

Супрамолекулярные комплексы порфиринов

Г.М.Мамардашвили, Н.Ж.Мамардашвили, О.И.Койфман

Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (0932)33–6237

Систематизированы литературные данные по комплексообразующим свойствам порфиринов и их способности распознавать заряженные частицы и нейтральные молекулы различной природы.

Библиография — 91 ссылка.

Оглавление

I. Введение	839
II. Аксиальная координация монодентатных лигандов Zn-содержащими порфиринами	839
III. Взаимодействие Zn-содержащих порфиринов с би- и полидентатными лигандами	845
IV. Распознавание порфириновыми молекулами аминокислот, пуриновых оснований, сахаров и хинонов	850

I. Введение

Образование супрамолекулярных комплексов составляет основу биологических процессов и явлений. Ферментативный катализ и ингибирование, иммунологический отклик, воспроизведение генетической информации, биологические регуляторные функции, действие лекарственных препаратов и ионный перенос — все эти процессы включают стадию распознавания структуры при комплексообразовании. Молекулярное распознавание — это процесс, в котором некоторые молекулы («хозяин», или рецептор) выбирают и связывают другие молекулы («гость», или субстрат) за счет межмолекулярных сил в структурно организованную систему. Для обеспечения высокого уровня структурной организации комплексов органических соединений обычно необходимы несколько связывающих центров, поскольку энергия одного межмолекулярного взаимодействия слишком мала по сравнению с энергией ковалентных связей.

Порфириновые молекулы наряду с краун-эфирами и каликсаренами являются чрезвычайно интересными объектами с точки зрения создания супрамолекул по типу «гость — хозяин». Жесткий остов порфиринов делает их идеальными для использования в качестве основной структурной еди-

ницы — молекулы-«хозяина», в которой в определенном порядке расположены заместители, способные к различным видам взаимодействия с «гостем». Наличие в порфириновой молекуле расширенной сопряженной π -системы позволяет успешно применять для определения межмолекулярных взаимодействий разнообразные спектральные методы анализа.

Работы по супрамолекулярным комплексам порфиринов, имеющим не менее двух точек связывания, появились в литературе только в последние 10–15 лет. Целью настоящего обзора является обобщение и анализ данных по супрамолекулярным комплексам порфиринов, рассмотрение основных направлений, по которым развивается современная супрамолекулярная химия порфиринов, и ее основных достижений.

В основе способности большей части порфириновых рецепторов к молекулярному распознаванию частиц различной природы лежит возможность аксиальной координации лигандов реакционными центрами металлокомплексов порфиринов.^{1–4} При этом подавляющее большинство металлопорфириновых рецепторов представлено цинковыми комплексами порфиринов.

II. Аксиальная координация монодентатных лигандов Zn-содержащими порфиринами

Аксиальная координация лигандов присуща многим комплексам, имеющим плоское строение координационного узла ML_4 , но для металлопорфиринов она выражена особенно ярко и своеобразно.^{1–5} Структура, состав, устойчивость аксиальных комплексов металлопорфирин-лиганд зависят от природы металла. Ион $Zn(II)$, склонный к sp^3 - или sp^2d^2 -гибридизации, в составе комплекса с плоской порфириновой молекулой вынужден принимать sp^2d -конфигурацию. В этом случае образуются электронодефицитные $4p_z$ - и $4d_{z^2}$ -орбитали, которые вступают в донорно-акцепторное взаимодействие с электронодонорными лигандами.

При координировании металлопорфирином одного лиганда центральный атом металла выходит из плоскости порфиринового макроцикла в сторону аксиального лиганда, что сопровождается батохромным смещением полосы $Soret$ и Q -полос в электронных спектрах поглощения. Причина такого изменения спектральных свойств заключается в

Г.М.Мамардашвили. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Координационная химия растворов ароматических макроциклических соединений» ИХР РАН.

Телефон: (0932)33–6990, e-mail: gmm@isc-ras.ru

Область научных интересов: координационная химия порфиринов, процессы растворения и комплексообразования порфиринов.

Н.Ж.Мамардашвили. Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории «Новые материалы на основе макроциклических соединений» ИХР РАН. Телефон: (0932)33–6990, e-mail: ngm@isc-ras.ru

Область научных интересов: синтез, спектроскопия и комплексообразование порфиринов и каликс[4]аренов.

О.И.Койфман. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (0932)32–9241, e-mail: oik@isuct.ru

Область научных интересов: синтез, спектроскопия и координационная химия порфиринов.

Дата поступления 29 июня 2004 г.

