺ и др.), тогда как наличие более сильных окислителей (H₂O₂, HNO₃, NO, NO₂, H₂S₂O₈ и др.) приводит к потере хромофорных свойств. Удаление всего лишь двух электронов со связывающих π -орбиталей порфиринового хромофора является причиной исчезновения полос поглощения в видимой области спектра. Так, полоса поглощения I в ЭСП катион-радикала магниевого комплекса октаэтилпорфирина

Таблица 6. Константы скорости (k_v) фотохимической деструкции хлорофилла *a* и его металлокомплексов при различных температурах.⁴

Соединение	Растворитель	k_v , ч ⁻¹		
		20°C	40°C	60°C
H ₂ Chl <i>a</i>	EtOH	очень медленно	очень медленно	очень медленно
MgChl <i>a</i>	AcOH	0.019	0.039	0.081
	EtOH	0.400	0.453	0.588
ZnChl <i>a</i>	AcOH	0.297	0.402	0.563
	EtOH	0.035	0.053	0.082
CdChl <i>a</i>	AcOH	0.205	0.304	0.395
	EtOH	0.460	0.466	0.493
HgChl <i>a</i>	EtOH	0.039	0.048	0.065
CoChl <i>a</i>	EtOH	—	—	0.025
	AcOH	—	—	0.006
CuChl <i>a</i>	AcOH	0.0101	0.015	0.024
PdChl <i>a</i>	AcOH	—	—	0.013
NiChl <i>a</i>	AcOH	—	—	0.0045
Fe(AcO)Chl <i>a</i>	AcOH	—	—	0.004

имеет пониженную интенсивность и смещена батохромно на 100 нм по сравнению с положением ее в спектре нейтрального порфирина, тогда как соответствующий дикатион бесцветен. Аналогично ведут себя феофитин и его комплексы. Алкильные группы, являющиеся σ -донорами электронов, благоприятствуют окислению, в том числе и фотохимическому. Протонирование порфиринов и хлоринов, напротив, препятствует окислению. В целом хлорины окисляются легче порфиринов. Следует иметь в виду, что факторы, влияющие на протекание химического и электрохимического окисления, действуют и при фотоокислении.^{4,39}

Особый интерес вызывает влияние металлов на способность комплексов к окислению. Эти металлы можно разделить на две принципиально разные группы. Металлы первой группы (Mg, Cu, Zn, Cd, Ti) сохраняют свою степень окисления при переходе металлопорфиринов в катион-радикальные и катионные формы. В этом случае удаление электронов происходит с ВЗМО лиганда, и окислительный потенциал комплекса ниже окислительного потенциала свободного порфирина.³⁹

Вторая группа включает металлы Mn, Fe, Co, Ni, Ag, которые изменяют степень окисления при переходе в катион-радикальные формы. При этом окислительный потенциал комплексов может существенно возрастать.

В табл. 6 приведены константы скорости фотохимической деструкции металлоаналогов хлорофилла.⁴

Ионные (с Cd, Mg) и слабо ковалентные (с Zn) комплексы подвергаются фотодеструкции быстрее, чем феофитин. Скорость фотохимического окисления ковалентных комплексов, в которых ионы металлов (Cu, Co, Ni, Fe, Pd) дезактивируют триплетное состояние и подавляют фотогенерацию синглетного кислорода, очень низка. Из этих данных можно сделать важный практический вывод о том, что ковалентные металлосодержащие красители хлоринового и порфиринового типов намного устойчивее к фотоокислению, чем свободные порфирины.

V. Свойства хлорофилла и его производных в растворах. Растворимость порфиринов и энергетика сольватации

Многие природные порфирины трудно переходят в раствор. Это обусловлено относительно высокими энергиями кристаллической решетки порфиринов, низкими энергиями сольватации относительно малополярных химических связей в их

молекулах и довольно сильным взаимодействием π -систем соседних молекул. В то же время, растворимость в органических растворителях сильно зависит от структуры порфирина.⁴⁰

В работах^{41–64} изучены структурно-термодинамические аспекты растворения и сольватации основных типов порфиринов (хлорофилла, протопорфирина и их производных, тетрафенилпорфина, тетрабензопорфина), их комплексов, а также неклассических порфиринов (тетраазпорфиринов, фталоцианинов, химических димеров порфиринов и др.). Были установлены основные закономерности термодинамики растворения и сольватации порфиринов органическими растворителями различной природы и их бинарными смесями. Впервые выявлена зависимость этих процессов от конформационной составляющей свободной энергии растворения ΔG_s , энтальпии ΔH_s и энтропии растворения ΔS_s , обусловленной снятием конформационных напряжений в молекулах порфиринов при фазовых переходах из твердого состояния в раствор.

