

Строение и свойства пространственно искаженных порфиринов

О.А.Голубчиков, С.Г.Пуховская, Е.М.Кувшинова

Ивановский государственный химико-технологический университет

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

Институт химии растворов Российской академии наук

153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (093) 233–6237

Обобщены и проанализированы данные по строению и свойствам порфиринов с деформированным ароматическим макроциклом. Суммированы данные по кристаллической структуре, спектрам, кинетике образования и диссоциации координационных соединений пространственно искаженных порфиринов. Показано, что искажение плоскостного строения тетрапиррольного ядра является одним из самых эффективных способов регулирования спектральных, физико-химических и координационных свойств этих соединений.

Библиография — 95 ссылок.

Оглавление

I. Введение	268
II. Структурные данные	269
III. Физико-химические свойства	274
IV. Координационные свойства	281

I. Введение

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА), впервые показавшие, что тетрапиррольное ядро порфиринов (H_2P) может иметь отклонения от планарности, появились более 30 лет назад.^{1–4} Хорд,⁵ обобщая рентгеноструктурные данные, пришел к выводу, что непланарность порфиринов и их металлопроизводных (МР) представляет собой довольно общее явление. Другой важный вывод заключается в том, что из-за циклического строения размер координационного центра порфиринового ядра ограничен. При радиусе центральной полости ~ 200 пм радиальная деформация макроцикла минимальна. Изменение величины координационной полости сопровождается искажением плоской структуры макроцикла порфирина. Эти исследования положили основу конформационного описания порфиринов.

В 1971 г. Хембрайт⁶ предложил механизм координации порфиринов катионами металлов, ключевой идеей которого стало представление о легкой деформируемости порфиринового макроцикла. Хотя есть основания полагать,⁷ что в неводных растворах механизм Хембрайта не реализуется,

столь же очевидно, что деформация порфиринового ядра представляет собой один из самых эффективных способов управления физико-химическими, координационными и каталитическими свойствами порфиринов.

Деформация молекул порфиринов, под которой будем понимать нарушение плоской структуры их тетрапиррольного ядра, может быть достигнута разными способами: введением большого числа периферийных заместителей; включением в состав молекулы коротких мостиковых групп, стягивающих *мезо*- или β -положения; протонированием; N-алкилированием или N-арилированием координационного центра. Деформированный макроцикл имеют также металлопорфирины, у которых в качестве комплексообразователя выступают катионы большого размера и некоторые высокозарядные катионы. В данном обзоре основное внимание будет уделено порфиринам, деформированным путем периферийного замещения.

В 1990-х годах Смит и сотр.⁸ синтезировали и охарактеризовали методом РСА многочисленные порфирины, имеющие на периферии молекулы до 12 заместителей, N-алкилированные производные, а также порфирины с объемистыми *мезо*-заместителями, обеспечивающими деформацию тетрапиррольного ядра молекул. Обзор методов синтеза соединений этого типа представлен в работе⁹.

Анализ спектров ЯМР показывает, что в большинстве случаев структурные параметры таких порфиринов при переходе из кристаллического состояния в раствор принципиально не изменяются, т.е. деформация полизамещенных порфиринов является следствием пространственного напряжения молекул под влиянием внутримолекулярных взаимодействий, а не результатом действия межмолекулярных сил в кристаллах. В том случае, если прямые экспериментальные методы исследования — РСА и ЯМР — применить не удается, о структуре порфиринов можно судить на основании расчетов методом молекулярной механики (ММ), которые при грамотном подходе практически достоверно воспроизводят геометрию молекул.

О.А.Голубчиков. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии ИГХТУ. Телефон: (093) 232–7378, e-mail: golubch@isuct.ru

С.Г.Пуховская. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХР РАН. Телефон: (093) 233–6990, e-mail: puhovskaya@isuct.ru

Е.М.Кувшинова. Кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии ИГХТУ. Телефон: (093) 233–2543, e-mail: puhovskaya@isuct.ru

Область научных интересов авторов: координационная и физическая химия порфиринов, координационная химия сольваток комплексов переходных металлов.

Дата поступления 30 марта 2004 г.

II. Структурные данные

Конформационную подвижность порфиринов можно продемонстрировать на примере достаточно простых по структуре соединений: тетрафенилпорфина (1), октаэтилпорфина (2) и их никелевых комплексов (NiP), которые получены в кристаллическом состоянии как с плоской, так и с неплоской формой ядра.^{1, 2, 10–14} Данные РСА, суммированные в табл. 1, показывают, что в тетрагональных модификациях этих соединений среднее отклонение атомов С и N остова порфирина от среднеквадратичной плоскости, проведенной через 24 атома (Δ_{24}), составляет ~ 20 пм. Наибольшее удаление от нее, достигающее 50 пм, имеют *мезо*-атомы углерода (C_{ms}).^{1, 10}

Координация порфиринов d^8 -катионом никеля, имеющим в низкоспиновом состоянии небольшой радиус, вызывает дополнительное искажение ядра молекулы с образованием неплоской рифленой конформации, в которой пиррольные кольца наклонены относительно осей $C_\alpha-C_\beta$. Это приводит к значительному смещению C_{ms} -атомов. Для NiP (2) сначала были обнаружены две кристаллические формы — планарная триклинная¹¹ и сильно рифленая тетрагональная.¹⁰ Позднее была описана¹⁴ еще одна плоская триклинная модификация NiP (2). Отклонения атомов углерода и азота от средней плоскости макроцикла для NiP (1) и NiP (2) представлены на рис. 1.

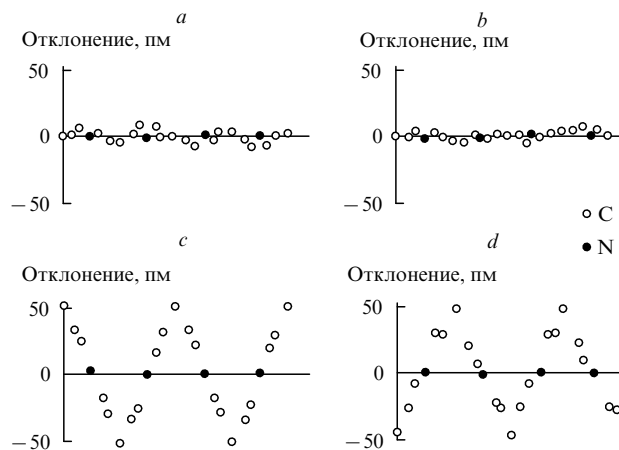


Рис. 1. Отклонения атомов углерода и азота в молекулах никелевых комплексов октаэтилпорфина и тетрафенилпорфина от средней плоскости, проведенной через 24 атома тетрапиррольного макроцикла.

a — NiP (2) триклинный;¹¹ *b* — NiP (2) триклинный;¹⁴ *c* — NiP (2) тетрагональный;¹⁰ *d* — NiP (1) (см.¹³).

Таблица 1. Структурные параметры тетрафенилпорфина (1), октаэтилпорфина (2) и их никелевых комплексов.

А. Длины связей, пм									
Порфирин	M–N	N–C $_\alpha$	C $_\alpha$ –C $_\beta$	C $_\alpha$ –C $_{ms}$	C $_\beta$ –C $_\beta$	C $_{ms}$ –C $_{Ph}$	Ссылки		
H ₂ P (1), тетрагональный	—	135.0(7)	143.8(8)	140.3(7)	136.2(9)	151.4	1		
H ₂ P (1), триклинный	—	137.2	144.2	140.0	135.1	150.3	2		
H ₂ P (2)	—	136.6(2)	145.1(2)	139.2(2)	136.8(2)	—	12		
NiP (1)	193.1(2)	137.7(3)	142.9(3)	138.2(4)	134.0(4)	149.9(3)	13		
NiP (2), тетрагональный	192.9(3)	138.6(2)	144.9(5)	137.2(2)	136.2(2)	—	10		
NiP (2), триклинный	195.8(2)	137.6(4)	144.3(3)	137.1(4)	134.6(2)	—	11		
В. Валентные углы, град									
Порфирин	N–M–N	M–N–C $_\alpha$	N–C $_\alpha$ –C $_{ms}$	N–C $_\alpha$ –C $_\beta$	C $_\alpha$ –N–C $_\alpha$	C $_\alpha$ –C $_{ms}$ –C $_\alpha$	C $_\alpha$ –C $_\beta$ –C $_\beta$	C $_{ms}$ –C $_\alpha$ –C $_\beta$	Ссылки
H ₂ P (1), тетрагональный	—	—	126.0(5)	107.5(4)	108.9(4)	125.2(5)	106.9(5)	125.1(5)	1
H ₂ P (1), триклинный	—	—	126.2	108.8	107.7	125.6	107.5	124.9	2
H ₂ P (2)	—	—	125.1(1)	109.4(1)	107.7(1)	127.6(1)	106.8(1)	125.7(1)	12
NiP (1)	90.0	127.5(2)	125.5(2)	110.4(2)	104.9(2)	120.0(2)	107.1(2)	123.9(2)	13
NiP (2), тетрагональный	90.0	127.4(2)	124.0(2)	110.6(2)	105.1(3)	124.1(2)	106.8(3)	125.0(2)	10
NiP (2), триклинный	90.2(1)	128.0(2)	124.4(3)	111.6(3)	103.9(2)	125.1(3)	106.5(3)	124.1(3)	11
С. Наклон пиррольных и фенильных фрагментов по отношению к средней плоскости макроцикла и отклонение атомов от средней плоскости макроцикла									
Порфирин	Наклон, град		Отклонение атомов от средней плоскости макроцикла, пм						Ссылки
	φ_{pyr}	φ_{Ar}	R (см. ^а)	Δ_{24}	ΔN	ΔC_{ms}	ΔC_α	ΔC_β	
H ₂ P (1), тетрагональный	11.5	78.5	205.4	19	4	38	21	14	1
H ₂ P (1), триклинный	7.5	60.0	206	5	0	4	2	3	2
H ₂ P (2)	1.7	—	206.2	2	0	4	2	8	12
NiP (1)	14.4	78.7	193.1	22	1	45	26	18	13
NiP (2), тетрагональный	16.4	—	192.9	26	1	51	30	27	10
NiP (2), триклинный	1.7	—	195.8	2	0	3	7	6	11

^а Здесь и далее R — радиус координационной полости порфиринового ядра.

Таблица 2. Структурные параметры β -октаэтил-мезо-тетрафенилпорфина (3) и его металлокомплексов.

А. Длины связей, пм										
Порфирин	M—L _{ax}	M—N	N—C _α	C _α —C _β	C _α —C _{ms}	C _β —C _β	C _{ms} —C _{Ph}	Ссылки		
H ₂ P (3)	—	—	136.8	145.1	140.7	137.7	—	15		
Fe(Cl)P (3)	224.2(2)	203.1(5)	138.6(7)	144.9(9)	140.5(8)	136.0(9)	152.4(8)	16		
CoP (3)	—	192.9(3)	138.2(6)	145.7(7)	140.2(7)	136.2(7)	—	16		
NiP (3)	—	190.6(2)	138.1(2)	145.1(3)	139.5(2)	136.5(5)	149.1(1)	17		
CuP (3)	—	197.3(4)	137.9(6)	145.5(7)	140.3(7)	136.7(7)	149.3(7)	18		
CuP (3) · 2 CH ₂ Cl ₂	—	197.7(5)	137.8(8)	145.8(8)	140.4(8)	136.8(8)	—	16		
CuP (3) (см. ^a)	—	197.4(3)	138.3(6)	144.4(6)	140.7(6)	136.7(7)	149.0(7)	18		
Zn(MeOH)P (3)	222.6(5)	206.3(5)	137.1(2)	146.1(2)	141.6(3)	137.0(7)	—	19		
В. Валентные углы, град										
Порфирин	N—M—N	M—N—C _α	N—C _α —C _{ms}	N—C _α —C _β	C _α —N—C _α	C _α —C _{ms} —C _α	C _α —C _β —C _β	C _{ms} —C _α —C _β	Ссылки	
H ₂ P (3)	—	—	122.4	108.7	108.6	123.8	106.9	128.8	15	
Fe(Cl)P (3)	87.1(2)	122.8(4)	121.5(5)	109.4(5)	106.2(1)	123.0(5)	107.2(5)	128.8(5)	16	
CoP (3)	90.5(2)	125.6(3)	121.7(4)	110.0(4)	105.6(4)	122.2(5)	106.7(4)	127.9(5)	16	
NiP (3)	90.6(2)	125.3(2)	121.3(2)	109.8(1)	105.9(2)	121.4(1)	106.8(1)	128.3(1)	17	
CuP (3)	90.3(2)	124.5(3)	121.8(4)	109.5(4)	106.7(4)	123.2(4)	106.8(4)	128.4(5)	18	
CuP (3) · 2 CH ₂ Cl ₂	90.3(2)	124.7(4)	122.0(4)	109.6(4)	106.6(5)	123.4(5)	107.0(5)	128.1(5)	16	
CuP (3) (см. ^a)	89.9(2)	121.2(4)	119.8(4)	110.5(4)	105.3(4)	121.1(3)	106.7(4)	129.5(4)	18	
Zn(MeOH)P (3)	89.4(4)	122.9(6)	122.4(2)	109.2(3)	107.7(4)	124.4(4)	106.8(2)	128.2(2)	19	
С. Наклон пиррольных и фенильных фрагментов по отношению к средней плоскости макроцикла и отклонение атомов от средней плоскости макроцикла										
Порфирин	Наклон, град		Отклонение атомов от средней плоскости макроцикла, пм							Ссылки
	φ _{pyr}	φ _{Ar}	R	Δ24	ΔM	ΔN	ΔC _{ms}	ΔC _α	ΔC _β	
H ₂ P (3)	31.2	43.2	205.1	54	—	7	3	42	117	15
Fe(Cl)P (3)	29.8	44.9	197.6	58	47	11	19	44	115	16
CoP (3)	27.5	46.1	192.0	58	1	18	5	47	117	16
NiP (3)	29.4	43.4	190.6	62	1	19	3	52	124	17
CuP (3)	28.2	45.6	197.3	57	0	14	5	45	115	18
CuP (3) · 2 CH ₂ Cl ₂	27.4	46.9	197.3	55	0	14	4	44	112	16
CuP (3) (см. ^a)	37.3	33.1	197.2	66	9	4	20	49	135	18
Zn(MeOH)P (3)	28.4	46.1	206.3	51	22	6	4	39	109	19

^a Катион-радикальная форма медного комплекса с перхлорат-ионом в качестве противоиона.

Среди порфиринов, деформированных вследствие наличия большого числа периферийных заместителей, наиболее исследованы октазамещенные производные тетрафенилпорфина, содержащие в β -положениях алкильные, циклоалкильные группы и галогены. В работах ^{15–19} представлены структурные данные для β -октаэтил-мезо-тетрафенилпорфина (3) и его комплексных соединений, полученные методами РСА и ММ (табл. 2).