уменьшении электронных σ -эффектов, характеризующих прочность связи $M-N$ и положительный заряд на ионе металла.⁵ Существует довольно четкая зависимость величины батохромного сдвига полос поглощения от основности аксиального лиганда.^{5,6}

Известно, что цинковые комплексы порфиринов легко связывают азотистые основания и значительно слабее координируют кислород- и серосодержащие молекулярные лиганды. Тем не менее, координация цинком кислородсодержащих молекул также может быть использована в качестве неселективной «якорной» точки в многоточечном распознавании.^{7,8} Мономерные Zn-содержащие порфирины способны связывать только один аксиальный лиганд, образуя пятикоординированные комплексы.⁶ В то же время авторы работ^{9–12} отмечают, что в случае более слабых оснований, таких как ДМСО и ДМФА, цинковые комплексы порфиринов присоединяют два аксиальных лиганда, но с разной прочностью связей.

При координации кислород-, серо- и азотсодержащих лигандов мономерным цинковым комплексом порфирина константа связывания (называемая в литературе также константой ассоциации, экстраординации или устойчивости, K_a) очень сильно зависит от основности лиганда. В общем случае чем больше основность лиганда, тем сильнее он координируется металлопорфирином. В ряду метанол < пиррол < ДМСО < пиридин < имидазол < пиперидин константа связывания с цинковым комплексом тетрафенилпорфирина (**1**) в толуоле увеличивается на пять порядков.⁹ Данная зависимость нарушается, когда свободная электронная пара лиганда, принимающая участие в координации, делокализована на близлежащих заместителях.¹³ Как видно из табл. 1, влияние растворителя, структуры и расположения заместителей в молекуле порфирина на процесс аксиальной координации проявляется значительно слабее, чем эффект природы аксиального лиганда.

Изучение процесса аксиальной координации с участием металлопорфиринов обычно проводят в среде инертных растворителей (бензол, толуол, дихлорметан). В работах Вьюгина с соавт.^{26,27} калориметрическим методом была исследована аксиальная координация молекул различных растворителей для большого числа металлопорфиринов. Энтальпии координации указанных инертных растворителей Zn-содержащими порфиринами близки к нулю. Согласно данным табл. 1, константы связывания комплексов Zn-порфирин – лиганд при переходе от одного инертного растворителя к другому изменяются не более чем в 4 раза. Самые большие значения K_a наблюдаются в ароматических растворителях — бензоле и толуоле.

Влияние структуры заместителей в молекулах порфиринов **1–12** на константы связывания выражено еще меньше,

Таблица 1. Константы связывания алкил- и арилзамещенных мономерных Zn-содержащих порфиринов с монодентатными лигандами при 298 К.

Порфирин	Лиганд	Растворитель	K_a , л·моль ⁻¹	Ссылки
1	Пиперидин	Толуол	809000	5, 9
	Метилимидазол	<i>o</i> -Ксилол	110000	14
	Имидазол	Толуол	24000	5, 9
	Имидазол	<i>o</i> -Ксилол	15000	14
	Хинолин	Толуол	16900	5, 9
	Пиридин	Толуол	5800	5, 9
	Пиридин	Толуол	4790	15
	Пиридин	Бензол	3750	16
	Пиридин	<i>o</i> -Ксилол	1800	14
	Пиридин	CHCl ₃	2525	17
	Пиридин	CHCl ₃	617	18
	Пиридин	CHCl ₃	900	19
	4-Метилпиридин	CHCl ₃	1600	19
	Пиразол	CHCl ₃	1500	19
	ДМФА	<i>o</i> -Ксилол	560	14
2	Пиррол	Толуол	200	5, 9
	Метанол	Толуол	4,6	5, 9
3	Пиразол	CH ₂ Cl ₂	2600 ^a	20
4	Имидазол	Бензол	51920	5, 9
5	Пиридин	CH ₂ Cl ₂	2890 ^b	21
6	Пиразол	CH ₂ Cl ₂	800	20
6	Пиридин	Бензол	10300	17
	Пиридин	Толуол – MeOH (2:1)	1380	22
7	Пиридин	Толуол	5000	23
	4-Метилпиридин	Толуол	11000	23
	4- <i>tert</i> -Бутилпиридин	Толуол	14000	23
8	Пиридин	CH ₂ Cl ₂	2800 ^c	24
9	Пиридин	CH ₂ Cl ₂	5200	24
10	Имидазол	Бензол	59740	1
	Пиридин	Бензол	4694	25
	Пиридин	CHCl ₃	1136	25
11	Имидазол	Бензол	33140	1
	Пиридин	Бензол	5586	25
	Пиридин	CHCl ₃	2590	25
12	Имидазол	Бензол	35450	1
	Пиридин	Бензол	5795	25
	Пиридин	CHCl ₃	3267	25

^a Данные приведены для 295 К. ^b Температура измерения не указана.

^c Данные приведены для 303 К.

поскольку электронное воздействие арильных и алкильных групп на состояние центрального иона цинка незначительно.