Энергии молекулярных решеток ($\Delta G_{\text{реш}}$) для большинства порфиринов не определены. Вклад конформационной составляющей $\Delta G_{\text{конф}}$ можно оценить лишь качественно для близких по структуре порфиринов. Поэтому сравнительный анализ экспериментальных данных по сольватации порфиринов и их комплексов выполняют, исходя из относительных энтальпий растворения этих соединений в серии растворителей, один из которых (наименее сольватирующий) выбирают как стандартный.

Хлорины растворяются в органических растворителях намного лучше, чем порфирины. Энтальпии переноса из бензола в другой органический растворитель (табл. 7) имеют отрицательные значения и изменяются от -2.3 (для хлорина e_6 в пиридине) до -71 кДж·моль⁻¹ (для феофорбида *a* в пиперидине).

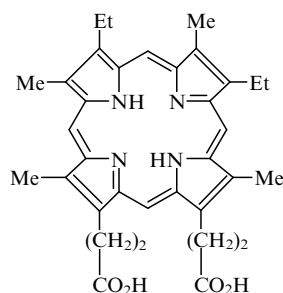
Из данных табл. 7 следует, что бензол является самым плохим растворителем, особенно для H₂Chl *a*, фитольный остаток которого препятствует растворению во всех изучен-

Таблица 7. Стандартные изменения энтальпий растворения (ΔH_s°) ($\pm 2\%$) и переноса (ΔH_t°) хлоринов.⁶⁴

Хлорин	Растворитель	ΔH_s° , кДж·моль ⁻¹	ΔH_t° , кДж·моль ⁻¹
H ₂ Chl <i>a</i>	C ₆ H ₆	30.6	0
	CCl ₄	22.5	-8.1
	C ₆ H ₅ NO ₂	20.3	-10.3
	CHCl ₃	1.3	-29.3
	ДМФА	23.6	-7.0
	Пиридин	16.4	-14.2
	Пиперидин	-35.9	-66.5
Феофорбид <i>a</i>	C ₆ H ₆	16.9	0
	CCl ₄	11.9	-5.0
	C ₆ H ₅ NO ₂	5.7	-11.2
	CHCl ₃	-9.2	-26.1
	ДМФА	8.0	-8.9
	Пиридин	8.6	-8.3
	Пиперидин	-53.8	-70.7
Хлорин e_6	C ₆ H ₆	14.2	0
	CHCl ₃	-2.2	-16.4
	ДМФА	-10.3	-24.5
	Пиридин	11.9	-2.3
	Пиперидин	-25.8	-40.0
Феофорбид <i>b</i>	C ₆ H ₆	14.4	0
	C ₆ H ₅ NO ₂	4.8	-9.6
	CHCl ₃	-9.8	-24.2
	ДМФА	4.4	-10.0
	Пиридин	3.8	-10.0

ных органических растворителях. Разность в величинах ΔH_s° безфитольных и фитолсодержащих молекул составляет в среднем $-15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ во всех растворителях (см. табл. 7). Последнее означает, что фитольный остаток создает конформационные помехи процессу растворения, но не сольватации. Так, значения ΔH_t° для феофитина *a* и феофорбида *a* практически одинаковы в каждом из выбранных растворителей.

В табл. 8 приведены энергетические характеристики растворения и сольватации метиловых эфиров порфиринов группы хлорофилла — пирропорфирина (**11**), родопорфина (**12**) и мезопорфирина (**13**).