Макроциклическое ядро β -октаэтил-мезо-тетрафенилпорфина и его координационных соединений имеет симметричную седловидную форму. Эта конформация характеризуется тем, что в результате ван-дер-ваальсового отталкивания мезо-фенильных и алкильных групп два противоположных пиррольных ядра приподняты по отношению к средней плоскости молекулы, а два других опущены; мезо-атомы углерода лежат в плоскости макроцикла. Аналогичный тип деформации наблюдается у октаметильных аналогов. В качестве примера можно привести структуры CuP (3) (см.¹⁶) и пиридината цинкового комплекса β -октаметил-мезо-тетрафенилпорфина Zn(Py)P (4)[†] (см.¹⁹). Оба комплекса имеют существенно искаженный макроцикл с небольшими

различиями между метильным и этильным производными (рис. 2).

В результате поочередного смещения пиррольных колец вверх и вниз относительно среднеквадратичной плоскости (торсионный угол составляет около 30°) отклонения C _{β} -атомов доходят до 109–115 пм. По сравнению с тетрафенилпорфином мезо-фенильные кольца его β -октаалкилзамещенных производных повернуты на меньший угол относительно усредненной плоскости макроцикла (43–46°), что, однако, не приводит к заметному уменьшению длины связей C_{*ms*}—C_{Ph}. Подобный тип структуры наблюдается у всех производных тетрафенилпорфина, содержащих в β -положениях метильные, этильные, пропильные и циклоалкильные заместители. Следует отметить, что у β -октаметил-мезо-тетрафенилпорфина (4) наблюдается некоторое рифление седлообразного макроцикла (рис. 3).

Деформированные порфирины могут иметь самую разнообразную форму тетрапиррольного макроцикла (рис. 4).²⁰ Помимо уже упомянутых седловидной и рифленной конформаций можно выделить две волнообразные, куполообразную и пропеллерную. В большинстве случаев форма тетрапиррольного ядра деформированных порфиринов может быть охарактеризована одним из перечисленных типов либо их сочетанием.

Додезамещенные порфирины и их планарные аналоги различаются углами между однотипными связями (см.

[†] Координированные ацидо- и молекулярные лиганды указываются в скобках вслед за катионом металла, а кристаллизационные молекулы растворителя — через точку в последнюю очередь, например Zn(Py)P (1) · 2 MeOH.

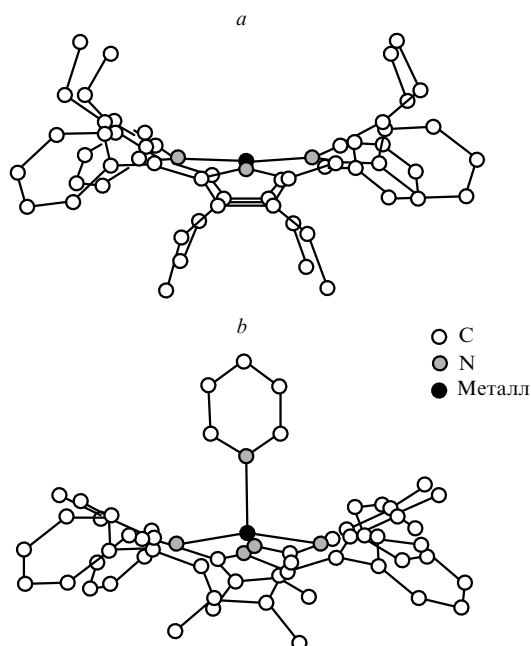


Рис. 2. Структуры медного комплекса β -октаэтил-мезо-тетрафенилпорфина (а)¹⁶ и пиридината цинкового комплекса β -октаэтил-мезо-тетрафенилпорфина (б).¹⁹

табл. 1, 2). Наиболее существенным является увеличение углов $C_{ms}-C_{\alpha}-C_{\beta}$ и уменьшение углов $N-C_{\alpha}-C_{ms}$ и $M-N-C_{\alpha}$ в молекулах деформированных порфиринов на $3-4^\circ$ по сравнению с плоскими порфиринами. Как видно из табл. 1, 2, эти тенденции сохраняются для всех металлопорфиринов 3. На примере никелевых комплексов высокозамещенных порфиринов показано,⁴ что эти параметры коррелируют со степенью непланарности макроцикла.

Исследование структуры $Zn(Py)P$ (4) показало,¹⁹ что аксиальные лиганды влияют на конформацию макроцикла.

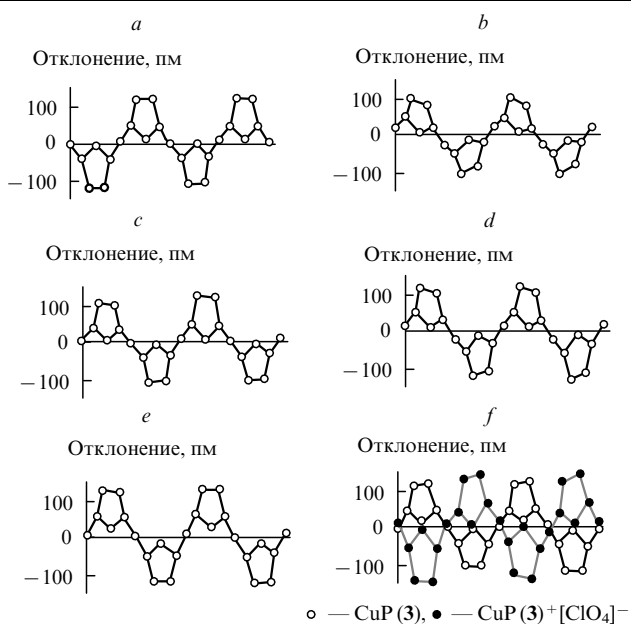


Рис. 3. Отклонения атомов углерода и азота в молекулах додеказамещенных порфиринов и металлопорфиринов от средней плоскости макроцикла.

а — $H_2P(3)$; б — $H_2P(4)$; в — $ZnP(4) \cdot MeOH$; д — $Fe(Cl)P(3)$; е — $NiP(3)$; ф — $CuP(3)$ и его катион-радикальная форма.¹⁵

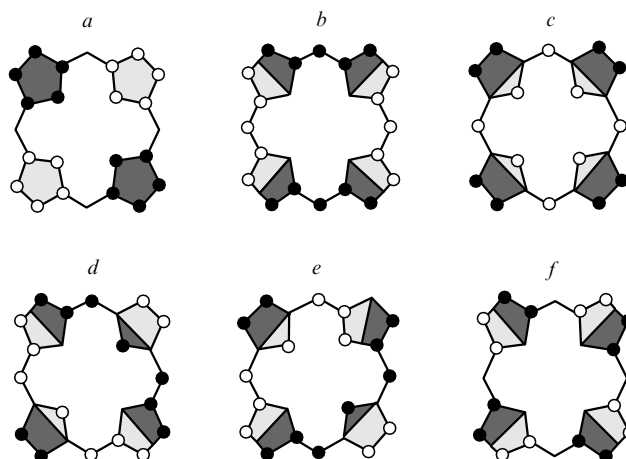


Рис. 4. Типичные конформации непланарных порфиринов.

а — седловидная; б — рифленая; в — куполообразная; д, е — волнообразные; ф — пропеллерная. Светлые фрагменты лежат над средней плоскостью макроцикла, темные — под ней.²⁰

Атомы C_{β} пиррольных колец, приближенных к аксиальному лиганду, смещаются меньше (90 пм), чем атомы C_{β} в пиррольных ядрах, обращенных в противоположную сторону (120 пм).

Для комплексов додеказамещенных порфиринов с 3d-металлами на степень непланарности тетрапиррольного макроцикла влияют размеры атома-комплексобразователя (см. табл. 2). Судя по величине смещения атомов N, C_{α} , C_{β} относительно средней плоскости макроцикла, с увеличением размера катиона металла в ряду от Ni^{2+} (69 пм) до Zn^{2+} (74 пм) деформация макроцикла уменьшается. При этом длины связей $M-N$ и $C_{\alpha}-C_{ms}$ увеличиваются, а связей $N-C_{\alpha}$ — уменьшаются; углы между связями $M-N-C_{\alpha}$ уменьшаются, а между связями $C_{\alpha}-N-C_{\alpha}$ и $C_{\alpha}-C_{ms}-C_{\alpha}$ — увеличиваются. Другие структурные параметры металлопорфиринов меняются незначительно: при переходе от наименьшего к наибольшему атому металла их изменение не превышает 1 пм или 1° . Следует отметить, что комплексы пространственно искаженных порфиринов с катионами, существенно отличными по размеру от катионов 3d-металлов, практически не исследованы.

Геометрия комплексов ненапряженных плоских порфиринов 1 и 2 с катионами 3d-металлов зависит от размера последних аналогичным образом. С увеличением деформации тетрапиррольного ядра размеры координационной полости порфирина уменьшаются. В свою очередь координация порфиринов катионами малого размера приводит к дополнительной деформации макроцикла (рис. 5).¹⁶ Следует, однако, иметь в виду, что координация порфиринов катионами очень большого размера, например $Pt(II)$,²¹ $In(III)$,²² $Tl(III)$,²³ также вызывает деформацию тетрапиррольного ядра металлопорфиринов. Искращения полизамещенных порфиринов сохраняются при переходе из кристаллического состояния в растворы, что подтверждается как спектральными измерениями, так и расчетными методами.²⁴⁻³²

Многочисленную группу пространственно искаженных додеказамещенных порфиринов составляют галогенированные по β -положениям соединения. Тетрапиррольное ядро медного³³ и никелевого^{33,34} комплексов β -октабром-мезо-тетракис(пентафторфенил)порфина (5), а также β -октабром-мезо-тетраметилпорфина (6) и его никелевого комплекса имеет седлообразную форму. По данным работы³³ удаление атомов C_{ms} , C_{β} и Br от плоскости, образованной четырьмя атомами азота, в среднем составляет соответственно 16.3, 112 и 199 пм для медного и 18.7, 118 и 205 пм для никелевого

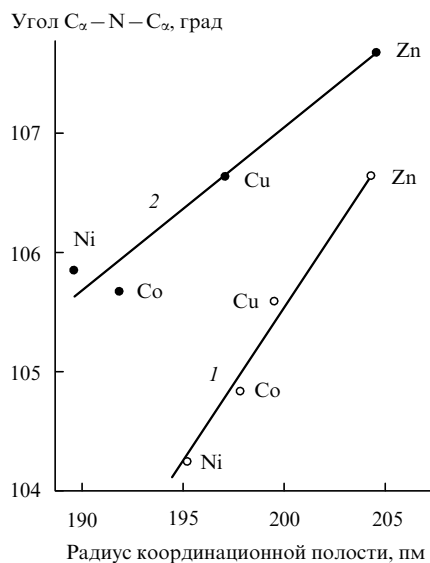


Рис. 5. Взаимосвязь радиуса координационной полости и валентного угла $C_\alpha-N-C_\alpha$ на примере комплексов октаэтилпорфина (1) и β -октаэтил-*мезо*-тетрафенилпорфина (2).¹⁶

комплекса порфина 5. Отмечены очень короткие расстояния Br—Br и Br—C(1)_{ph}, причем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов указанных пар атомов на ~45 пм превышает реальные расстояния между ними. Тем не менее длины связей C—N и C—C в молекулах β -галогенированных комплексов практически такие же, как у металлопорфиринов, не имеющих пространственных напряжений. Некоторые структурные параметры медного и никелевого комплексов порфина 5 суммированы в табл. 3. В молекулах этих комплексов для каждой пары атомов брома, находящихся в β -положениях одного пиррольного ядра, один удален от средней плоскости макроцикла на большее расстояние, чем другой. По данным работы³⁴, представленным на рис. 6, объемистые *орто*-заместители в бензольных кольцах порфиринов 5 и 6, а также расположенные рядом β -атомы галогенов создают полости по обе стороны порфиринового ядра. Это ограничивает возможности пространственного расположения лигандов, дополнительно координированных металлопорфинами,^{26, 28, 29, 35} что может иметь прямое отношение к высокой и специфичной каталитической активности комплексов полигалогенированных порфиринов с железом(III) в процессах окисления.^{36–43}

Таблица 3. Длины связей и валентные углы в молекулах медного и никелевого комплексов β -октабром-*мезо*-тетракис(пентафторфенил)порфина.³³

Связь	Длина связи, пм		Валентный угол	Величина угла, град	
	для NiP (5)	для CuP (5)		для NiP (5)	для CuP (5)
M—N ₁	190.2(4)	196.9(6)	N ₂ —M—N ₁	90.5(2)	90.1
M—N ₂	190.4(4)	197.7(6)	N ₃ —M—N ₁	168.4(2)	171.0
M—N ₃	189.8(4)	197.1(6)	N ₄ —M—N ₁	90.8(2)	91.2
M—N ₄	190.6(4)	196.8(6)	N ₃ —M—N ₂	90.3(2)	89.9
Br—C ₂	185.8(6)	188.4(7)	N ₄ —M—N ₂	168.5(2)	171.5
Br—C ₃	187.2(6)	188.7(8)	N ₄ —M—N ₃	90.8(2)	90.2
Br—C ₇	186.3(6)	187.4(8)			
Br—C ₈	187.1(6)	186.7(8)			
Br—C ₁₂	188.0(6)	185.6(8)			
Br—C ₁₃	186.1(6)	188.2(8)			
Br—C ₁₇	187.0(6)	188.5(8)			
Br—C ₁₈	187.1(6)	187.0(8)			

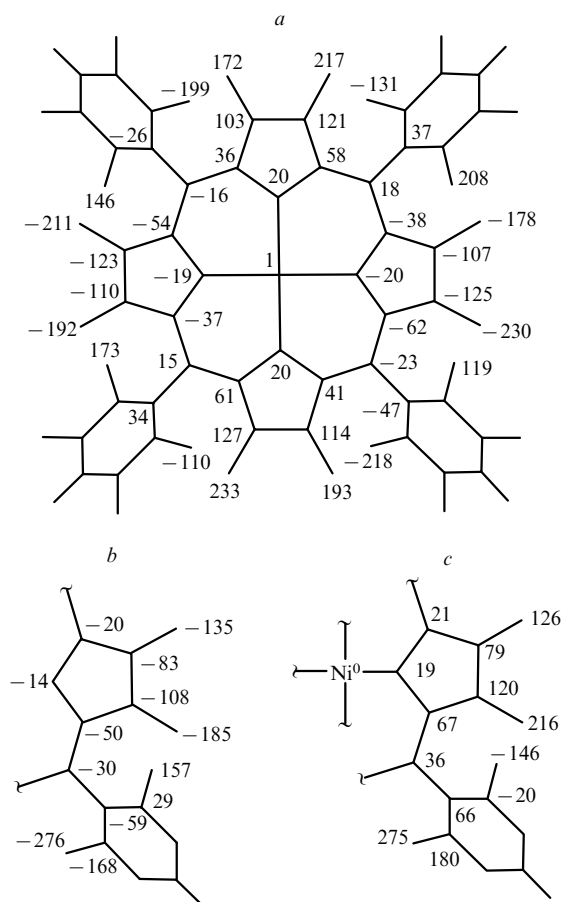


Рис. 6. Отклонение атомов (в пм) от средней плоскости тетрапиррольного макроцикла в молекулах никелевого комплекса β -октабром-*мезо*-тетракис(пентафторфенил)порфина (а), β -октабром-*мезо*-тетраметилпорфина (b) и его никелевого комплекса (с).³⁴