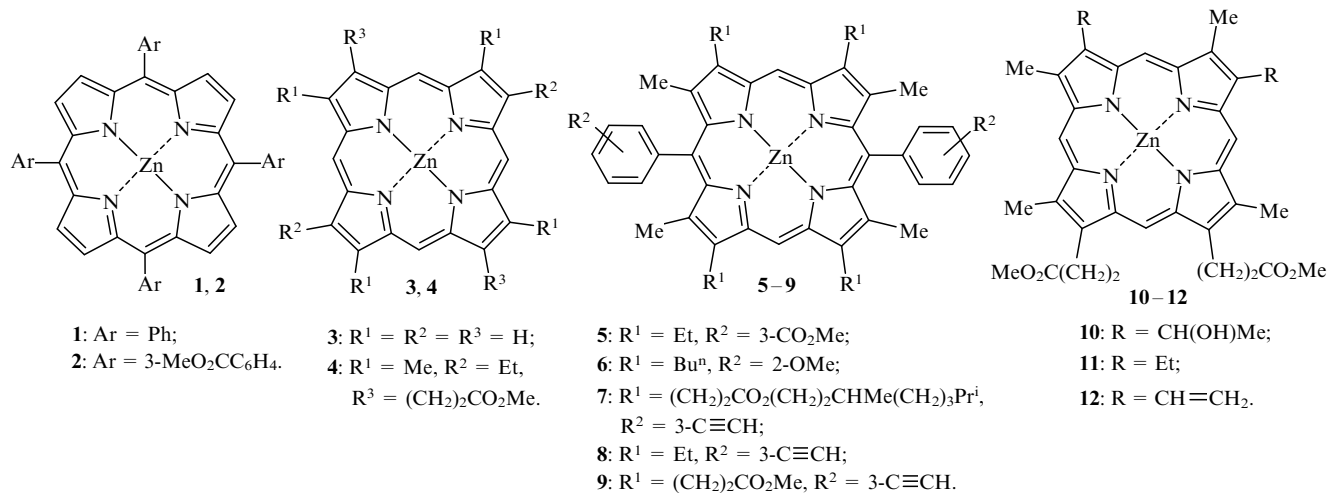


Таблица 2. Константы связывания стерически затрудненных мономерных и димерных Zn-содержащих порфиринов с монодентатными лигандами при 298 К.

Порфирин	Лиганд	Растворитель	$K_a, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	Порфирин сравнения	$K_a/K_{\text{сравн.}}$	Ссылки
13	Пиридин	Толуол	$2.33 \cdot 10^4$	1	3.8	28
	Изохинолин	Толуол	$4.6 \cdot 10^5$	—	—	28
14	Пиридин	Толуол	$2.97 \cdot 10^4$	1	4.9	28
	Изохинолин	Толуол	$9.6 \cdot 10^5$	—	—	28
15	Пиразол	CH_2Cl_2	$2.3 \cdot 10^3$	2	0.9	20
16	Пиридин	Бензол	$3.1 \cdot 10^3$	6	0.3	17
17	2-Метилимидазол	<i>o</i> -Ксилол	$4.6 \cdot 10^2$	1	0.004	14
	Имидазол	<i>o</i> -Ксилол	$9.3 \cdot 10^2$	1	0.062	14
	Пиридин	<i>o</i> -Ксилол	$2.4 \cdot 10^2$	1	0.133	14
	ДМФА	<i>o</i> -Ксилол	42	1	0.075	14
18	Пиразол	CH_2Cl_2	$1.8 \cdot 10^2$	5	0.225	20
19	Пиразол	CH_2Cl_2	$5.9 \cdot 10^2$	5	0.738	20
20	Пиридин	CH_2Cl_2	$1.3 \cdot 10^3$	4	0.45	29
21	Пиридин	CH_2Cl_2	$3.6 \cdot 10^2$	4	0.12	29
22	Пиридин	CH_2Cl_2	$1.99 \cdot 10^3$	—	—	30
	Имидазол	CH_2Cl_2	$1.259 \cdot 10^6$	—	—	30
	2-Метилимидазол	CH_2Cl_2	$1.95 \cdot 10^8$	—	—	30
	2-Фенилимидазол	CH_2Cl_2	$2.55 \cdot 10^6$	—	—	30
23	Пиридин	CHCl_3	$1.8 \cdot 10^4$	1	20	19
	2-Метилпиридин	CHCl_3	$8.0 \cdot 10^4$	1	50	19
	Пиразол	CHCl_3	$2.9 \cdot 10^5$	1	193	19
24	Пиридин	CHCl_3	$6.8 \cdot 10^3$	1	7.6	19
	2-Метилпиридин	CHCl_3	$2.0 \cdot 10^4$	1	12.5	19
	Пиразол	CHCl_3	$7.9 \cdot 10^4$	1	52.7	19
25	Пиридин	CHCl_3	$1.47 \cdot 10^5$	1	163	19
	2-Метилпиридин	CHCl_3	$2.33 \cdot 10^5$	1	146	19
	Пиразол	CHCl_3	$1.077 \cdot 10^6$	1	718	19
26	Пиридин	CHCl_3	$1.5 \cdot 10^4$	1	16.7	19
	2-Метилпиридин	CHCl_3	$4.6 \cdot 10^3$	1	2.9	19
	Пиразол	CHCl_3	$1.4 \cdot 10^5$	1	93	19
27	Пиридин	CHCl_3	$1.433 \cdot 10^4$	1	15.9	31
28	Пиридин	CHCl_3	$9.185 \cdot 10^4$	1	102.0	31
29	Пиразол	CH_2Cl_2	$1.3 \cdot 10^3$	2	0.5	20
30	Пиридин	CH_2Cl_2	$1.02 \cdot 10^2$	4	0.04	21
31	Пиридин	CH_2Cl_2	$1.05 \cdot 10^2$	4	0.04	21
32	Пиридин	CH_2Cl_2	$4.1 \cdot 10^3$	4	1.4	29
33	Пиридин	CH_2Cl_2	$9.6 \cdot 10^2$	4	0.3	29
34	Пиридин	Толуол	$1.6 \cdot 10^4$	7	3.2	23
	4-Метилпиридин	Толуол	$6.2 \cdot 10^4$	7	5.6	23
	4- <i>tert</i> -Бутилпиридин	Толуол	$7.3 \cdot 10^5$	7	52.1	23
35	Пиридин	CH_2Cl_2	$4.5 \cdot 10^3$	8	1.6	24
36	Пиразол	CH_2Cl_2	$3.8 \cdot 10^2$	—	—	1
37	Пиразол	CH_2Cl_2	$6.6 \cdot 10^2$	5	0.83	20
38	Пиразол	CH_2Cl_2	$6.9 \cdot 10^2$	5	0.86	20
39	Пиридин	Толуол–MeOH (2:1)	$2.7 \cdot 10^3$	6	2.0	22
40	Пиридин	Толуол–MeOH (2:1)	$3.2 \cdot 10^3$	6	2.3	22
	Пиридин	Бензол	$1.4 \cdot 10^3$	—	—	17
41	Пиридин	Бензол	$1.5 \cdot 10^4$	6	1.5	17
42	Пиридин	CH_2Cl_2	$1.38 \cdot 10^3$	—	—	32