**13**

Эндотермичность растворения метиловых эфиров порфиринов в бензоле сильно возрастает в ряду: **11** < **12** < **13**. Вероятно, появление второй метоксикарбонильной группы в молекуле порфирина создает стерические затруднения ($\Delta G_{\text{конф}}$ в соединении **13** растет и по абсолютной величине) и уменьшает сольватацию ($\Delta G_{\text{сольв}}$) в бензоле. Этот порядок изменения ΔH_s сохраняется в CCl_4 . Значения ΔH_t порфиринов с алкоксикарбонильными группами становятся сильно отрицательными в CHCl_3 , который, как слабая кислота, образует с ними сольваты за счет водородных связей. При растворении порфиринов в ДМФА, пиридине и пиперидине сольватация определяется слабым кислотно-основным взаимодействием порфиринов с молекулами растворителя по типу $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Solv}$.

Ионы металлов, координируясь с хлоринами и порфиринами, сильно изменяют их способность к сольватации в органических растворителях. Такие ионы, как Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , в составе металлопорфиринов участвуют в координа-

Таблица 8. Стандартные изменения энтальпий растворения (ΔH_s°) ($\pm 5\%$) и переноса (ΔH_t°) порфиринов группы хлорофилла.⁶⁴

Порфирин	Растворитель	ΔH_s° , кДж·моль ⁻¹	ΔH_t° , кДж·моль ⁻¹
Пирропорфирин	C_6H_6	22.5	0
	CCl_4	15.1	-7.4
	CHCl_3	8.1	-14.4
	ДМФА	12.8	-9.7
	Пиридин	15.3	-7.2
	Пиперидин	10.3	-12.2
Родопорфирин	C_6H_6	42.8	0
	CCl_4	29.4	-13.4
	CHCl_3	21.0	-21.8
	ДМФА	35.3	-7.5
	Пиридин	40.2	-2.6
	Пиперидин	24.1	-18.7
Мезопорфирин	C_6H_6	53.2	0
	CCl_4	40.4	-12.8
	CHCl_3	16.5	-36.7
	ДМФА	20.9	-32.3
	Пиридин	31.5	-21.7

Таблица 9. Значения энтальпии аксиальной координации ($\Delta H_{\text{акс}}^\circ$) молекул растворителей комплексами порфиринов при 298 К.^{41–46, 62}

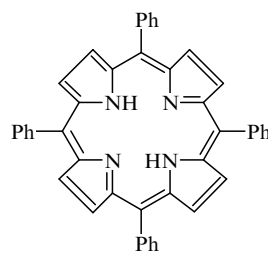
Комплекс	$\Delta H_{\text{акс}}^\circ$, кДж·моль ⁻¹		
	ДМФА	Pu	Pip ^a
MgChl	-17.5	-33.6	—
CdPhe <i>a</i> (см. ^b)	-17.2	-55	-38.7
ZnChl	-17.6	-30.3	—
ZnPhe	-13.0	-29.2	-15.5
ZnPir ^c	-12.2	-36.1	-33.8
ZnGp ^d	-23.0	-42.9	-51.8
CoChl	-25.6	-84.1	-172.2
CoPhe	-23.4	-29.5	-57.6
CoRp ^e	-25.1	-38.5	—
CuChl	1.8	-5.6	—
NiChl	-1.7	-27.7	-7.0
NiPir	-2.8	-6.3	—

^a Pip — пиперидин, ^b Phe — феофорбид, ^c Pir — пирропорфирин,

^d Gp — гематопорфирин, ^e Rp — родопорфирин.

ции молекул электронодонорных растворителей (спиртов, пиридина, пиперидина, ДМФА, ДМСО и др.),^{4, 39, 65} что значительно увеличивает растворимость металлопорфиринов и их способность к сольватации. Напротив, медные и никелевые комплексы практически не сольватируются за счет аксиальной координации (табл. 9).

Медный комплекс тетрафенилпорфина **14** имеет очень низкую растворимость в этаноле (табл. 10).

**14**

В то же время растворимость комплексов Co, Zn, Cd за счет аксиальной координации молекул растворителя в пятое и шестое координационные положения (по оси *z*, перпендикулярной плоскости порфиринового кольца) увеличивается в 7–60 раз, что понижает энергию сольватации в среднем на 20–40 кДж·моль⁻¹ в зависимости от электронодонорной способности растворителя.