К числу соединений порфиринового ряда с наиболее деформированным макроциклом относятся додекаарильные производные порфина. Молекулы додекафенилпорфина (7) в кристаллах ромбической модификации имеют седлообразную форму с сильной асимметрией двух пар пиррольных колец (рис. 7, 8,а).⁴⁴ Анализ внутри- и межмолекулярных взаимодействий показал,⁴⁴ что искажение макроцикла для этой модификации обусловлено внутримолекулярным отталкиванием фенильных заместителей, а не эффектами кристаллической упаковки. Позднее обнаружили еще две кристаллические формы додекафенилпорфина: триклинную H_2P (7) · 2 EtOH · 2 CH₂Cl₂,⁴⁵ конформация которой сходна с описанной выше (рис. 8,б), и намного более симметричную ромбическую H_2P (7) · 3 H₂O.⁴⁶ Последняя кристаллическая

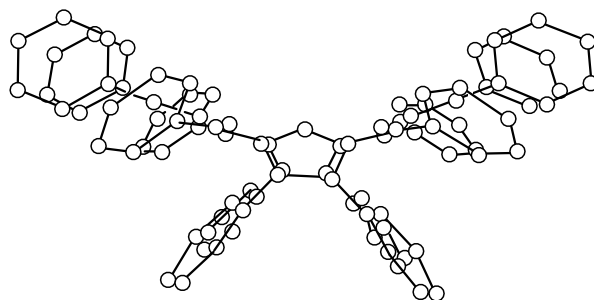


Рис. 7. Структура додекафенилпорфина в кристаллах ромбической модификации H_2P (7) · 3 CH₂Cl₂ (атомы водорода не показаны).⁴⁴

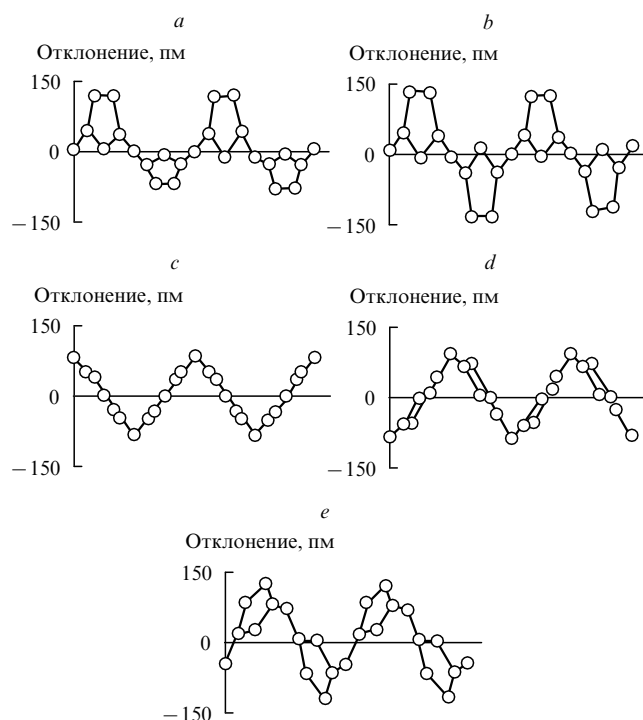


Рис. 8. Отклонения атомов углерода и азота в составе разных кристаллических модификаций додекафенилпорфина и его никелевого комплекса от средней плоскости, проведенной через 24 атома тетрапиррольного макроцикла.^{44–46}

a — $\text{H}_2\text{P}(7) \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ромбический; *b* — $\text{H}_2\text{P}(7) \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$ триклинный; *c* — $\text{NiP}(7) \cdot 5.8\text{C}_6\text{H}_{12} \cdot 0.9\text{CHCl}_3$ кубический; *d* — $\text{NiP}(7) \cdot 3.5\text{CHCl}_3$ ромбический и $\text{NiP}(7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; *e* — $\text{NiP}(7)$ ромбический.

форма характеризуется седлообразной конформацией со смещением атомов C_β от средней плоскости тетрапиррольного ядра на 132 пм,⁴⁶ что существенно больше аналогичного параметра β -октаэтил-*мезо*-тетрафенилпорфина $\text{H}_2\text{P}(3)$ (117 пм).¹⁵ Структурные характеристики порфирина **7** и его комплексов приведены в табл. 4, из которой следует, что макроцикл додекафенилзамещенных порфиринов более гибок по сравнению с октаалкилтетрафенилпроизводными. Например, для $\text{NiP}(7)$ обнаружены четыре кристаллические формы, сильно отличающиеся друг от друга. Кубическая модификация принимает чисто рифленую конформацию со смещением C_{ms} -атомов от средней плоскости макроцикла на 86 пм (рис. 8, *c*).⁴⁵ Ромбическая модификация сольвата, содержащего 3.5 молекулы CHCl_3 , хотя также рифленая, но существенно отличается по форме (рис. 8, *d*). В этом случае наблюдается асимметричное смещение двух атомов C_β каждого пиррольного кольца на 70 и 10 пм. *мезо*-Атомы по-прежнему значительно выступают из средней плоскости макроцикла.⁴⁶ Такую же конформацию имеет другой кристаллосольват $\text{NiP}(7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, описанный в той же работе⁴⁶.

Таблица 4. Структурные параметры додекафенилпорфина и его комплексов.^{44–46}

Порфирин	Длина связи M—N, пм	φ_{pyr} , град	$\varphi_{ms}(\text{Ar})$, град	$\Delta 24$, пм	ΔM , пм	ΔN , пм	ΔC_{ms} , пм	ΔC_β , пм
$\text{H}_2\text{P}(7) \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	—	18.0; 33.6	43.8	—	—	14; 1	0	78; 120
$\text{H}_2\text{P}(7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	60	—	7	5	132
$\text{H}_2\text{P}(7) \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	—	40.9	22.0	60	—	10	7	132
$\text{NiP}(7) \cdot 5.8\text{C}_6\text{H}_{12} \cdot 0.9\text{CHCl}_3$	190.9	22.8	89.1	43	0	1	86	36
$\text{NiP}(7)$	188.5	—	—	60	6	13	60	76; 133
$\text{NiP}(7) \cdot 3.5\text{CHCl}_3$ и $\text{NiP}(7) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	189.4	—	—	45	2	4	92	70; 10
$\text{ZnP}(7)$	203.7	—	48	46	7	10	1	96

Наконец, четвертая кристаллическая модификация, соответствующая несольватированной форме, характеризуется сочетанием рифленой и седлообразной конформаций тетрапиррольного макроцикла со смещением *мезо*-атомов углерода от средней плоскости на 60 пм и асимметричным смещением C_β -атомов на 76 и 133 пм (рис. 8, *e*).⁴⁶

Авторами работы⁴⁷ синтезированы и охарактеризованы методом РСА производные тетрафенилпорфина, содержащие в β -положениях от двух до шести этильных групп. Структурные параметры 2,3-диэтил- (**8**), 2,3,7,8-тетраэтил- (**9**), 2,3,12,13-тетраэтил- (**10**) и 2,3,7,8,12,13-гексаэтил-5,10,15,20-тетрафенилпорфина (**11**), а также их комплексов с никелем(II), медью(II) и цинком(II) суммированы в табл. 5. Для сопоставления в ней представлены также данные для тетрафенилпорфина (**1**) и октаэтилтетрафенилпорфина (**3**). Как и следовало ожидать, по мере увеличения числа периферических заместителей тетрапиррольный макроцикл становится более искаженным. Из двух тетраэтильных производных тетрафенилпорфина несимметричный изомер **9**

Таблица 5. Структурные параметры тетрафенилпорфина и его β -этильных производных.

Соединение	$\Delta 24$, пм	ΔC_β , пм	ΔC_{ms} , пм	φ_{pyr} , град	R , пм	ΔM , пм	Ссылки
$\text{H}_2\text{P}(1)$ трикл.	5	6	4	4.0	206	—	2
$\text{H}_2\text{P}(1)$ тетрагон.	19	14	38	11.9	205.4	—	1
$\text{H}_2\text{P}(8)$	10	19	5	4.3	206.4	—	47
$\text{H}_2\text{P}(10)$	29	61	4	15.0	205.7	—	47
$\text{H}_2\text{P}(9)$	38	76	12	20.4	207.0	—	47
$\text{H}_2\text{P}(11)$	46	95	6	24.0	204.9	—	47
$\text{H}_2\text{P}(3)$	54	117	3	31.2	205.1	—	15
$\text{NiP}(8)$	45	82	28	21.0	192.3(6)	0	47
$\text{NiP}(10)$	39	32	79	25.7	189.3(6)	3	47
	46	61	68	26.1	189.3(6)	0	47
$\text{NiP}(9)$	49	89	20	20.8	192.3(4)	1	47
$\text{NiP}(11)$	53	100	16	23.4	192.1(3)	1	47
$\text{NiP}(3)$	62	125	3	29.4	190.6(2)	1	17
$\text{CuP}(1)$	21	16	42	13.4	198.1(7)	0	5
$\text{CuP}(8)$	32	58	16	13.9	199.0(3)	5	47
	26	52	7	12.2	199.9(3)	2	47
$\text{CuP}(10)$	40	73	23	18.1	198.4(4)	2	47
$\text{CuP}(9)$	44	83	17	19.8	197.5(5)	2	47
$\text{CuP}(11)$	49	95	13	23.0	198.0(5)	2	47
$\text{CuP}(3)$	55	113	4	27.4	197.7(5)	0	18
$\text{ZnP}(1) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	0	0	0	205.0(3)	17	5
$\text{ZnP}(1)$ трикл.	5	21	15	6.5	203.7(3)	0	5
$\text{ZnP}(8) \cdot \text{MeOH}$	6	12	2	3.1	206.2(5)	21	47
$\text{ZnP}(8) \cdot (\beta\text{-pic})^a$	18	25	17	9.3	206.8(4)	32	47
$\text{ZnP}(10) \cdot \text{Py}$	28	54	20	15.0	207.1(3)	31	47
$\text{ZnP}(9) \cdot \text{Py}$	33	63	18	16.9	207.0(3)	32	47
$\text{ZnP}(11)$	45	84	12	22.5	202.8(4)	7	47
$\text{ZnP}(11) \cdot \text{Py}$	43	89	6	22.4	206.9(3)	35	47
$\text{ZnP}(3) \cdot \text{MeOH}$	50	109	4	28.4	206.3(5)	22	19

^a $\beta\text{-pic}$ — β -пиколин.

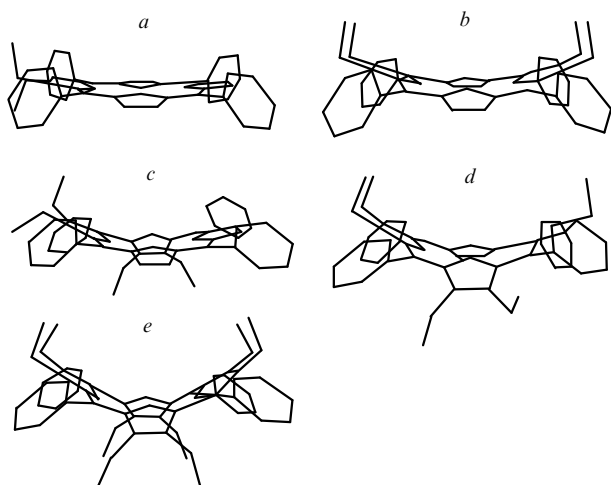


Рис. 9. Структуры этильных производных тетрафенилпорфирина: *a* — H₂P(8); *b* — H₂P(10); *c* — H₂P(9); *d* — H₂P(11); *e* — H₂P(3).⁴⁷

существенно сильнее деформирован, чем симметричный изомер **10**. Все порфирины этого ряда имеют седлообразную форму макроциклического ядра (рис. 9).

В молекулах симметричных 2,3,5,7,8,12,13,15,17,18-декаалкилпорфинов, а также 5,15-диарил-β-октаалкилпорфинов практически сохраняется плоское строение макроцикла, который вытянут вдоль оси C(5)–C(15).^{48,49} В то же время медные и никелевые комплексы таких порфиринов подвергаются внеплоскостной деформации: тетрапиррольный макроцикл переломлен вдоль оси C(5)–C(15) и имеет конформацию типа двускатной крыши.^{49–52} Несимметричные 5,10-дизамещенные и 5,10,15-тризамещенные порфирины сильно деформированы.⁴⁹ Конформации их макроциклов представляют собой комбинацию рифления и седлообразного искажения.

Деформированный макроцикл могут иметь даже порфирины, содержащие всего четыре заместителя. Так, сильное рифление ароматического ядра наблюдается у пиридината цинкового комплекса *мезо*-тетра-*трет*-бутилпорфина (**12**) (рис. 10).^{53,54} Никелевый комплекс *мезо*-тетраизопропилпорфина характеризуется седлообразным искажением макроцикла.⁵³

Следует отметить, что введение заместителей в *мезо*-положения вызывает большую деформацию тетрапиррольного ядра порфиринов по сравнению с β-замещением.

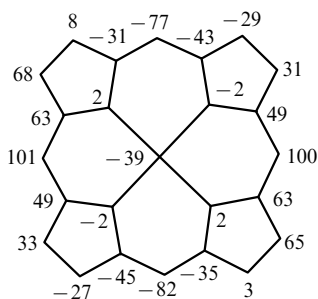


Рис. 10. Отклонение атомов (в пм) от средней плоскости макроцикла в молекуле Zn(Py)P(**12**).^{53,54}

III. Физико-химические свойства

Искажение плоской структуры тетрапиррольного ядра сильно влияет на спектральные характеристики порфиринов. В работе⁵⁵ исследованы спектры ЯМР ¹H октаметилпорфина (**13**) и его *мезо*-фенильных производных: 5-фенил- (**14**), 5,15-дифенил- (**15**), 5,10-дифенил- (**16**), 5,10,15-трифенил- (**17**) и 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (**4**). Симметричные соединения этого ряда отличаются крайне низкой растворимостью в нейтральных и основных растворителях, поэтому спектры ЯМР ¹H регистрировали в дейтерохлороформе с добавлением 0.5% трифторуксусной кислоты. В этой среде порфирины хорошо растворяются и существуют в протонированной форме.