В то же время в ряду металлопорфиринов **13–29** с различной степенью деформации тетрапиррольного макроцикла константа связывания монодентатных азотистых оснований изменяется на несколько порядков (табл. 2). Основными факторами, определяющими процесс аксиальной координации с участием этих порфиринов, являются экранирование реакционного центра тетрапиррольного макроцикла (с одной или обеих сторон), изменение электронной плотности на атомах азота порфирина и заряда на катионе Zn(II) в результате деформации макроцикла, соответствие размеров полости, образуемой искаженным порфириновым макроциклом, размеру аксиального лиганда, а также наличие дополнительных взаимодействий типа $\pi-\pi$, $\text{CH}-\pi$ и др. между металлопорфирином (молекулой «хозяина») и лигандом (молекулой «гостя»).

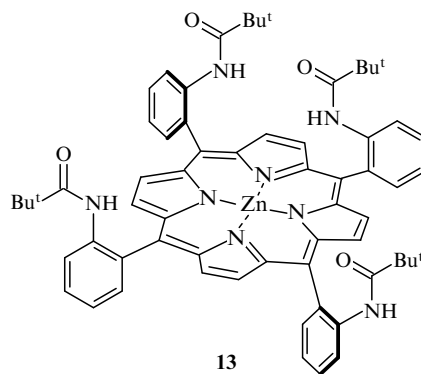
Координация аксиальных лигандов «огороженными» («picket-fence»), «перекрытыми» («strapped») и димерными порфиринами имеет свои особенности. Термин «огороженные» применяется к порфиринам с периферийными объемистыми заместителями. В большинстве случаев это производные тетрафенилпорфина, содержащие в каждом бензольном ядре *орто*-заместитель. В зависимости от ориентации заместителей по отношению к плоскости тетрапиррольного макроцикла (α — по одну сторону, β — по другую) различают четыре атропоизомера: $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ - (α^4), $\alpha, \beta, \alpha, \alpha$ -, $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ - (*cis*- α^2) и $\alpha, \beta, \alpha, \beta$ - (*trans*- α^2).