Разработаны термодинамические, термохимические и спектральные методы изучения сольватации металлопорфиринов за счет аксиальной координации молекул растворителя.^{39, 41, 63}

Таблица 10. Растворимость тетрафенилпорфина и его комплексов в этаноле при 298 К.^{41–46, 62}

Соединение	$S^{298} \cdot 10^3$, моль·л ⁻¹
H_2TPP^a	0.018
	5.90 ^b
CoTPP	0.084
CuTPP	0.012
ZnTPP	0.682
CdTPP	0.802

^a Тетрафенилпорфин **14**; ^b в бензоле.

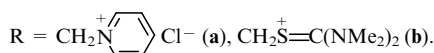
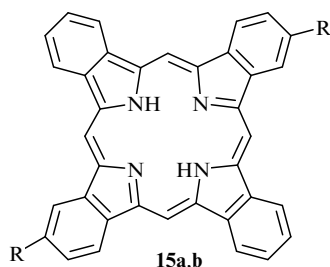
VI. Использование порфиринов и хлоринов для окрашивания текстильных материалов

Текстильная и легкая отрасли промышленности используют огромное число синтетических красителей,^{66–72} многие из которых токсичны, раздражают кожу, слизистые оболочки, вызывают отиты, ларингиты, заболевания пищеварительного тракта. Особенно опасны в производстве и, вероятно, в эксплуатации анилиновые красители.^{71, 72} К сожалению, до настоящего времени меры предосторожности чаще всего соблюдаются при производстве синтетических красителей и в меньшей степени в процессе колорирования и эксплуатации тканей. Вопросы воздействия красителей на кожные покровы человека при ношении окрашенных изделий и в ходе ручной стирки, их действие на живые существа через сточные воды очень мало изучены. Не исключено, что синтетические красители аренового ряда уже в гомеопатических дозах могут стимулировать онкологические и другие заболевания. Поэтому в последние годы внимание ученых привлекают природные красители растительного происхождения.^{73–76} Значительный литературный материал по этому вопросу проанализирован в работе⁷⁵.

Важнейший природный краситель — хлорофилл, имеющий не ареновую, а тетрапиррольную структуру, является компонентом пищи теплокровных. Поэтому сам хлорофилл, его производные и многие порфирины могут считаться экологически безопасными. Красители на основе хлорофилла уже в начале XX в. использовали для окрашивания пищевых продуктов. Сейчас их повсеместно применяют в медицине, парфюмерии и других областях.^{34, 35} Однако применение производных хлорофилла в текстильной и легкой промышленности до недавнего времени сдерживалось бурным развитием химии синтетических красителей и их повсеместным использованием.

Основным препятствием при переходе к безвредным природным красителям является необходимость изыскания огромных сельскохозяйственных площадей для выращивания источников природных красителей, например индиго, в ущерб сельскохозяйственным культурам, идущим на питание людей.⁷³ Для хлорофилловых красителей этой проблемы не возникает, так как хлорофилл извлекают из зеленых растений — крапивы, хвойной лапки, водорослей и др., произрастающих в природе повсеместно. По данным работы¹¹ ежегодно возобновляемые запасы хлорофилла на Планете составляют не менее 10^{12} тонн.

В настоящее время предложен ряд перспективных экологических безопасных порфириновых красителей,^{77–81} а также разработан простой и экономичный метод выделения металлоаналогов хлорофилла из зеленых растений в одну стадию.⁸² Комплексы Ni, Fe, Co, Cu, Mn и других металлов, полученные этим способом, обладают всем набором свойств, необходимых для их использования в качестве красителей.



Пиридиниевые и тиоурониевые соли тетрабензопорфина **15a,b** получены с выходом 98% хлорметилированием тетрабензопорфина^{83–85} с последующим нагреванием образующегося продукта в присутствии пиридина или тетраметилтиомочевины. Эти соединения хорошо растворимы в воде и устойчивы в слабокислых растворах (1–3%-ной уксусной кислоты). Производные **15a,b** окрашивают волокно нитрон за 40 мин в интенсивный ярко-зеленый цвет. Хорошие результаты получены также при окрашивании этими солями хлопчатобумажной ткани. Большой интерес представляют порфириновые активные дисперсные красители для полиамидных волокон, разработанные на основе тетра(*n*-хлорметилфенил)порфина.^{86, 87} Исходными веществами для синтеза этого соединения являются пиррол, бензальдегид и формальдегид. Перечисленные порфириновые красители могут быть легко превращены в соответствующие металлокомплексы с более сильными хромоформными свойствами.