Как и следовало ожидать, в спектре ЯМР ¹H порфирина **13** наблюдаются только три синглетных пика, относящихся к протонам в *мезо*-положениях, в составе метильных и NH-групп (табл. 6). При переходе к монофенильному производному **14** спектр ЯМР ¹H усложняется. Наряду с появлением пиков в области 8 м.д., соответствующих протонам фенильного заместителя, наблюдается расщепление сигналов β-метильных групп. Представленные на рис. 11 результаты расчета структуры порфирина **14** методом ММ показывают, что метильные группы в положениях 3 и 7 находятся в области, где проявляется эффект их анизотропного экранирования кольцевым током фенильного ядра. Сигналы протонов этих метильных групп проявляются при ~2.3 м.д. и, таким образом, смещены в область сильного поля на ~1.4 м.д. по сравнению с аналогичными сигналами в спектре октаметилпорфина (**13**). Смещение сигналов в сильное поле на ~0.5 м.д. наблюдается также для соседних 2,8- и даже 12,18-метильных групп. Очевидно, эти сдвиги не могут быть объяснены только анизотропным влиянием кольцевого тока фенильного остатка. Более вероятно, что здесь проявляются

Таблица 6. Спектры ЯМР ¹H октаметилпорфина и его *мезо*-фенильных производных в CDCl₃ с добавлением 0.5% CF₃CO₂H.⁵⁵

Порфирин	δ, м.д.			
	<i>meso</i> -H	Me	Ph	NH
13	10.45, c	3.70, c	—	—4.45, c
14	10.50, c; 10.37, c	3.70, c (13, 17-Me); 3.26, c (2,8,12,18-Me); 2.27, c (3,7-Me)	8.22, м (<i>o</i> -H); 7.96, м (<i>m</i> , <i>p</i> -H)	—2.99, c; —4.21, c
15	10.34, c	3.26, c (2,8,12,18-Me); 2.27, c (3,7,13,17-Me)	8.22, д (<i>o</i> -H); 7.95, м (<i>m</i> , <i>p</i> -H)	—3.07, c
16	9.99, c	3.51, c (17,18-Me); 3.23, c (2,13-Me); 2.22, c (3,12-Me); 1.81, c (7,8-Me)	8.32, м (<i>o</i> -H); 7.95, м (<i>m</i> , <i>p</i> -H)	—1.31, c; —2.23, c; —3.84, c
17	9.79, c	3.13, c (2,18-Me); 2.24, c (3,17-Me); 1.84, c (7,8,12,13-Me)	7.98, м (<i>o</i> -H); 7.94, м (<i>m</i> , <i>p</i> -H)	—1.26, c; —2.47, c
4	—	1.84, c	8.35, м (<i>o</i> -H); 7.93, м (<i>m</i> , <i>p</i> -H)	—1.14, c

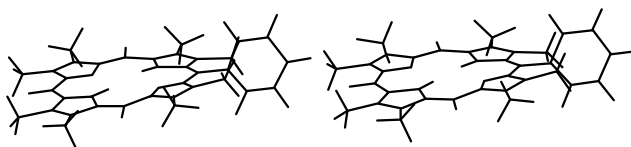


Рис. 11. Стереорепрезентация оптимизированной методом молекулярной механики (силовое поле MM+) структуры 5-фенильного производного октаметилпорфина.⁵⁵

два эффекта: отрицательный индукционный эффект фенильной группы и эффект деформации порфиринового макроцикла. Введение фенильной группы снижает силу кольцевого тока, создаваемого порфириновым макроциклом. Это видно из смещения в сильное поле сигналов *мезо*-протонов и в слабое поле — протонов центральных NH-групп. И те, и другие сигналы расщеплены на две составляющие, причем сигналы *мезо*-протонов незначительно (на 0.13 м.д.), а сигналы NH-групп сильно (на 1.2 м.д.). Судя по интегральной интенсивности, сигнал при δ 10.37 м.д. отвечает атому водорода в положении 15, а сигнал при δ 10.50 м.д. — протонам при C(10) и C(20). Это позволяет предположить, что причиной расщепления является отрицательный индукционный эффект фенильного заместителя.

По данным расчета методом ММ из двух дифенильных производных октаметилпорфина симметричный изомер **15** имеет значительно менее деформированное тетрапиррольное ядро, чем его 5,10-замещенный аналог **16** (рис. 12). Спектр ЯМР ^1H порфирина **15** (табл. 6, рис. 13) содержит один синглетный сигнал протонов NH-группы (δ –3.07 м.д.), два синглетных сигнала метильных групп (δ 2.27 и 3.26 м.д.), мультиплет, соответствующий *мета*- и *пара*-протонам фенильных заместителей (δ 7.94–7.97 м.д.), дублетный сигнал *орто*-протонов (δ 8.23 м.д.) и синглетный сигнал *мезо*-протонов (δ 10.34 м.д.). Если сопоставить среднее значение химических сдвигов *мезо*-протонов монофенильного (**14**) и 5,15-дифенильного производного октаметилпорфина (**15**), то можно заключить, что сила кольцевого тока, индуцированного ароматическим макроциклом дифенилпорфирина, понижена. Аналогичный вывод следует из сопоставления положения сигналов протонов NH-групп в спектрах этих порфиринов. Таким образом, введение второго фенильного заместителя вызывает дополнительное напряжение структуры порфиринового макроцикла.

Спектр ЯМР ^1H несимметричного порфирина **16** существенно сложнее (см. табл. 6, рис. 13). Протоны центральных NH-групп проявляются в виде трех сигналов: при δ –3.84 м.д. (24-H), –2.23 м.д. (21, 23-H) и –1.31 м.д. (22-H). Отнесение пиков сделано на основании измерения их интегральной интенсивности. Протоны метильных групп дают четыре сигнала с одинаковой интегральной интенсивностью. Их отнесение проведено с учетом дезэкранирующего влияния фенильных остатков на расположенные по соседству метильные группы: δ 1.81 м.д. — 7, 8-Me, δ 2.22 м.д. — 3, 12-Me, δ 3.23 м.д. — 2, 13-Me и δ 3.51 м.д. — 17, 18-Me. *Мезо*-Протоны несимметричного порфирина **16** проявляются

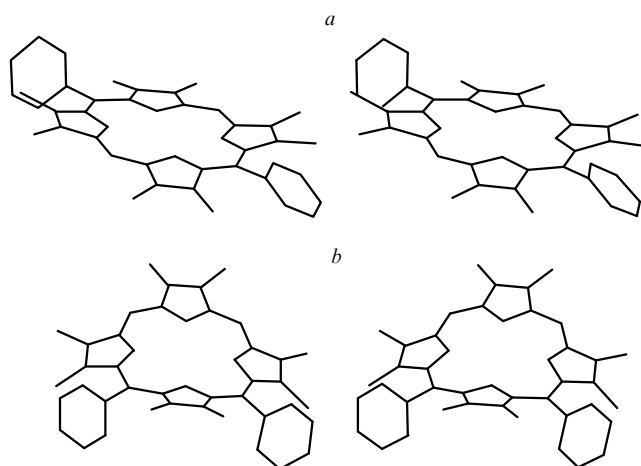


Рис. 12. Стереонизображения оптимизированных методом молекулярной механики структур дифенильных производных октаметилпорфина **15** (a) и **16** (b).⁵⁵

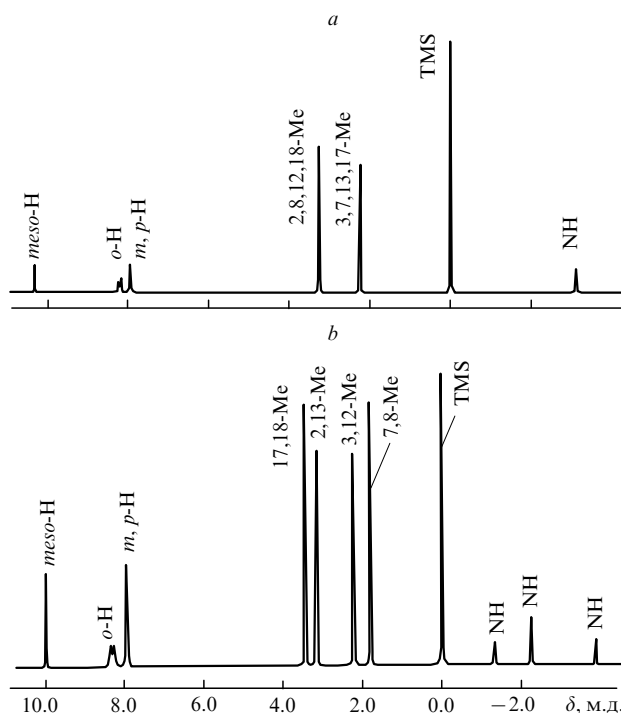


Рис. 13. Спектры ЯМР ^1H 5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (a) и 5,10-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (b) в CDCl_3 с добавлением 0.5% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.⁵⁵ TMS — тетраметилсилан.

синглетным сигналом при δ 9.99 м.д. и по сравнению с симметричным изомером **15** смещены в область сильного поля. В то же время можно отметить сдвиг в слабое поле сигналов протонов NH-групп в спектре порфирина **16** по сравнению с положением соответствующего сигнала в спектре соединения **15**. Спектр ЯМР ^1H нейтральной формы производного **16**, зарегистрированный в дейтерохлороформе при комнатной температуре, отличается от спектра протонированного порфирина тем, что в нем не наблюдаются сигналы протонов NH-групп. Вероятно, эти пики могут быть обнаружены при пониженной температуре. В остальных спектрах протонированного и непротонированного порфиринов аналогичны.

В спектре ЯМР ^1H нейтральной формы порфирина **17**, как и в случае соединения **16**, сигналы протонов NH-групп отсутствуют, а при протонировании порфирина они проявляются при δ –2.47 и –1.26 м.д. (см. табл. 6, рис. 14). В области положительных значений химических сдвигов спектры нейтральной и протонированной форм, по существу, одинаковы. При протонировании сигналы протонов метильных групп смещаются на 0.04–0.13 м.д., а *мезо*-протонов — на 0.2 м.д. в слабое поле.

Пространственное отталкивание фенильных и метильных заместителей в порфирине **4** имеет следствием образование седлообразной конформации макроцикла. В спектре ЯМР ^1H это проявляется смещением в слабое поле сигналов протонов NH-групп, которые наблюдаются в виде синглета при δ –1.14 м.д. Наряду с этим в спектре порфирина **4** присутствует синглет протонов метильных групп при δ 1.84 м.д. и два мультиплетных сигнала, соответствующих *орто*- (δ 8.35 м.д.), *мета*- и *пара*-протонам (δ 7.93 м.д.).

Анализ данных табл. 6 показывает, что по мере увеличения числа фенильных заместителей в *мезо*-положениях октаметилпорфина сигналы протонов NH-групп последовательно смещаются в область слабого поля. Столь же закономерно сигналы *мезо*-протонов сдвигаются в обратном направлении. Это свидетельствует об уменьшении силы

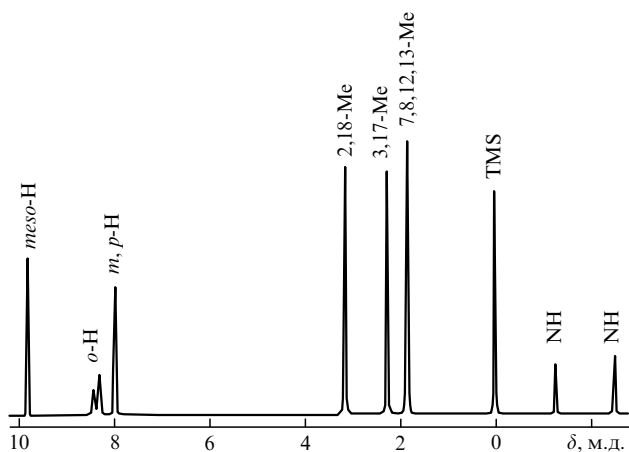


Рис. 14. Спектр ЯМР ^1H 5,10,15-трифенил-β-октаметилпорфина в CDCl_3 с добавлением 0.5% $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.⁵⁵

кольцевого тока и усилении деформации порфиринового макроцикла в ряду замещенных октаметилпорфина: незамещенный < 5-фенил- < 5,15-дифенил- < 5,10-дифенил- < 5,10,15-трифенил- < тетрафенилоктаметилпорфин.

В работе⁵⁶ исследована серия мезо-фенильных производных октаэтилпорфина: 5-фенил- (18), 5,15-дифенил- (19), 5,10-дифенил- (20), 5,10,15-трифенил- (21) и 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфин (3). Структуры этих порфиринов рассчитаны полуэмпирическим квантово-химическим методом PM3.

Результаты оптимизации структуры монофенильного производного октаэтилпорфина (18) методами молекулярной механики (силовое поле MM+) и PM3 (рис. 15) качественно одинаковы, хотя метод MM предсказывает несколько более сильное искажение плоскостной структуры макроцикла. Принципиально важно, что введение даже одного арильного заместителя в мезо-положение β-октаалкилпорфина влечет за собой деформацию его плоскостного строения. Результаты расчета структуры мезо-фенильных производных октаэтилпорфина показаны на рис. 16. Спектры ЯМР ^1H порфиринов 3, 18–21 суммированы в табл. 7.

Самым простым, как и следовало ожидать, оказался спектр ЯМР ^1H β-октаэтилпорфина (2), в котором наблюдаются четыре сигнала: синглет мезо-протонов (δ 10.10 м.д.), квартет (δ 4.11 м.д.) и триплет (δ 1.92 м.д.) протонов метильных и метиленовых групп, а также синглет (δ –3.75 м.д.) протонов NH-групп.

При введении в мезо-положение макроцикла фенильной группы спектр ЯМР ^1H порфирина 18 усложняется. Появляются дополнительные сигналы протонов фенильного заместителя. Расщепление сигналов этих протонов обусловлено анизотропным влиянием кольцевого тока макроцикла. Напряженность магнитного поля, создаваемого последним,

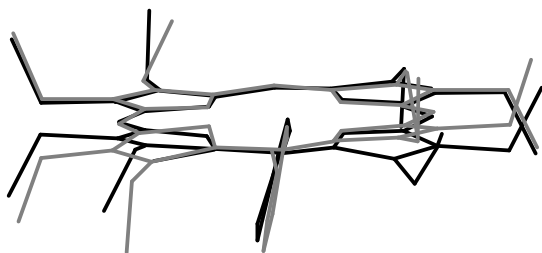


Рис. 15. Структура порфирина 18, оптимизированная методами MM (черный цвет) и PM3 (серый цвет).⁵⁶

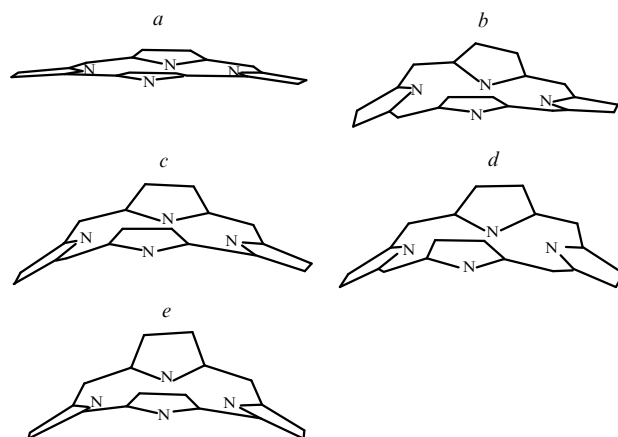


Рис. 16. Структуры тетрапиррольных ядер мезо-фенильных производных 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина: H_2P (19) (a), H_2P (20) (b), H_2P (21) (c), H_2P (3) (d) и додекафенилпорфина H_2P (7) (e) по данным расчета методом PM3.⁵⁶

ослабляет воздействие внешнего магнитного поля на орто-протоны, которые дезэкранируются в большей степени (δ 8.21 м.д.), чем мета- и пара-протоны (δ 7.66 и 7.79 м.д. соответственно). Сигналы этильных групп, расположенных по соседству с бензольным кольцом, образуют самостоятельную группу в результате анизотропного экранирования фенильным заместителем и сдвигаются в сильное поле (δ 2.78 и 1.18 м.д.) по сравнению с удаленными этильными группами (δ 4.12 и 1.89 м.д.). Сигналы протонов в мезо-положениях и NH-группах расщепляются на две составляющие: δ 10.18, 9.93 и –3.02, –3.15 м.д. соответственно. Сближение сигналов периферийных мезо- и внутрициклических протонов NH-групп говорит об уменьшении силы кольцевого тока макроцикла при введении мезо-фенильного заместителя в молекулу октаэтилпорфина.