В работе²⁸ исследована аксиальная координация «огороженными» металлопорфиринами **13** и **14** пиридина, пиперидина и хинолина в толуоле и других некоординирующих растворителях. Полученные результаты показали, что

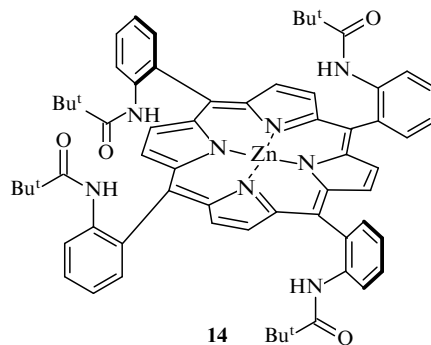
trans- α^2 -атропоизомеры имеют более высокое сродство к пиридину и хинолину, чем α^4 -атропоизомеры.

В молекулах *trans*- α^2 -атропоизомера **14** обе стороны реакционного центра металлопорфирина одинаково доступны для координации. В этом случае повышение сродства к пиридину и хинолину обусловлено появлением в рассматриваемой системе слабых СН– π -взаимодействий между объемистыми алкильными группами в составе *ortho*-заместителей и π -электронной системой лиганда. У α^4 -атропоизомера **13** две стороны реакционного центра металлопорфирина неравнозначны. Четыре *ortho*-заместителя практически полностью экранируют реакционный центр, и лиганды координируются катионом цинка только с «открытой» стороны порфиринового макроцикла, не вступая в другие дополнительные взаимодействия с *ortho*-заместителями бензольных колец.

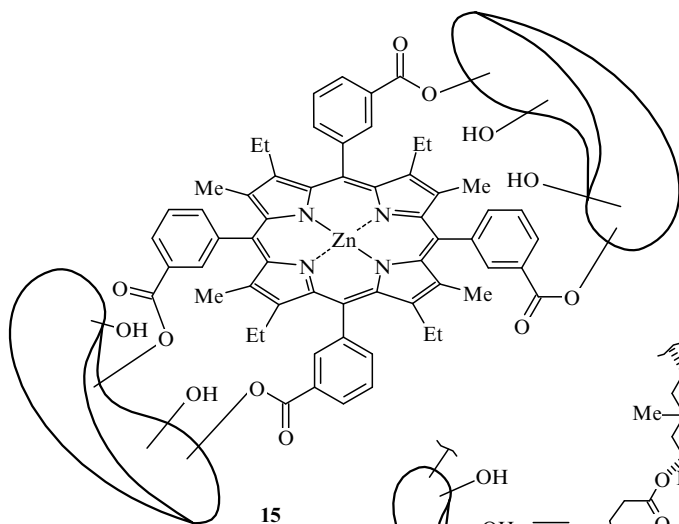
«Перекрытые» порфирины представляют собой соединения, у которых два периферийных положения макроцикла соединены мостиками различной природы.³³ Целью синтеза таких «перепоясанных» порфиринов является создание структур, моделирующих природные ферментативные системы. Величина константы связывания «перекрытых» порфиринов с лигандами прежде всего определяется экранированием порфиринового центра и соответствием размеров внутримолекулярной полости металлопорфиринового рецептора размеру координированного лиганда. Если объемистые заместители не экранируют реакционный



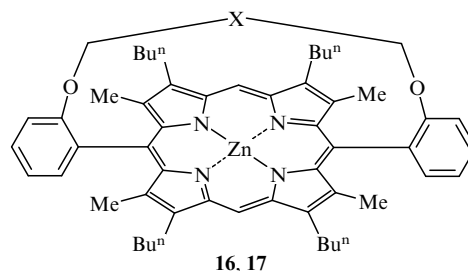
13



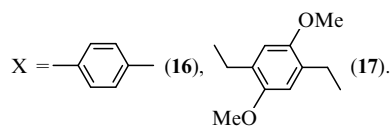
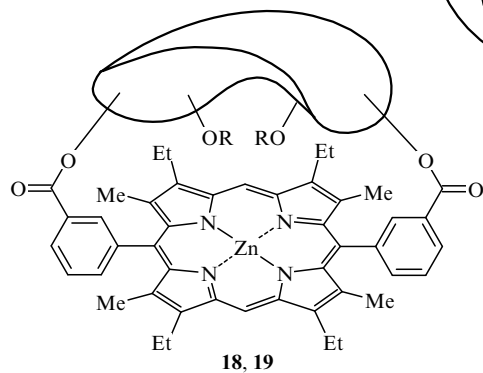
14



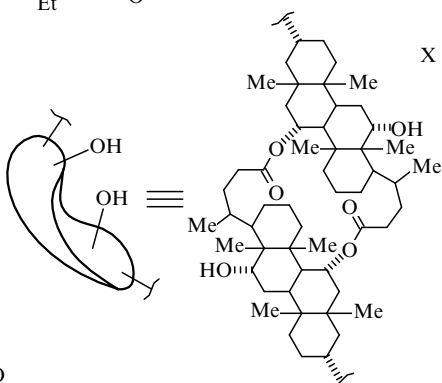
15



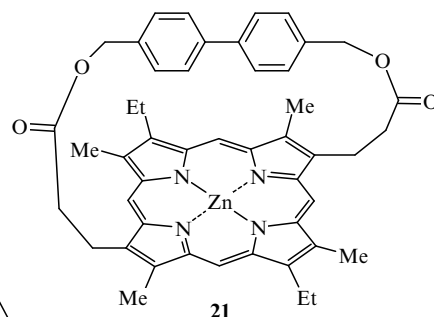
16, 17

X = —C₆H₅— (16), —C₆H₂(OMe)₃— (17).