Давно известны уникальные фталоцианиновые пигменты и красители,^{4, 88, 89} в основе которых лежит структура тетрабензотетраазапорфина. Эти соединения получают из производных фталево́й кислоты и солей металлов. Они отличаются полной экологической чистотой, так как обладают очень высокой химической и фотохимической устойчивостью, не свойственной другим классам красителей.

Рассмотренные выше свойства хлорофилла и принципы его переработки в хлорины и порфирины обуславливают возможность использования этого соединения в качестве источника экологически чистых красителей. Хлорофилл извлекают из клеток зеленых растений экстракцией. В условиях России наиболее удобно выделять его из листьев крапивы.^{4, 90} В США и странах Европы для производства пищевых красителей с начала 1920-х гг. используют хлорофилл, полученный из травяной муки люцерны.³⁵ В качестве экстрагента применяют ацетон и петролейный эфир. Для выделения феофитина экстракцию выполняют 96%-ным этанолом с последующей обработкой 6 М водным раствором HCl. При обработке растительных тканей раствором ацетона и 34%-ной водной HCl образуется смесь феофорбидов *a* и *b*.

Феофорбид, хлорин e_6 и 6-*N*-(2-аминоэтиламин) диметилового эфира хлорина e_6 опробованы нами в качестве красителей шерсти, хлопчатобумажного и ацетатного волокна.⁹¹

При крашении шерсти феофорбидом образец имел светлую зелено-коричневую, хлорином e_6 — интенсивную зелено-коричневую окраску, при крашении 6-*N*-(2-аминоэтиламин) диметилового эфира хлорина e_6 — цвет «хаки». При кипячении образцов, окрашенных хлорином e_6 и 6-*N*-(2-аминоэтиламин) диметилового эфира хлорина e_6 , в водном растворе ацетата меди происходит комплексобразование на шерсти. При этом в первом случае была получена интенсивная сине-зеленая, а во втором — зеленая окраска.

6-*N*-(2-Аминоэтиламин) диметилового эфира хлорина e_6 был опробован для окрашивания ацетатного волокна в цвет «хаки». При последующем кипячении волокна в водных растворах ацетатов меди и никеля образцы приобретали интенсивную салатную окраску. При окрашивании хлопчатобумажной ткани хлорином e_6 и 6-*N*-(2-аминоэтиламин) диметилового эфира хлорина e_6 методом плюсования при помощи термообработки и запаривания образцы имели соответственно зелено-желтую окраску и цвет «хаки». Последующее кипячение образцов в растворах ацетатов меди и никеля дает темно-зеленый и зеленый цвета соответственно.

Для окрашивания хлопчатобумажной ткани методом печати с использованием крахмальной и целлюлозной загустки в качестве красителя был применен хлорин e_6 . В результате проведенных экспериментов получили зелено-желтую окраску образцов, которые оказались более чувствительными к действию солнечного света, чем окрашенные образцы шерсти.

* * *

Современное состояние химии хлорофилла позволяет проводить постепенную замену ряда экологически небезопасных классов ареновых синтетических красителей на порфирины и производные хлорофилла.

Хлорофилл и его производные, их катионные формы и металлокомплексы являются сильными хромофорами, обладают чистотой окраски, фотохимической устойчивостью и могут выступать в качестве прямых, дисперсных, катионных и активных красителей для окрашивания белковых (шерстяных, шелковых и др.) и синтетических волокон в устойчивые и яркие тона зеленых оттенков. Порфирины, полученные на основе хлорофилла, окрашивают ткани в розово-красные тона. Авторы ведут разработку эффективных методов выделения хлорофилла из природного сырья (листьев крапивы, травяной муки люцерны, хвойной лапки, водорослей и др.) и его модификации в химически стабильные, фотоустойчивые производные, обладающие идеальной хромофорной системой и сродством к текстильным волокнам. Получены важные практические результаты, которые дают полное основание считать класс хлорофилловых красителей перспективным и безопасным в производстве и эксплуатации, а также промышленно реализуемым в ближайшем будущем.