Дифенильные производные β-октаэтилпорфина имеют заметно искаженный макроцикл, причем несимметричный изомер 20 деформирован значительно сильнее своего 5,15-замещенного аналога 19 (см. рис. 16). В спектрах ЯМР ^1H этих соединений наблюдается смещение в слабое поле сигналов протонов внутренних NH-групп, которые проявляются

Таблица 7. Спектры ЯМР ^1H октаэтилпорфина, его мезо-фенилзамещенных производных и додекафенилпорфина в CDCl_3 , внутренний стандарт — гексаметилдисилан.⁵⁶

Пор- фи- рин	δ , м.д.	Ph		Et	NH
		o-H	m, p-H		
2	10.10, с	—	—	4.11, кв; 1.92, т	–3.75, с
18	10.18, с; 9.93, с	8.21, д	7.79, д; 7.66, т	4.12, кв; 1.89, т; 2.78, кв; 1.18, т	–3.02, с; –3.15, с
19	10.23, с	8.21, д	7.78, д; 7.67, т	4.09, кв; 1.89, т; 2.79, кв; 1.18, т	–2.08, с
20	9.63, с	8.30, д	7.75, д; 7.67, т	3.92, кв; 1.80, т; 3.80, кв; 1.57, т; 2.65, кв; 0.63, т; 2.25, кв; 0.44, т	–2.72, уш. с.
21	9.45, с	8.32, м	7.71, м	3.75, кв; 1.56, т; 2.70, кв; 0.72, т; 2.25, м; 0.46, т; 0.37, т	–2.09, с
3	—	8.36, м	7.71, м	2.52, уш. с.; 0.47, уш. с.	—
7	—	8.02, м; 7.06, м	6.69, м	—	–0.85, с

при $\delta = -2.08$ м.д. у симметричного изомера **19** и при $\delta = -2.72$ м.д. у его 5,10-замещенного аналога **20**. Следует отметить, что сигнал протонов NH-групп в спектре порфирина **20** сильно уширен.

Сигналы *мезо*-протонов порфирина **19** проявляются при $\delta = 10.23$ м.д. и незначительно смещены в область слабого поля по сравнению с соответствующими сигналами в спектре соединения **18**. В то же время сигналы *мезо*-протонов в спектре порфирина **20** заметно сдвинуты в сильное поле ($\delta = 9.63$ м.д.).

Сигналы *мета*- и *пара*-протонов *мезо*-фенильных групп в спектрах производных **19** и **20** практически не меняют своего положения по сравнению с аналогичными сигналами в спектре порфирина **18**. Заметный сдвиг претерпевает только сигнал *орто*-протонов фенильных групп несимметричного изомера **20**, что, по-видимому, связано со стерическим фактором. Фенильные кольца более искаженного порфирина **20** уже не могут располагаться перпендикулярно плоскости макроцикла и повернуты относительно остова молекулы. В результате расположенные близко к макроциклу *орто*-протоны фенильных заместителей попадают в область более сильного дезэкранирующего действия кольцевого тока порфирина, и их сигнал смещается в область слабого поля ($\delta = 8.30$ м.д.).

В спектре ЯМР ^1H трифенильного производного октаэтилпорфина **21** прослеживается аналогичная тенденция к сближению сигналов протонов внутренних NH-групп и внешних протонов в *мезо*-положениях, обусловленная возрастанием степени деформации макроцикла при увеличении числа периферийных заместителей.

Самым искаженным по данным квантово-химических расчетов и спектроскопии ЯМР ^1H оказался додекафенилпорфин (**7**). Протоны NH-групп в спектре этого соединения имеют самый большой сдвиг в слабое поле и регистрируются при $\delta = -0.85$ м.д. Протоны в *мета*- и *пара*-положениях *мезо*- и β -фенильных заместителей не разрешаются и проявляются в виде мультиплета при $\delta = 6.69$ м.д. Сигналы *орто*-протонов фенильных групп, находящихся в β -положениях, наблюдаются при $\delta = 7.06$ м.д., а в *мезо*-положениях — при $\delta = 8.02$ м.д.

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР ^1H позволяют сделать вывод, что замещение *мезо*-положений β -октаэтилпорфина фенильными группами вызывает деформацию ароматического тетрапиррольного ядра, которая возрастает в ряду **2** < **18** < **19** < **20** < **21** < **3** < **7**.

Автором работы³¹ синтезированы порфирины, содержащие от 8 до 12 фенильных заместителей, и исследованы их спектры ЯМР ^1H . Данные табл. 8 показывают, что по мере увеличения числа периферийных заместителей сила кольцевого тока макроцикла уменьшается. Из двух декафенильных производных порфина несимметричный *цис*-изомер деформирован сильнее, чем 5,15-замещенный *транс*-аналог.

Динамику конформационных изменений пространственно искаженных порфиринов в растворе исследовали с помощью температурной зависимости спектров ЯМР ^1H .^{24, 25, 27, 57, 58} Додекафенилпорфин (**7**) при 298 К имеет три сигнала в области слабого поля, отвечающих протонам фенильных групп (рис. 17). Расщепление двух

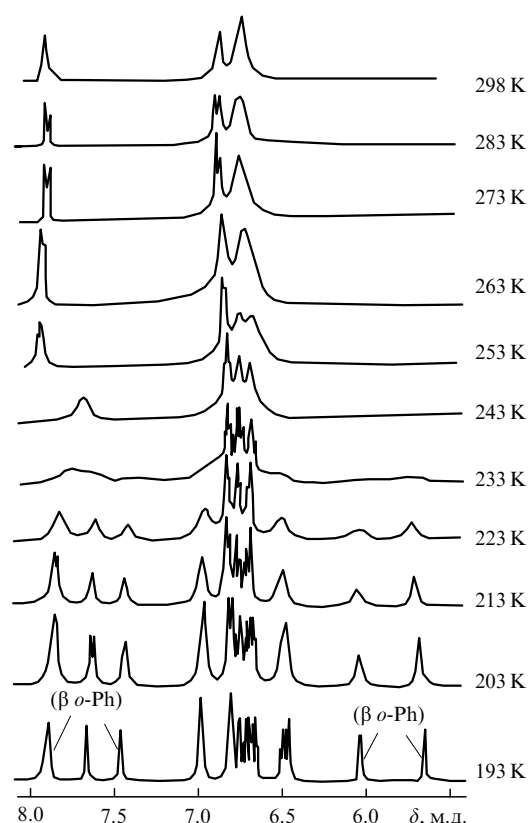


Рис. 17. Температурная зависимость спектра ЯМР ^1H додекафенилпорфина в CD_2Cl_2 .²⁵

мультиплетных сигналов, находящихся при $\delta = 6.5 - 7$ м.д., на два триплета начинается при температуре ниже 253 К, а ниже 243 К расщепляется дублет при $\delta \sim 7.6$ м.д., принадлежащий *орто*-протонам *мезо*-фенильных колец. При температуре 193 К спектр состоит из шести дублетов и девяти триплетов с интегральной интенсивностью в один протон для каждого сигнала. Похожие температурные изменения спектра ЯМР ^1H наблюдаются в случае дикатиона H_4P (**7**)²⁺. Необычно широкий диапазон химических сдвигов сигналов *орто*-протонов β -фенильных колец додекафенилпорфина и его протонированной формы при низких температурах авторы работы²⁵ связывают с различным положением этих протонов по отношению к макроциклическому ядру и, соответственно, разным влиянием на них кольцевого тока. *орто*-Протоны β -фенильных групп, которые больше отклонены от средней плоскости порфиринового остова, менее экранированы по сравнению с протонами ароматических колец, имеющих меньшую степень отклонения.

Исследование температурной зависимости спектра ЯМР ^1H порфирина **7** показало, что его молекулы участвуют в двух динамических процессах. Первый представляет собой NH-таутомерию.⁵⁸ Величина энергии Гиббса активации $\Delta G^\ddagger$, рассчитанная для этого процесса, составляет $54 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.²⁵), что сравнимо со значениями, измеренными для плоских тетраарилпорфиринов.⁴⁹ Второй динамический процесс, который присущ искаженным порфиринам,^{19, 29} отнесен к инверсии макроцикла. Величина $\Delta G^\ddagger$ этого процесса для порфирина **7** составляет $\sim 46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.²⁵). Для дикатиона H_4P (**7**)²⁺ наблюдается только один динамический процесс — инверсия макроцикла — с $\Delta G^\ddagger = 45.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Следует, однако, заметить, что в случае никелевого комплекса додекафенилпорфина не наблюдается никаких динамических процессов ($\Delta G^\ddagger < 30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), хотя молекула так же сильно искажена. Вероятно, барьер инверсии макроцикла у комплекса

Таблица 8. Спектры ЯМР ^1H фенилзамещенных порфиринов в CDCl_3 , внутренний стандарт — ТМС.³¹

Порфирин	δ , м.д.	
	NH	<i>meso</i> -H
β -Октакис(4-изопропилфенил)порфин	-3.03	10.32
<i>транс</i> -Декафенилпорфин	-2.06	10.15
<i>цис</i> -Декафенилпорфин	-2.0	9.92
Ундекафенилпорфин	-1.10	9.63
Додекафенилпорфин	-0.90	—

NiP (7) слишком низок, чтобы его можно было зафиксировать. Это предположение согласуется с данными, полученными для никелевых комплексов октаметил-, октаэтил- и октапропилтетрафенилпорфина, у которых барьер инверсии макроцикла значительно меньше, чем у соответствующих свободных оснований и их дикатионов.²⁴

Деформация порфиринового ядра проявляется также в спектрах комбинационного рассеяния (КР).^{59–61} Для комплексов порфиринов наиболее интересным и информативным оказался диапазон частот 1300–1700 см⁻¹, где присутствует группа чувствительных к структуре «маркерных» линий (ν_2 – ν_4), отвечающих растяжению связей C α –N (ν_2), C α –C $_{ms}$ (ν_3) и C β –C β (ν_4).⁶¹ Авторы работы⁶⁰, исследуя серию искаженных никелевых комплексов октаалкилтетрафенилпорфинов и плоских комплексов октаалкилпорфинов, установили, что в первом случае с увеличением размеров координационной полости частоты «маркерных» линий в спектрах КР растут. Для комплексов октаалкилпорфинов, напротив, с увеличением координационной полости чувствительные к структуре линии ν_2 , ν_3 и ν_4 смещаются в область низких частот. На основании полученных данных линии ν_2 – ν_4 были названы «маркерными линиями размера координационного центра». В работе¹⁶ исследованы спектры КР серии искаженных комплексов порфирина 3 с Ni, Co, Cu, Zn. Корреляция между размером центральной полости и частотой линий ν_2 – ν_4 оказалась обратной зависимости, установленной для серии никелевых комплексов β -октаалкил-*мезо*-тетрафенилпорфинов в работе⁶⁰. Изменение размера координационной полости определяется как отклонением порфиринового ядра от планарности за счет введения периферийных заместителей, так и размером катиона металла, но вклад каждого из этих факторов оказывается различным.

Исследования показали,¹⁶ что размер центральной полости не является определяющим фактором в положении «маркерных» линий. Другим параметром, влияющим на частоту «маркерных» линий, является угол C α –N–C α . Оказалось, что линии ν_2 , ν_3 и ν_4 всегда смещаются в область более низких частот при увеличении угла C α –N–C α . Очевидно, существует тесная взаимосвязь между величиной этого угла и частотами колебаний связей, которые вносят вклад в «маркерные» линии.

Как видно из табл. 9, в растворе и в кристаллической форме частоты «маркерных» линий отличаются незначительно, что говорит о близости конформаций макроцикла в растворе и в кристалле.

Деформация тетрапиррольного ядра характерным образом проявляется в электронных спектрах поглощения (ЭСП). В качестве примера на рис. 18 показаны ЭСП *мезо*-фенильных производных октаметилпорфина в уксусной кислоте.⁵⁵ По мере роста степени деформации макроцикла все полосы поглощения порфиринов смещаются bathochromно. Спектральные изменения настолько характеристичны, что смещение всех полос в ЭСП какого-либо порфирина в красную область спектра с высокой долей уверенности можно объяснить деформацией его тетрапиррольного макроцикла.⁸

В табл. 10 суммированы данные ЭСП октаэтилпорфина, его *мезо*-фенильных производных и додекафенилпорфина.

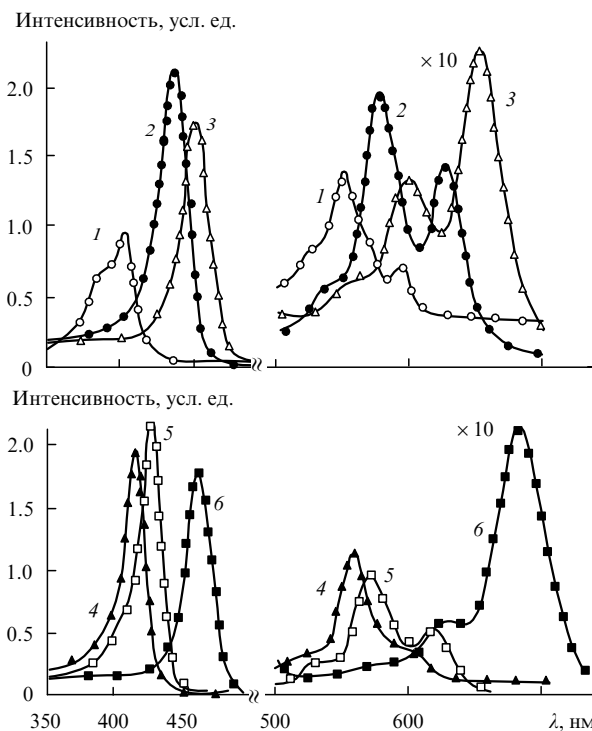


Рис. 18. Электронные спектры поглощения β -октаметилпорфина (1) и его *мезо*-фенильных производных: 5,10-дифенил- (2), 5,10,15-трифенил- (3), 5-фенил- (4), 5,15-дифенил- (5) и 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (6) в уксусной кислоте.⁵⁵ Интенсивность полос в видимой части спектра увеличена в 10 раз.