18, 19

R = COCF₃ (18), H (19).

20



21

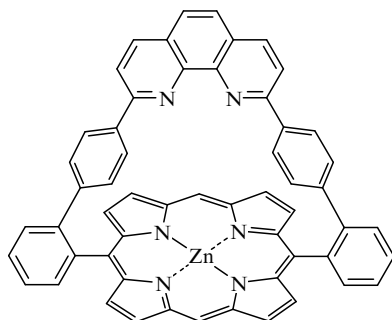
центр, как в случае порфирина **15**, то значение K_a практически не отличается от соответствующей величины для недеформированного порфирина (см. табл. 2).²⁰

Если объемистый заместитель экранирует реакционный центр с одной стороны, то константа связывания в первую очередь зависит от соответствия размеров внутримолекулярной полости порфиринового рецептора размеру координированного лиганда. В случае, когда такого соответствия нет, лиганд координируется лишь «открытой» стороной макроцикла. При этом константы связывания «перекрытых» металлопорфиринов с различными лигандами могут быть ниже, чем для порфиринов без стерического экранирования реакционного центра, что наблюдается, например, в случае порфиринов **16–21** (см. табл. 2).^{14, 17, 29, 34}

Металлопорфирины **16**, **17**, **20** и **21** имеют в составе связывающего мостика ароматические фрагменты, которые могут вступать в π - π -взаимодействие с порфириновыми макроциклами.²⁹ Это приводит к понижению заряда на катионе $Zn(II)$ реакционного центра и, по нашему мнению, является одной из основных причин уменьшения величины K_a для комплексов **16**, **17**, **20** и **21** по сравнению с соответствующими металлопорфиринами без экранирующих заместителей.

Если размер лиганда соответствует диаметру внутримолекулярной полости стерически экранированного порфирина, т.е. лиганд имеет возможность встраиваться во внутримолекулярную полость, то константа связывания значительно повышается.

Интересные данные были получены при изучении координации порфириновым рецептором **22** различных производных имидазола.³⁰

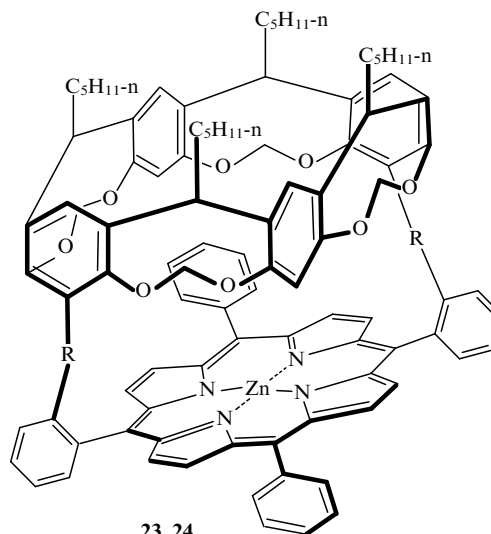


22

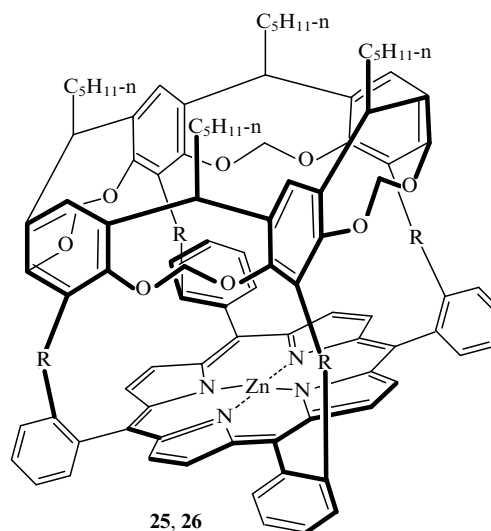
В этом случае диаметр внутримолекулярной полости порфирина не только находится в хорошем соответствии с размерами лигандов, но и появляются дополнительные точки связывания между рецептором и лигандом за счет атомов азота «крышки». Такие комплексы имеют константы связывания порядка 10^6 – 10^8 л·моль⁻¹ (см. табл. 2).