Литература

1. К.А.Тимирязев. *Nature (London)*, **32**, 342 (1885)
2. М.С.Цвет. *Хроматографический анализ*. Изд-во АН СССР, Москва, 1946
3. Т.Н.Годнев. *Хлорофилл. Его строение и образование в растении*. Изд-во АН БССР, Минск, 1963
4. Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. Наука, Москва, 1978
5. В.М.Кутюрин. *Хлорофилл*. Наука и техника, Минск, 1974
6. А.А.Красновский. *Успехи химии*, **29**, 736 (1960)
7. В.Б.Евстигнеев. *Журн. физ. химии*, **32**, 969 (1958)
8. Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **22**, 285 (1996)
9. *Структура и функции фотосинтетического аппарата*. (Под ред. Л.А.Тумермана). Изд-во иностр. лит., Москва, 1962. 362 с.
10. А.Н.Теренин. *Фотохимия хлорофилла и фотосинтез*. Изд-во АН СССР, Москва, 1951
11. Е.Рабинович. *Фотосинтез. Т. 1*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1951
12. А.Н.Теренин. *Проблемы фотосинтеза*. Изд-во АН СССР, Москва, 1959
13. *Современные проблемы фотосинтеза*. Изд-во МГУ, Москва, 1973
14. Р.Клейтон. *Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели*. Мир, Москва, 1984. 380 с.
15. Ю.Г.Чирков. *Фотосинтез: два века спустя*. Знание, Москва, 1981
16. *Фотосинтез. Т. 1*. (Под ред. Говинджи). Мир, Москва, 1987. 726 с.
17. G.Steinberg-Yfrach, P.A.Liddell, S.-C.Hung, A.L.Moore, D.Gust, T.A.Moore. *Nature (London)*, **385**, 239 (1997)
18. О.А.Голубчиков, О.И.Койфман, Г.В.Пономарев. В кн. *Порфирины: Спектроскопия. Электрохимия. Применение*. Наука, Москва, 1987. С. 214
19. О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Успехи химии*, **55**, 1361 (1986)
20. А.А.Красновский, С.Ю.Егоров, Н.В.Назарова, Е.И.Ярцев, Г.В.Пономарев. *Биофизика*, **32**, 982 (1987)
21. Е.А.Венедиктов, В.В.Можжухин, Б.Д.Березин. *Докл. АН СССР*, **290**, 1137 (1986)
22. Б.Д.Березин. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1260 (1992)
23. *Успехи химии порфиринов. Т. 3*. (Под ред. О.А.Голубчикова). Изд-во НИИ Химии, Санкт-Петербург, 2001. 359 с.
24. Б.Д.Березин, О.Б.Лапшина. *Журн. физ. химии*, **48**, 303 (1974)
25. Б.Д.Березин, О.Б.Лапшина. *Журн. физ. химии*, **50**, 2007 (1976)
26. Г.И.Смирнова, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **43**, 659 (1969)
27. D.V.Belykh, L.P.Karmanova, L.P.Spirikhin, A.V.Kutchin. *Mendeleev Commun.*, 77 (2002)
28. H.Fischer, A.Stern. *Die Chemie des Pyrrols. Bd. II*. Academische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1940
29. Б.Д.Березин, Д.Б.Березин. *Курс современной органической химии*. Высшая школа, Москва, 1999
30. P.H.Hynnenen. In *Chlorophylls*. (Ed. H.Scheer). CRC Press, Boca Raton, FL, 1991. P. 145
31. R.K.Pandey, F.-Y.Shiau, N.W.Smith, T.J.Dougherty, K.M.Smith. *Tetrahedron*, **48**, 7591 (1992)
32. R.K.Pandey, F.-Y.Shiau, A.B.Sumlin, T.J.Dougherty, K.M.Smith. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **4**, 1263 (1994)