Видно, что вне зависимости от природы растворителя с возрастанием степени внеплоскостных искажений макроцикла максимумы полос поглощения порфиринов закономерно смещаются в красную область спектра. Причина этих спектральных изменений состоит в том, что деформация макроцикла вызывает понижение его ароматичности.

В работах^{62,63} с помощью теории плотности функционала методом конфигурационных взаимодействий отдельных возбужденных состояний (DFT/SCI) оптимизированы рифленая и седлообразная конформации цинковых комплексов незамещенного порфина (22) и *мезо*-тетракис(трифторметил)порфина (23). Модельное искажение макроцикла цинкового комплекса порфина было сделано для того, чтобы подтвердить наличие bathochromного смещения полос в спектрах поглощения в отсутствие электронного влияния заместителей. Для получения рифленой конформации ZnP (22) за основу был взят искаженный остов ZnP (23), где все *мезо*-CF₃-группы были заменены на атомы водорода. Аналогично была получена седлообразная конформация ZnP (22) на основе β -октаметил-*мезо*-тетрафенилпорфина.

Представленные в табл. 11, 12 результаты расчетов, проведенных методом DFT/SCI, хорошо описывают возбужденные состояния порфиринов различных типов.^{62,64,65} Из данных табл. 12 видно, что Q-полосы неплоских конформа-

Таблица 9. Частоты «маркерных» колебаний для комплексов β -октаэтил-*мезо*-тетрафенилпорфина (3) в CS₂ и в кристаллическом состоянии.¹⁶

Комплекс	ν_4 , см ⁻¹		ν_3 , см ⁻¹		ν_2 , см ⁻¹		ν_{ϕ} , см ⁻¹	
	для раствора в CS ₂	для кристалла	для раствора в CS ₂	для кристалла	для раствора в CS ₂	для кристалла	для раствора в CS ₂	для кристалла
NiP (3)	1360	1360	1504	1506	1563	1565	1598	1599
CoP (3)	1354	1356	1500	1506	1560	1558	1597	1599
CuP (3)	1354	1356	1503	1503	1556	1557	1596	1598
ZnP (3) · MeOH	1348	—	1495	—	1548	—	1594	—

Таблица 10. Электронные спектры поглощения октаэтилпорфина, его мезо-фенилзамещенных производных и додекафенилпорфина.⁵⁶

Порфирин	Растворитель	Максимумы полос поглощения $\lambda_{\max}$, нм (lg ϵ)				
		I	II	III	IV	Cope
2	CHCl ₃	620 (3.74)	568 (3.86)	535 (4.04)	499 (4.15)	400 (5.25)
	Пиридин	620	567	531	497	389
	AcOH	592		551		400
18	CHCl ₃	624 (3.54)	573 (3.90)	538 (3.97)	505 (4.24)	405 (5.31)
	Пиридин	626 пл	572	535	502	405
	AcOH			560		413
19	CHCl ₃	627 (3.30)	575 (3.87)	542 (3.76)	508 (4.25)	410 (5.35)
	Пиридин	627	575	538	506	409
	AcOH	621		574		430
20	CHCl ₃	пл	578 (3.89)	пл	510 (4.25)	413 (5.39)
	Пиридин	пл	593	пл	518	420
	AcOH	633		583		437
21	CHCl ₃	667 (3.79)	608 (3.91)	пл	534 (4.14)	438 (5.28)
	Пиридин	679	613	570	533	432
	AcOH	661		608		456
3	CHCl ₃ + 0.5% NEt ₃	696 (3.75)	598 (3.82)	пл	551 (4.14)	452 (5.34)
	Пиридин	698	592	пл	548	456
	AcOH	688		633		467
7	CHCl ₃	717 (4.02)	—	612 (4.13)	561 (4.17)	465 (5.34)
	Пиридин	742	—	636	569	491
	AcOH	722		—		492

Таблица 11. Энергии высших заполненных и низших вакантных молекулярных орбиталей металлокомплексов порфиринов.⁶⁴

Комплекс (симметрия)	Энергия орбиталей, эВ					
	HВМО + 2	HВМО + 1	HВМО	ВЗМО	ВЗМО – 1	ВЗМО – 2
ZnP (22) (<i>D_{4h}</i>)	–0.73 (<i>a_{1u}</i>)	–2.31 (<i>e_g</i>)	–2.31 (<i>e_g</i>)	–5.33 (<i>a_{2u}</i>)	–5.39 (<i>a_{1u}</i>)	–6.59 (<i>a_{1g}</i>)
ZnP (22) (рифленая <i>D_{2h}</i>)	–0.81 (<i>a₁</i>)	–2.33 (<i>e</i>)	–2.33 (<i>e</i>)	–5.30 (<i>b₂</i>)	–5.34 (<i>b₁</i>)	–6.51 (<i>nb₁</i>) ^a
ZnP (23) (рифленая <i>D_{2h}</i>)	–1.93 (<i>a₁</i>)	–3.45 (<i>e</i>)	–3.45 (<i>e</i>)	–6.23 (<i>b₁</i>)	–6.52 (<i>b₂</i>)	–7.47 (<i>nb₁</i>) ^a
ZnP (22) (седлообразная <i>D_{2h}</i>)	–0.85 (<i>a₁</i>)	–2.35 (<i>e</i>)	–2.35 (<i>e</i>)	–5.26 (<i>b₂</i>)	–5.34 (<i>b₁</i>)	–6.68 (<i>nb₂</i>) ^a
ZnP (23) (седлообразная <i>C_{2v}</i>)	–1.86 (<i>a₁</i>)	–3.31 (<i>b₂</i>)	–3.43 (<i>b₁</i>)	–6.22 (<i>a₂</i>)	–6.53 (<i>a₁</i>)	–7.48 (<i>na₁</i>) ^a

^a *n* — вторая высшая заполненная молекулярная орбиталь данной симметрии.**Таблица 12.** Симметрия переходов (*S*), их энергия (ΔE) и сила осцилляторов (*f*) модельных металлопорфиринов.^{62, 65}

Комплекс, конформация	Полосы поглощения	<i>S</i>	ΔE , эВ (λ , нм)	<i>f</i>	Главные вклады			
ZnP (22)	<i>Q</i>	<i>E_u</i>	2.22 (558)	0.002	50% (<i>a_{2u}</i> – <i>e_g</i>)	49% (<i>a_{1u}</i> – <i>e_g</i>)		
	<i>B</i>	<i>E_u</i>	3.92 (316)	1.729	38% (<i>a_{2u}</i> – <i>e_g</i>)	42% (<i>a_{1u}</i> – <i>e_g</i>)		
ZnP (22), рифленая	<i>Q</i>	<i>E</i>	2.16 (575)	0.003	49% (<i>b₂</i> – <i>e</i>)	50% (<i>b₁</i> – <i>e</i>)		
	<i>B</i>	<i>E</i>	3.82 (325)	0.821	20% (<i>b₂</i> – <i>e</i>)	21% (<i>b₁</i> – <i>e</i>)	51% (<i>nb₁</i> – <i>e</i>) ^a	
ZnP (23), рифленая	<i>Q</i>	<i>E</i>	2.13 (582)	0.012	44% (<i>b₂</i> – <i>e</i>)	54% (<i>b₁</i> – <i>e</i>)		
	<i>B</i>	<i>E</i>	3.72 (333)	0.223	6% (<i>b₂</i> – <i>e</i>)	5% (<i>b₁</i> – <i>e</i>)	85% (<i>nb₁</i> – <i>e</i>) ^a	
ZnP (22), седлообразная	<i>Q</i>	<i>E</i>	2.12 (585)	0.002	50% (<i>b₁</i> – <i>e</i>)	49% (<i>b₂</i> – <i>e</i>)		
	<i>B</i>	<i>E</i>	3.74 (332)	1.403	51% (<i>b₁</i> – <i>e</i>)	48% (<i>b₂</i> – <i>e</i>)		
ZnP (23), седлообразная	<i>Q_x</i>	<i>B₂</i>	2.14 (578)	0.013	44% (<i>a₁</i> – <i>b₂</i>)	55% (<i>a₂</i> – <i>b₁</i>)		
	<i>Q_y</i>	<i>B₁</i>	2.15 (576)	0.012	54% (<i>a₂</i> – <i>b₂</i>)	44% (<i>a₁</i> – <i>b₁</i>)		
	<i>B_y</i>	<i>B₁</i>	3.78 (328)	1.164	27% (<i>a₂</i> – <i>b₂</i>)	29% (<i>a₁</i> – <i>b₁</i>)	16% (<i>na₁</i> – <i>b₁</i>) ^a	14% (<i>2na₁</i> – <i>b₁</i>) ^a
	<i>B_x</i>	<i>B₂</i>	3.79 (327)	1.370	31% (<i>a₁</i> – <i>b₂</i>)	35% (<i>a₂</i> – <i>b₁</i>)	14% (<i>na₁</i> – <i>b₂</i>) ^a	10% (<i>2na₁</i> – <i>b₂</i>) ^a

^a *n* и *2n* — вторая и третья высшие заполненные молекулярные орбитали данной симметрии.

ций ZnP (23) (рифленной при 582 и седлообразной при 576 нм) батохромно смещены относительно *Q*-полосы плоской конформации ZnP (22) (на 24 и 18 нм соответственно), что согласуется с экспериментальными значениями.^{66, 67} Расчет искусственно искаженных конформаций ZnP (22) также предсказывает длинноволновый сдвиг полос в ЭСП при деформировании макроцикла порфина: на 17 нм для рифленной и на 27 нм для седлообразной структуры. *B*-Полосы всех иска-

женных порфиринов также смещены в красную область спектра, что является очевидным следствием дестабилизации их верхних заполненных орбиталей.

Полуэмпирические квантово-химические расчеты седлообразной, рифленной и куполообразной конформаций магниевого комплекса порфина⁶⁸ привели к аналогичному результату: с увеличением степени искажения плоской струк-

Таблица 13. Окислительно-восстановительные потенциалы цинковых комплексов порфиринов (в В).^{69,70}

Комплекс	$E_{2+/0}^{\circ}$	$E_{2+/1+}^{\circ}$	$E_{1+/0}^{\circ}$	$E_{0/1-}^{\circ}$	$E_{1-/2-}^{\circ}$
ZnP (1)	—	1.16	0.80	−1.33	−1.66
ZnP (24)	—	1.58	1.37	−0.95	−1.37
ZnP (25)	1.55	1.53	1.57	−0.48	−0.76
ZnP (26)	1.60	1.57	1.63	−0.47	−0.75
ZnP (27)	0.98	0.99	0.97	−1.14	−1.52

Примечание. Для измерения потенциалов использовали хлорсеребряный электрод сравнения в 1.0 М KCl; $E_{1+/0} = 0.48$ В; 0.1 М $[NBu_4]^+ [PF_6]^- / CH_2Cl_2$.

туры ядра порфирина все полосы поглощения смещаются bathохромно из-за опережающей дестабилизации ВЗМО.

Спектроэлектрохимические^{69,70} и электрохимические измерения^{70–75} экспериментально подтверждают, что при деформации макроцикла ВЗМО дестабилизируются сильнее, чем НВМО. В табл. 13 представлены окислительно-восстановительные потенциалы цинковых комплексов тетраakis-(пентафторфенил)порфина (24), его октабром- (25), октахлор- (26) и октаметильного (27) производных. Видно, что по сравнению с плоским комплексом ZnP (24) его октахлорированное и -бромированное производные легче восстанавливаются (на 0.48 и 0.47 В соответственно) и труднее окисляются (на 0.26 и 0.20 В соответственно). Следовательно, энергетический зазор между связывающими и разрыхляющими орбиталями при деформации порфиринового макроцикла уменьшается. При анализе данных табл. 13 необходимо учитывать, что пентафторфенильные заместители и атомы галогенов обладают электроноакцепторным характером по сравнению с фенильными группами, что вносит определенный вклад в стабилизацию ВЗМО и НВМО комплексов ZnP (25) и ZnP (26) по сравнению с ZnP (24).

Синтезированы⁷⁵ цинковые комплексы 2,3,12,13-тетразамещенных 5,10,15,20-тетрафенилпорфинов, содержащих трифторметильные (28), метильные (29) заместители и атомы брома (30). Установлена структура комплексов в составе кристаллосольватов $ZnP(28) \cdot (EtOH)_3$, $ZnP(29) \cdot (THF)_{1.6} \cdot (CHCl_3)_{0.4}$ и $ZnP(30) \cdot MeOH \cdot DMF$. Макроциклы имеют седлообразную, слегка рифленую конформацию, причем наиболее искажена структура порфирина, содержащего трифторметильные группы (рис. 19). Авторы полагают, что причиной деформации является не стерическое отталкивание периферийных заместителей, а квадратно-пирамидальная координация катиона цинка. Эти структурные данные полезно сопоставить со спектральными и электрохимическими характеристиками.

В электронном спектре комплекса ZnP (28) все полосы поглощения смещены bathохромно по сравнению с соответствующими полосами в спектрах соединений ZnP (29) и ZnP (30) (рис. 20). Исследование окислительно-восстановительных свойств цинковых комплексов порфиринов 28–30 методом циклической вольтамперометрии показало, что с увеличением электроноакцепторных свойств заместителей потенциалы и окисления, и восстановления возрастают, причем первые почти линейно, а вторые — S-образно (рис. 21). По мере усиления электроноакцепторных свойств заместителей разница между значениями потенциалов окисления и восстановления уменьшается, т.е. ВЗМО дестабилизируются гораздо сильнее, чем НВМО. Если для ZnP (1) разница между энергиями этих орбиталей составляет 2.2 В, то у трифторметильного производного — только 1.5 В. Таким образом, наряду с фактором пространственного искажения центрального ядра на энергетику МО порфиринов и их

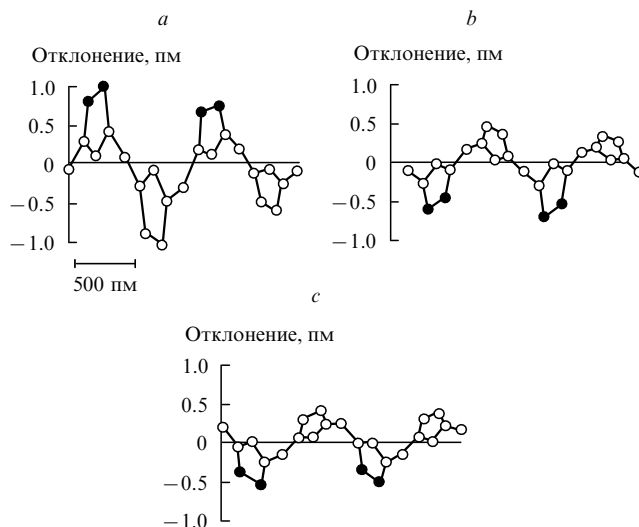


Рис. 19. Отклонения атомов макроцикла в молекулах цинковых комплексов порфиринов 28 (a), 29 (b) и 30 (c) от средней плоскости, проведенной через четыре атома азота.⁷⁵ Черным цветом обозначены положения заместителей.