Высокие значения констант связывания характерны также для порфиринов **23–26**, у которых в «перекрытии» находится молекула каликс[4]арена.¹⁹ Наиболее прочные комплексы образует рецептор **25** с наименьшим расстоянием между порфириновым и каликсареновым фрагментами и четырьмя связывающими звеньями, которые фиксируют структуру молекулы и придают гидрофобной полости строго определенную форму. Наблюдается существенная разница в связывании больших и малых молекул «гостя». Молекулы большого размера (никотин, 4-фенилпиридин) связываются с внешней стороной рецептора с K_a , равной или чуть меньшей K_a для тетрафенилпорфирина **1**. Связывание молекул меньших

размеров (пиридина, α - и γ -пикколинов) происходит во внутренней полости и существенно зависит от электронной плотности на донорном атоме азота.¹⁹



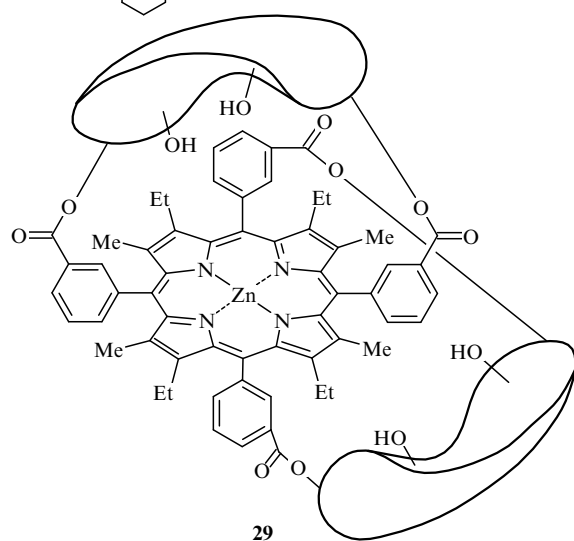
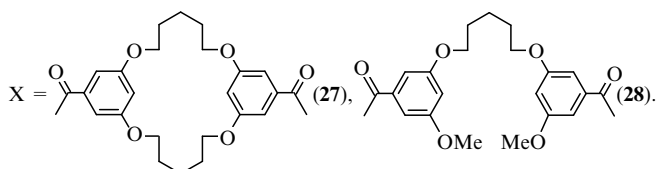
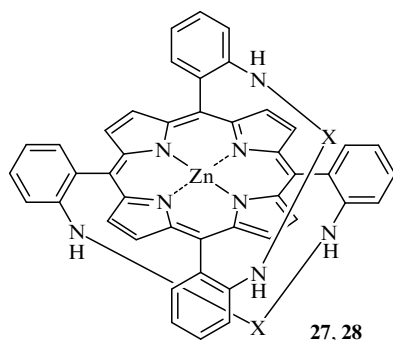
23, 24



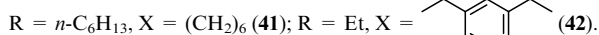
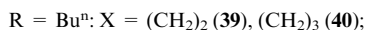
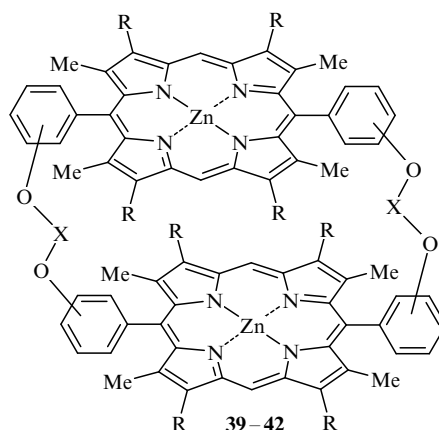
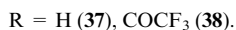
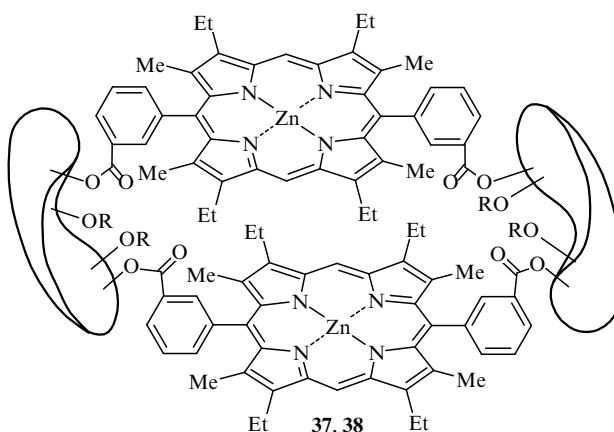
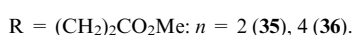
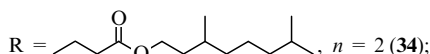
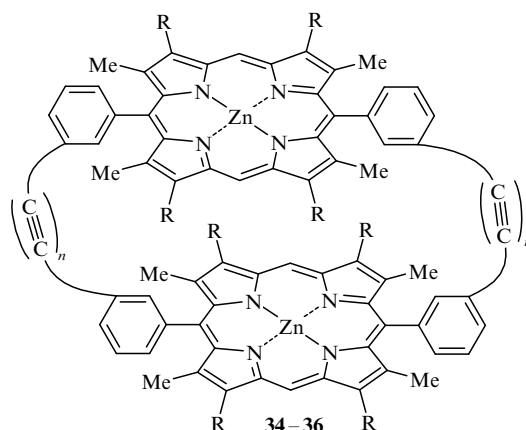
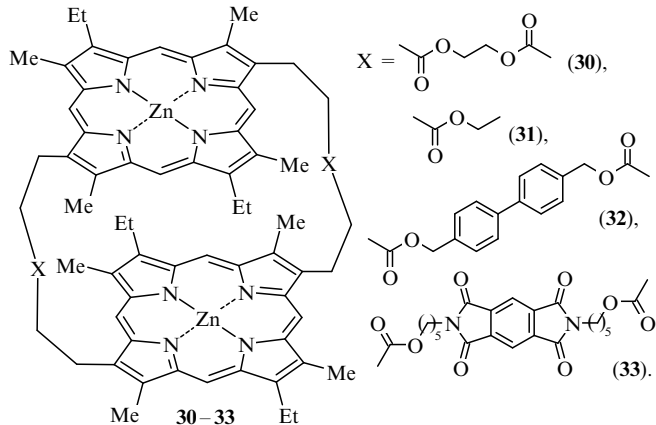
25, 26