33. A.S.Holt, H.V.Morley. *Can. J. Chem.*, **37**, 507 (1959)
34. О.И.Койфман, К.А.Аскарлов, Б.Д.Березин, Н.С.Ениколопан. В кн. *Порфирины: структура, свойства, синтез*. Наука, Москва, 1985. С. 175
35. A.Humphrey. *Food Chem.*, **5**, 57 (1980)
36. Г.П.Гуринович, А.Н.Севченко, К.Н.Соловьев. *Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений*. Наука и техника, Минск, 1968
37. К.Н.Соловьев, Л.Л.Гладков, А.С.Старухин, С.Ф.Шкирман. *Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния*. Наука и техника, Минск, 1985
38. А.Н.Теренин. *Фотоника молекул красителей*. Наука, Ленинград, 1967
39. Б.Д.Березин, Н.С.Ениколопан. *Металлопорфирины*. Наука, Москва, 1988
40. Г.М.Мамардашвили, Б.Д.Березин. В кн. *Успехи химии порфиринов. Т. 3*. (Под ред. О.А.Голубчикова). НИИ Химии, Санкт-Петербург, 2001. С. 130
41. Б.Д.Березин, О.И.Койфман, В.В.Зелов, Г.Е.Никитина. *Журн. физ. химии*, **52**, 2214 (1978)
42. О.И.Койфман, Б.Д.Березин, В.В.Зелов, Г.Е.Никитина. *Журн. физ. химии*, **52**, 1782 (1978)
43. Б.Д.Березин, О.И.Койфман, Г.Е.Никитина. *Журн. физ. химии*, **54**, 2481 (1980)
44. О.И.Койфман, Г.Е.Никитина, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **56**, 737 (1982)
45. О.И.Койфман, Г.Е.Никитина, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **57**, 590 (1983)
46. А.С.Семейкин, О.И.Койфман, Г.Е.Никитина, Б.Д.Березин. *Журн. общ. химии*, **57**, 1599 (1984)
47. Б.Д.Березин, А.С.Семейкин, Г.Е.Никитина, З.Ц.Койфман, О.И.Койфман. *Журн. физ. химии*, **59**, 2226 (1985)
48. Б.Д.Березин, С.В.Харитонов, Т.И.Потапова, Р.А.Петрова. *Журн. физ. химии*, **59**, 2425 (1985)
49. О.Г.Хелевина, Г.М.Трофименко, Б.Д.Березин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **32** (6), 57 (1989)
50. Б.Д.Березин, О.Г.Хелевина, Г.М.Трофименко. *Журн. физ. химии*, **65**, 2055 (1991)
51. Г.М.Трофименко, О.Г.Хелевина, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **17**, 941 (1991)
52. Б.Д.Березин, Г.М.Трофименко, М.Б.Березин. *Журн. физ. химии*, **66**, 546 (1992)
53. Г.М.Трофименко, Б.Д.Березин. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1049 (1993)
54. Г.М.Трофименко, Н.В.Чижова, Б.Д.Березин. *Журн. общ. химии*, **63**, 920 (1993)
55. Б.Д.Березин, Г.М.Трофименко, М.Б.Березин. *Журн. физ. химии*, **68**, 1102 (1994)
56. Г.М.Трофименко, А.С.Семейкин, М.Б.Березин, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **22**, 505 (1996)
57. Г.М.Трофименко, Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **71**, 298 (1997)
58. Г.М.Трофименко, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **23**, 234 (1997)
59. Г.М.Мамардашвили, Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **24**, 648 (1998)
60. Г.М.Мамардашвили, Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **73**, 1036 (1999)
61. М.Б.Березин, Г.А.Крестов. В кн. *Проблемы химии растворов*. (Под ред. Г.А.Крестова). Наука, Москва, 1989. С. 190