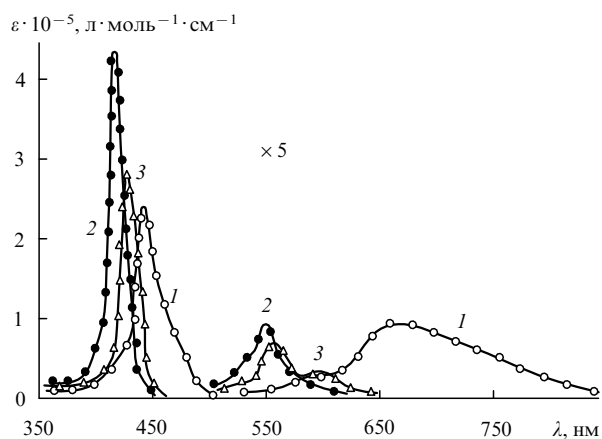


Рис. 20. Электронные спектры поглощения цинковых комплексов 2,3,12,13-тетразамещенных производных тетрафенилпорфина ZnP (28) (1), ZnP (29) (2) и ZnP (30) (3) в $C_2H_4Cl_2$. Интенсивность полос в видимой части спектра увеличена в 5 раз.⁷⁵

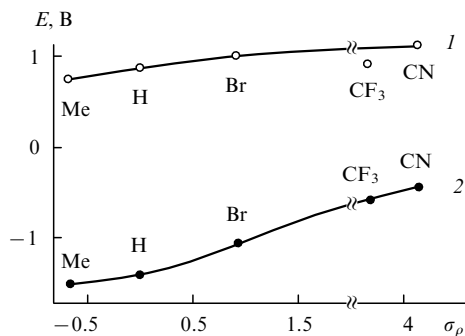
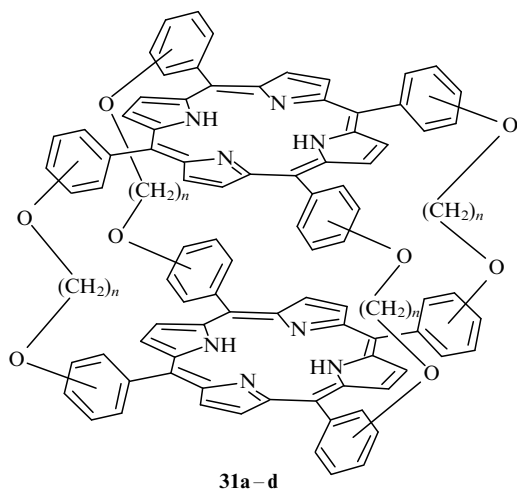


Рис. 21. Зависимости первых потенциалов окисления (1) и восстановления (2) цинковых комплексов тетразамещенных производных тетрафенилпорфина, измеренных в $C_2H_4Cl_2$ (электрод сравнения — насыщенный каломельный), от констант Гаммета σ_p заместителей.⁷⁵

окислительно-восстановительные свойства существенно влияет электронная природа заместителей.

IV. Координационные свойства

Влияние искажения плоской структуры макроцикла на координационные свойства порфиринов было обнаружено на примере N-замещенных производных.⁷⁶ Однако разграничить роль изменения структуры координационного центра за счет замещения и собственно эффект деформации макроцикла в этом случае не представляется возможным. В «чистом» виде влияние деформации на координационные свойства проявилось при исследовании димерных производных тетрафенилпорфина **31a–d**, у которых мономерные фрагменты связаны через бензольные ядра четырьмя мостиками типа $O(CH_2)_nO$, где $n = 2–4$.^{77–83}

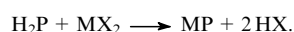


31a–d
m-мостик, $n = 4$ (**a**), *m*-мостик, $n = 3$ (**b**), *m*-мостик, $n = 2$ (**c**),
o-мостик, $n = 3$ (**d**).

Мостиковые группы циклофанового димера **31a** по стереическим причинам не могут иметь *транс*-конфигурацию всех связей C–C. Изменение трансoidной конфигурации

одной из них на скошенную требует затраты энергии менее $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Совокупного изменения конфигурации одной связи в каждом из четырех мостиков оказалось при этом достаточно для нарушения плоскостного строения тетрапиррольных ядер димера **31a**.⁷⁷ Исследование кинетики реакций образования и диссоциации комплексных соединений димеров **31a–d** с мостиковыми группами различной длины показало,^{78–83} что за счет пространственных искажений макроциклов реакционная способность порфиринов может увеличиваться в десятки тысяч раз. Неудивительно, что основность пространственно искаженных порфиринов значительно выше, чем их плоских аналогов,^{84–89} поскольку кислотно-основные и координационные свойства порфиринов тесно связаны.⁹⁰ В переходном состоянии реагирующей системы сольватокompлекс металла–порфирин растяжение и поляризация связей N–H вносят существенный вклад в энергетику процесса комплексообразования. Вместе с тем в переходном состоянии имеет место достаточно сильное взаимодействие катиона металла с третичными атомами азота порфирина. Это взаимодействие снижает энергетический уровень переходного состояния и энергию активации реакции. Поэтому увеличение электронной плотности на атомах азота наряду с облегчением доступа к ним из-за деформации макроцикла резко увеличивает скорость образования металлопорфиринов. Это подтверждено данными по кинетике координации октаметилпорфина, октаэтилпорфина и их фенильных производных ионами меди и цинка в пиридине и ДМФА (табл. 14, 15).

Уравнение реакции комплексообразования можно записать в виде



Кинетический порядок реакции по порфируну для всех упомянутых в данном обзоре порфиринов равен единице. Для солей металлов ситуация несколько сложнее: кинетический порядок реакции в данном случае зависит от степени ионизации сольватокompлекса соли в растворе.⁹¹

Данные табл. 14 и 15 показывают, что в пиридине и ДМФА скорость реакции комплексообразования фенильных производных октаметил-, и октаэтилпорфина возрастает по мере увеличения числа периферийных заместителей, причем

Таблица 14. Скорость (k), энергия активации (E) и изменение энтропии активации ($\Delta S^\ddagger$) реакции координации октаметилпорфина (**13**) и его фенильных производных ионами меди и цинка в пиридине.⁵⁵

Порфирин	Ацетат меди			Ацетат цинка		
	$k_{1.4}^{298} \cdot 10^4$, $\text{л}^{0.4} \cdot \text{моль}^{-0.4} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$	$k_{1.4}^{328} \cdot 10^4$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$
13	0.01	153.9 ± 0.7	148 ± 2	20.2 ± 0.4	102.8 ± 1.0	9 ± 3
14	0.31	93.4 ± 0.3	-25 ± 1	31.7 ± 0.8	70.6 ± 0.7	-86 ± 2
15	5.46	85.1 ± 0.6	-30 ± 2	40.9 ± 0.1	64.2 ± 0.5	-103 ± 2
16	10.1 ± 0.1	85.0 ± 1.1	-25 ± 4	754 ± 1.5	56.6 ± 1.7	-101 ± 5
17	105 ± 2	77.3 ± 0.9	-31 ± 3	2860 ± 3	54.6 ± 0.4	-97 ± 1
4	116 ± 1	67.9 ± 1.4	-70 ± 4	37310 ± 13	47.0 ± 0.9	-118 ± 3

Таблица 15. Кинетические параметры реакции координации октаэтилпорфина (**2**), его фенильных производных и додекафенилпорфина (**7**) ионом меди при обработке ацетатом меди(II) в ДМФА и пиридине.⁵⁶

Порфирин	Пиридин			ДМФА		
	$k_{1.4}^{298} \cdot 10^4$, $\text{л}^{0.4} \cdot \text{моль}^{-0.4} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$	$k_{1.4}^{328} \cdot 10^4$, $\text{л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$
2	Очень медленно			34 ± 2	95 ± 1	19 ± 3
18	0.46 ± 0.02	68 ± 1	-108 ± 3	452 ± 40	88 ± 1	17 ± 3
19	0.29 ± 0.01	103 ± 2	6 ± 5	248 ± 10	57 ± 2	-92 ± 5
20	7.14 ± 0.2	94.2 ± 0.2	3 ± 5	—	—	—
21	38.71 ± 0.6	96 ± 0.8	23.1 ± 4	—	—	—
3	1502 ± 40	61 ± 1	-64 ± 3	5657 ± 200	28 ± 1	-164 ± 3
7	919 ± 20	21 ± 1	-202 ± 3	Очень быстро		

Таблица 16. Кинетические параметры реакции координации октаметилпорфина и его фенильных производных ионами меди и цинка в уксусной кислоте.⁵⁵

Порфирин	Ацетат меди			Ацетат цинка		
	$k_{1.5}^{298} \cdot 10^4$, $\text{л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$	$k_{1.5}^{328} \cdot 10^4$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$
13	3676 ± 4	28.3 ± 1.1	-166 ± 3	280 ± 1	39.2 ± 0.9	-163 ± 3
14	578 ± 1	55.3 ± 0.8	-91 ± 3	102 ± 1	45.7 ± 0.6	-152 ± 2
15	470 ± 1	71.2 ± 1.1	-39 ± 4	71.0 ± 0.1	70.9 ± 0.1	-77.8 ± 0.3
16	8 ± 1	72.4 ± 1.6	-36 ± 5	60.0 ± 0.1	78.8 ± 0.7	55 ± 2
17	5.70 ± 0.02	76.8 ± 0.7	-57 ± 2	Реакция идет очень медленно		
4	0.34 ± 0.01	111.6 ± 0.6	36 ± 2	Реакция не идет		

5,10-дифенильные производные реагируют существенно быстрее, чем их 5,15-замещенные аналоги. При переходе от плоских октаалкилпорфинов к наиболее деформированным тетрафенильным производным скорость реакции увеличивается на три–четыре порядка, энергия активации уменьшается в 2–2.5 раза. Следует отметить, что введение восьми β-алкильных заместителей при переходе от порфина к этиопорфину, так же как четырех мезо-фенильных групп при переходе от порфина к тетрафенилпорфину вызывает увеличение скорости комплексообразования лишь в 7 раз. Иными словами, резкое возрастание скорости комплексообразования при введении мезо-арильных заместителей в структуру β-октаалкилпорфинов не может быть обусловлено только электронными эффектами заместителей и связано прежде всего с изменением геометрии молекул порфиринов. Об этом также свидетельствует изменение более чем на $100 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ энтропии активации реакции комплексообразования в ряду исследованных порфиринов. Отмеченные структурные изменения опосредованно влияют и на электронное строение макроцикла, снижая его ароматичность и повышая электронную плотность на атомах азота координационного центра порфиринов.

Принципиально иной характер изменения реакционной способности фенилзамещенных β-октаалкилпорфинов наблюдается в уксусной кислоте (табл. 16, 17). По мере увеличения числа фенильных заместителей скорость реакции комплексообразования порфиринов уменьшается в $\sim 10^4$ раз. Комплексы додекафенилпорфина в уксусной кислоте вообще не образуются. Энергия активации реакции при переходе от октаалкилпорфинов к их тетрафенильным производным увеличивается вдвое, а изменение энтропии активации превышает $100 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. Это объясняется тем, что с увеличением степени искажения тетрапиррольного макроцикла основность порфиринов возрастает, третичные атомы азота образуют более прочные водородные связи с молекулами уксусной кислоты, блокирующими координационный центр. В итоге додекафенилпорфин в уксусной кислоте образует диационную форму, инертную в реакциях координации ионами переходных металлов.

В работах^{56,92,93} исследована кинетика процессов диссоциации комплексов меди(II), кобальта(II) и марганца(III) с пространственно искаженными порфинами в смесях уксус-

ной и трифторуксусной кислот (табл. 18). Кинетический порядок реакции по металлопорфину и трифторуксусной кислоте равен единице. Это свидетельствует о двухстадийном механизме диссоциации,⁹⁴ в соответствии с которым первая связь М–N металлопорфина разрывается под действием сильной протонодонорной частицы $\text{MeCO}_2\text{H}_2^+$, образующейся в результате протонирования атома кислорода в молекуле уксусной кислоты, а вторую связь разрушает относительно слабая уксусная кислота, которая присутствует в системе в большом избытке. Активационный барьер преодолевается в ходе разрыва второй связи М–N.

Данные табл. 18 показывают, что с увеличением степени деформации ароматического тетрапиррольного ядра порфиринов скорость диссоциации их медных и кобальтовых комплексов увеличивается при одновременном снижении энергии активации. При этом введение двух первых мезо-фенильных заместителей влияет на кинетические параметры реакции несравнимо меньше, чем двух последующих. Комплексы додекафенилпорфина диссоциируют при растворении в уксусной кислоте, не содержащей добавок серной или трифторуксусной кислот. По-видимому, чем сильнее деформирован исходный порфин, тем выше напряжение координационных связей М–N и больше эффективный отрицательный заряд на атомах азота, подвергающихся электрофильной атаке сольватированного протона.

Изменение энтропии активации реакций диссоциации медных и кобальтовых комплексов порфиринов по мере увеличения числа фенильных заместителей закономерно уменьшается, что свидетельствует о росте степени упорядоченности системы металлопорфин–сольватированный протон в переходном состоянии. Энергия и энтропия активации диссоциации комплексов кобальта существенно ниже, чем медных аналогов. Это согласуется со свойствами катионов Cu(II) и Co(II), для первого из которых характерно

Таблица 18. Кинетические параметры реакции диссоциации медных, кобальтовых и марганцевых комплексов октаэтилпорфина и его мезо-фенильных производных в уксусной кислоте с добавлением $0.069 \text{ M CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.^{56,93}

Комп- лекс	$k_{1.5}^{298} \cdot 10^4$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$
CuP (2)	0.668	99.3 ± 0.5	0.5 ± 1.5
CuP (18)	1.24	81.8 ± 0.7	-53 ± 2
CuP (19)	2.27	61.3 ± 0.6	-117 ± 2
CuP (3)	1030	46.3 ± 1	-140 ± 3
CoP (2)	0.787	69.5 ± 0.7	-98 ± 2
CoP (18)	5.43	57.7 ± 1.3	-122 ± 4
CoP (19)	14.5	46.6 ± 0.4	-151 ± 2
CoP (3)	954	15.7 ± 0.7	-220 ± 2
MnP (2)	—	—	—
MnP (18)	0.0249	26.9 ± 0.6	-270 ± 5
MnP (19)	0.480	27.4 ± 0.3	-244 ± 6
MnP (3)	8.01	38.5 ± 0.3	-183 ± 3

Таблица 17. Кинетические параметры реакции координации β-октаэтилпорфина, его мезо-фенильных производных и додекафенилпорфина ионом меди при обработке ацетатом меди(II) в уксусной кислоте.⁹²

Порфи- рин	$k_{1.5}^{298}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$, $\text{Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$
2	1.66 ± 0.03	31.2 ± 0.3	-144 ± 1
18	0.53 ± 0.01	73.0 ± 0.4	-13.3 ± 1.5
19	0.180 ± 0.005	65 ± 2	-49.1 ± 2
3	0.00021 ± 0.00001	44.4 ± 1	-174 ± 2
7	Комплекс не образуется		

Таблица 19. Константы устойчивости аксиальных комплексов порфиринов Zn с пиперидином и 1-метилимидазолом в бензоле при 298 К.⁹⁵

Металло- порфирин	$K \cdot 10^{-2}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	для комплекса с пиперидином	для комплекса с 1-метилимидазолом
ZnP (1)	198 ± 3	223 ± 5
ZnP (2)	125 ± 2	147 ± 6
ZnP (18)	81 ± 2	79 ± 1
ZnP (19)	47 ± 9	53 ± 2
ZnP (20)	48 ± 5	48 ± 7
ZnP (21)	37 ± 9	38 ± 9
ZnP (3)	24 ± 5	25 ± 2

образование плоско-квадратных комплексов, а для второго — октаэдрических. Очевидно, в переходном состоянии катион кобальта, покидающий координационный центр порфирина, более эффективно сольватирован, чем катион меди.