62. Б.Д.Березин, М.Б.Березин. В кн. *Проблемы химии растворов* (Под ред. А.М.Кутепова). Наука, Москва, 2001. С. 254
63. А.И.Вьюгин, М.Б.Березин, Е.В.Антина. В кн. *Проблемы химии растворов*. (Под ред. А.М.Кутепова). Наука, Москва, 2001. С. 298
64. А.И.Вьюгин, Е.В.Антина, М.Б.Березин. В кн. *Проблемы химии растворов*. (Под ред. А.М.Кутепова). Наука, Москва, 1998. С. 208
65. Б.Д.Березин, О.И.Койфман. *Успехи химии*, **49**, 2389 (1980)
66. Б.И.Степанов. *Введение в химию и технологию органических красителей*. Химия, Москва, 1984
67. Б.Н.Мельников, М.Н.Кирилова, А.П.Морыганов. *Современное состояние и перспективы развития технологии крашения текстильных материалов*. Легкая и пищевая пром-сть, Москва, 1983
68. Б.Н.Мельников, И.Б.Блиничева. *Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов*. Легкая индустрия, Москва, 1978
69. Б.Н.Мельников, А.П.Морыганов, Ю.А.Калинников. *Теория и практика высокоскоростной фиксации красителей на текстильных материалах*. Легпромбытиздат, Москва, 1987
70. О.М.Лифенцев, Б.Н.Мельников. *Крашение и печатание тканей путем синтеза пигментов на волокне*. Легкая индустрия, Москва, 1973
71. Б.Н.Мельников, Г.И.Виноградова. *Применение красителей*. Химия, Москва, 1986
72. А.М.Киселев. *Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **46** (1), 20 (2002)
73. *Dye Plants and Dyeing*. Henpert Press, London, 1994
74. Г.А.Кричевский. *Химическая технология текстильных материалов*. Т. 3. Изд-во Рос. заочного ин-та текстильной и легкой пром-сти, Москва, 2001
75. Ю.А.Калинников, И.Ю.Вашурина. *Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **46** (1), 77 (2002)
76. Б.Д.Березин, М.Б.Березин, Д.Б.Березин. В кн. *XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Тез. докл.)*. Санкт-Петербург, 1998. С. 46
77. А.с. 990777 СССР; *Бюл. изобрет.*, (3), 111 (1983)
78. А.с. 1028672 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 75 (1983)
79. А.с. 1260377 СССР; *Бюл. изобрет.*, (36), 88 (1986)
80. А.с. 1578161 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 95 (1990)
81. Р.А.Петрова, Н.В.Чинова, Т.И.Потапова, Б.Д.Березин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30** (6), 79 (1987)
82. А.с. 1028671 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 75 (1983)
83. А.с. 898739 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 487 (1981)
84. Б.Д.Березин, С.В.Харитонов, Т.И.Потапова, Р.А.Петрова. В кн. *Органические полупроводниковые материалы*. Изд-во Пермского ГУ, Пермь, 1982. С. 53
85. Р.А.Петрова, Т.И.Потапова, Б.Д.Березин, С.В.Харитонов, З.В.Харитонova. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **27**, 1304 (1984)
86. Р.А.Петрова, Б.Д.Березин, Т.И.Потапова, Е.Л.Торопова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29** (9), 55 (1986)
87. А.с. 740765 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 144 (1980)
88. F.Mozer. *Phthalocyanine Compound*. Renhold, New York, 1934
89. A.Lever. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 27 (1965)
90. *Порфирины: структура, свойства, синтез*. (Под ред. Н.С.Еникoлoпьяна). Наука, Москва, 1985
91. Б.Д.Березин, М.Б.Березин, А.П.Морыганов, С.В.Румянцева, Н.С.Дымникова. *Журн. прикл. химии*, **76**, 2008 (2003)

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF CHLOROPHYLL AND ITS USE FOR THE NEW GENERATION OF ENVIRONMENTALLY SAFE DYES

B.D.Berezin, S.V.Rumyantseva, A.P.Moryganov, M.B.Berezin

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

1, Ul. Akademicheskaya, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(093)233-6259

The chemical transformations of chlorophyll and physicochemical properties of its derivatives are considered. These compounds can be used for the development of new generation chlorophyll and porphyrin dyes which are environmentally more safe than the arene dyes used currently and have a renewable source of raw materials. The first results on the dyeing of wool, acetate fibres and cotton by chlorophyll derivatives are reported.

Bibliography — 91 references.

Received 14th January 2003