Комплексы порфиринов с Mn(III) более стабильны, чем комплексы с Co(II) и Cu(II), и скорость их диссоциации в сопоставимых условиях на два порядка ниже (см. табл. 18). Однако характер изменения скорости реакции диссоциации в зависимости от степени деформации порфиринового лиганда остается неизменным: при переходе от октаэтилпорфина к его тетрафенильному производному константа скорости диссоциации марганцевых комплексов порфиринов увеличивается на 3 порядка в смеси уксусной и трифторуксусной кислот и в 60 раз в смеси уксусной и серной кислот. Марганцевый комплекс додекафенилпорфина диссоциирует в исследованных средах неизмеримо быстро.

Результаты исследования аксиальной координации пиперидина и 1-метилимидазола цинковыми комплексами пространственно искаженных порфиринов (табл. 19) показывают, что по мере увеличения числа периферийных заместителей устойчивость комплексов закономерно уменьшается.⁹⁵ Это еще раз подтверждает предположение, согласно которому деформация ядра полизамещенных порфиринов влечет за собой понижение степени ароматичности макроцикла и повышение отрицательного заряда на атомах азота, в результате чего уменьшается эффективный положительный заряд на координирующем катионе металла в составе металлопорфиринов.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-96458-р2003 цпр а).

Литература

- M.J.Hamors, T.A.Hamors, J.L.Hoard. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1938 (1964)
- S.J.Silvers, A.Tulinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3331 (1967)
- E.B.Fleisher. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1353 (1963)
- J.L.Hoard. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **206**, 18 (1973)
- J.L.Hoard. In *Porphyrins and Metalloporphyrins*. (Ed. K.M.Smith). Elsevier, Amsterdam, 1975. P. 317
- P.Hambright. *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 247 (1971)
- О.А.Голубчиков, Т.Н.Ломова, Е.М.Кувшинова, С.Г.Коровина, М.Е.Клюева, З.И.Жилина, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **63**, 346 (1989)
- <http://www-chem.ucdavis.edu/groups/smith.html>
- А.С.Семейкин, П.А.Шатунов. В кн. *Успехи химии порфиринов. Т. 3*. (Под ред. О.А.Голубчикова). Изд-во НИИ химии СПбГУ, С.-Петербург, 2001. С. 47
- E.F.Meyer Jr. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 2162 (1972)
- D.L.Cullen, E.F.Meyer Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2095 (1974)
- J.W.Laucher, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5148 (1973)
- A.L.MacLean, G.J.Foran, B.J.Kennedy, P.Turner, T.W.Hambley. *Aust. J. Chem.*, **49**, 1273 (1996)
- T.D.Brennan, W.R.Scheidt, J.A.Shelnutt. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3919 (1988)
- K.M.Barkigia, J.Fajer, M.D.Berber, K.M.Smith. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **51**, 511 (1995)
- L.D.Sparks, C.J.Medforth, M.S.Park, J.R.Chamberlain, M.R.Ondrias, M.O.Senge, K.M.Smith, J.A.Shelnutt. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 581 (1993)
- K.M.Barkigia, M.W.Renner, R.L.Furenliid, C.J.Medforth, K.M.Smith, J.Fajer. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3627 (1993)
- M.W.Renner, K.M.Barkigia, Y.Zhang, C.J.Medforth, K.M.Smith, J.Fajer. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8582 (1994)
- K.M.Barkigia, M.D.Berber, J.Fajer, C.J.Medforth, M.W.Renner, K.M.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8851 (1990)
- M.Gruden, S.Grubišić, A.G.Coustolelos, S.R.Niketić. *J. Mol. Struct.*, **595**, 209 (2001)
- A.Hazell. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40**, 751 (1984)
- R.G.Ball, K.M.Lee, A.G.Marshall, J.Trotter. *Inorg. Chem.*, **19**, 1463 (1980)
- K.Henrick, R.W.Matthews, P.A.Tasker. *Inorg. Chem.*, **16**, 3293 (1977)
- C.J.Medforth, M.D.Berber, K.M.Smith, J.A.Shelnutt. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3719 (1990)
- J.A.Shelnutt, X.-Z.Song, W.Jentzen, J.G.Ma, C.J.Medforth. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 31 (1998)
- C.J.Medforth, C.M.Muzzi, K.M.Smith, R.J.Abraham, J.D.Hobbs, J.A.Shelnutt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1843 (1994)
- C.J.Medforth, J.D.Hobbs, M.R.Rodriguez, R.J.Abraham, K.M.Smith, J.A.Shelnutt. *Inorg. Chem.*, **34**, 1333 (1995)
- C.J.Medforth, C.M.Muzzi, K.M.Shea, K.M.Smith, R.J.Abraham, S.Jia, J.A.Shelnutt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 833 (1997)
- C.J.Medforth, C.M.Muzzi, K.M.Shea, K.M.Smith, R.J.Abraham, S.Jia, J.A.Shelnutt. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 839 (1997)
- J.L.Retsek, C.J.Medforth, D.J.Nurco, S.Gentemann, V.S.Chirvony, K.M.Smith, D.Holten. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6396 (2001)
- П.А.Шатунов. Дис. канд. хим. наук. ИГХТУ, Иваново, 2002
- E.Porhiel, L.Toupet, J.Leroy, A.Bondon. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 8293 (2002)
- L.M.Henling, W.P.Schaefer, J.A.Hodge, M.E.Hughes, H.B.Gray, P.E.Ellis. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **49**, 1743 (1993)
- D.Mandon, P.Ochsenbein, J.Fischer, R.Weiss, K.Jayaraj, R.N.Austin, A.Gold, P.S.White, O.Brigaud, P.Battioni, D.Monsuy. *Inorg. Chem.*, **31**, 2044 (1992)
- M.Nakamura, A.Ikezaki. *Chem. Lett.*, 733 (1995)
- T.G.Traylor, S.Tsuchiya. *Inorg. Chem.*, **26**, 1338 (1987)
- S.Tsuchiya, M.Seno. *Chem. Lett.*, 263 (1989)
- P.Hoffman, G.Labat, A.Robert, B.Meunier. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1991 (1990)
- T.Wijesekera, A.Matsumoto, D.Dolphin, D.Lexa. *Angew. Chem.*, **102**, 1073 (1990)
- J.F.Bartoli, O.Brigaud, P.Battioni, D.Mansuy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 440 (1991)
- A.M.A.Gonsalves, R.A.W.Johnstone, M.M.Pereira, J.Shaw, A.J.F.N.Sobral. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1355 (1991)
- P.Battioni, O.Brigaud, H.Desvaux, D.Mansuy, T.G.Traylor. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2893 (1991)
- Пат. РФ 2139272; *Бюл. изобрет.*, (28) (1999)
- C.J.Medforth, M.O.Senge, K.M.Smith, L.D.Sparks, J.A.Shelnutt. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9859 (1992)
- D.J.Nurco, C.J.Medforth, T.P.Forsyth, M.M.Olmstead, K.M.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10918 (1996)
- K.M.Barkigia, D.J.Nurco, M.W.Renner, D.Melamed, K.M.Smith, J.Fajer. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 322 (1998)
- M.O.Senge, W.W.Kalisch. *Inorg. Chem.*, **36**, 6103 (1997)
- C.J.Medforth, M.O.Senge, T.P.Forsyth, J.D.Hobbs, J.A.Shelnutt, K.M.Smith. *Inorg. Chem.*, **33**, 3865 (1994)
- M.O.Senge, C.J.Medforth, T.P.Forsyth, D.A.Lee, M.M.Olmstead, W.Jentzen, R.K.Randey, J.A.Shelnutt, K.M.Smith. *Inorg. Chem.*, **36**, 1149 (1997)
- J.P.Collman, A.O.Chong, G.B.Jameson, R.T.Oakley, E.Rose, E.R.Schmittou, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 516 (1981)
- K.-L.Lay, J.W.Buchler, J.E.Kenny, W.R.Scheidt. *Inorg. Chim. Acta*, **123**, 91 (1986)

52. T.Nagata, A.Osuka, K.Maruyama, K.Toriumi. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **46**, 1745 (1990)
53. T.Ema, M.O.Senge, N.J.Nelson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1879 (1994)
54. M.O.Senge, T.Ema, K.M.Smith. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 733 (1995)
55. Е.К.Кайряк. Дис. канд. хим. наук. ИГХТУ, Иваново, 2001
56. Д.Л.Кузьмин. Дис. канд. хим. наук. ИГХТУ, Иваново, 2002
57. C.J.Medforth, K.M.Smith. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5583 (1990)
58. R.J.Abraham, G.E.Hawkes, K.M.Smith. *Tetrahedron Lett.*, 1483 (1974)
59. L.D.Sparks, K.K.Anderson, C.J.Medforth, K.M.Smith, J.A.Shelnutt. *Inorg. Chem.*, **33**, 2297 (1994)
60. J.A.Shelnutt, C.J.Medforth, M.D.Berber, K.M.Barkigia, K.M.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4077 (1991)
61. M.Abe, T.Kitagawa, Y.J.Kyogoku. *J. Chem. Phys.*, **69**, 4526 (1978)
62. A.B.J.Parusel, T.Wondimagegn, A.Ghosh. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6371 (2000)
63. T.Wondimagegn, A.Ghosh. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4606 (2000)
64. S.Grimme. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 128 (1996)
65. A.B.J.Parusel, A.Ghosh. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2504 (2000)
66. S.G.DiMagno, R.A.Williams, M.J.Therien. *J. Org. Chem.*, **59**, 6943 (1994)
67. J.G.Goll, K.T.Moore, A.Ghosh, M.J.Therien. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8344 (1996)
68. L.A.Poveda, V.R.Ferro, J.M.de la Vega, R.H.Gonzalez-Jonte. *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **15**, 183 (2001)
69. J.A.Hodge, M.G.Hill, H.B.Gray. *Inorg. Chem.*, **34**, 809 (1995)
70. M.W.Renner, K.M.Barkigia, J.Fajer. *Inorg. Chim. Acta*, **263**, 181 (1997)
71. A.Giraudeau, H.J.Callot, M.Gross. *Inorg. Chem.*, **18**, 201 (1979)
72. T.Takeuchi, H.B.Gray, W.A.Goddard III. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9730 (1994)
73. P.Ochsenbein, K.Ayoubou, D.Mandon, J.Fischer, R.Weiss, R.N.Austin, K.Jayaraj, A.Gold, J.Terner, J.Fajer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 348 (1994)
74. F.D'Souza, M.E.Zandler, P.Tagliatesta, Z.Ou, J.Shao, E.Van Caemelbecke, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **37**, 4567 (1998)
75. Y.Terazono, B.O.Patrick, D.H.Dolphin. *Inorg. Chem.*, **41**, 6703 (2002)
76. S.Funahashi, Y.Inada, M.Inamo. *Anal. Sci.*, **17**, 917 (2001)
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. Е.М.Кувшинова, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Журн. общ. химии*, **61**, 1799 (1991)
79. Е.М.Кувшинова, С.Г.Пуховская, Л.Ж.Гусева, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков. *Журн. физ. химии*, **72**, 1040 (1998)
80. О.А.Голубчиков, Е.М.Кувшинова, С.Г.Коровина, А.С.Семейкин, С.А.Сырбу, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **63**, 912 (1989)
81. Е.М.Кувшинова, С.Г.Пуховская, О.А.Голубчиков, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **19**, 630 (1993)
82. О.А.Голубчиков, С.Г.Пуховская, Е.М.Кувшинова. *Журн. общ. химии*, **70**, 1719 (2000)
83. О.А.Голубчиков, С.Г.Пуховская, Е.М.Кувшинова. В кн. *Успехи химии порфиринов. Т. 2*. Изд-во НИИ химии СПбГУ, С.-Петербург, 1999. С. 27
84. О.А.Голубчиков, С.Г.Пуховская, Ю.П.Пуховский. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **41**, 113 (1998)
85. С.Г.Пуховская, Л.Ж.Гусева, О.В.Малкова, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков. *Журн. общ. химии*, **73**, 505 (2003)
86. D.K.Lavallee. *Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*. VCH, Weinheim, 1987
87. С.А.Шушин, В.Г.Андрианов, Б.Д.Березин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **31**, 53 (1988)
88. В.Г.Андрианов, О.В.Малкова, Б.Д.Березин. В кн. *Успехи химии порфиринов. Т. 3*. Изд-во НИИ химии СПбГУ, С.-Петербург, 2001. С. 107
89. O.S.Finikova, A.V.Cheprakov, P.J.Carroll, S.Dolosto, S.A.Vinogradov. *Inorg. Chem.*, **41**, 6944 (2002)
90. Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. Наука, Москва, 1978
91. Б.Д.Березин, О.А.Голубчиков. *Координационная химия сольватокмплесов солей переходных металлов*. Наука, Москва, 1992
92. Е.М.Кувшинова, Н.С.Дудкина, С.Г.Пуховская, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков. *Журн. общ. химии*, **70**, 1010 (2000)
93. Е.М.Кувшинова, Д.Л.Кузьмин, С.Г.Пуховская, Н.С.Дудкина, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков. *Журн. общ. химии*, **72**, 142 (2002)
94. О.А.Голубчиков, Н.Ж.Мамардашвили, А.С.Семейкин, С.А.Зданович. *Коорд. химия*, **20**, 747 (1994)
95. С.Г.Пуховская, Л.Ж.Гусева, А.С.Семейкин, О.А.Голубчиков. В кн. *IX Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов. (Тез. докл.)*. Суздаль, 2003. С. 25

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SPATIALLY DISTORTED PORPHYRINS

O.A.Golubchikov, S.G.Pukhovskaya, E.M.Kuvshinova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

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

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

1, Ul. Akademicheskaya, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(093)233-6237

Data on the structure and properties of porphyrins with a deformed aromatic macrocycle are generalised and analysed. Data on the crystal structure, spectra, formation kinetics and dissociation of the coordination compounds of spatially distorted porphyrins are summarised. It is shown that distortion of the planar structure of the tetrapyrrole core is a highly efficient way of controlling the spectral, physicochemical, and coordination properties of these compounds.

Bibliography — 95 references.

Received 30th March 2004