23–26: $R = \text{—CH}_2\text{—N(CH}_3\text{)—C(=O)—CH}_2\text{—}$; $n = 1$ (**23**, **25**), 5 (**24**, **26**).

У порфиринов типа «корзина с ручкой» («basket-handle») **27–29** фенильные фрагменты связаны мостиками с обеих сторон порфиринового макроцикла. Несмотря на экранирование координационного центра металлопорфирина и геометрическое несоответствие размеров внутримолекулярной полости рецептора и лиганда, комплексообразующие свойства у производного **29** не исчезают полностью, а только ослабевают в 2 раза по сравнению со стерически неэкранированным порфирином **2**. Это свидетельствует о неполном экранировании координационного центра порфирина циклохлатными мостиками. В случае соответствия размеров внутримолекулярной полости «хозяина» и молекулы «гостя», как у порфиринов **27** и **28**, константы связывания существенно превышают значение K_a для соединения **1**.^{8, 31}



В циклофановых димерах **30–42** каждый мономерный порфириновый фрагмент экранирован с одной стороны за счет другого порфиринового фрагмента, в результате чего константы связывания лигандов димерами **30, 31, 33, 36** и **42** ниже, чем для их мономерных аналогов. Напротив, при координации монодентатных лигандов димерами **32, 34, 35, 39–41** с образованием комплексов состава 1 : 1 наблюдается повышение констант связывания по сравнению с мономерными порфиринами. Так, в случае координации пиридина значение K_a увеличивается в 1.5–3 раза. По мнению авторов работ^{17,34}, пиридин наряду с образованием донорно-акцепторной σ -связи $Zn-N$ взаимодействует с металлом по π -типу с переносом электронной плотности с d_{xz} , d_{yz} -орби-



талей $Zn(II)$ на вакантные π^* -молекулярные орбитали пиридина. При переходе от мономерного к димерным порфиринам вероятность такого взаимодействия возрастает из-за увеличения электронодонорных свойств деформированного порфиринового макроцикла, что в конечном счете сопровождается увеличением K_a аксиального комплекса циклофанового димера с пиридином.

Авторы работы²³ считают, что повышение константы связывания лиганда димером по сравнению с мономером, как и в случае пространственно затрудненных порфиринов,

определяется соответствием размеров внутренней полости димерного порфирина и лиганда. Чем лучше это соответствие, тем больше константа связывания. В ряду замещенных пиридинов наилучшее соответствие размеров достигается для 4-*трет*-бутилпиридина (K_a этого лиганда димером **34** увеличивается в 50 раз по сравнению с мономерным порфирином **7**). Второй аксиальный лиганд присоединяется только с внешней стороны, и константа его связывания значительно меньше.

III. Взаимодействие Zn-содержащих порфиринов с би- и полидентатными лигандами

Многоцентровая аксиальная координация лигандов Zn-содержащими порфиринами подчиняется другим закономерностям. Присутствие в молекулах оснований двух и более электронодонорных атомов азота дает возможность координировать несколько Zn-порфириновых фрагментов. В случае бидентатного лиганда (с двумя донорными атомами азота) имеет место координация двух молекул Zn-порфирина с образованием комплексов состава 1:2. При этом электронные спектры поглощения испытывают противоположное влияние двух эффектов: координации металлопорфирином лиганда (батохромное смещение), с одной стороны, и образование циклофанового димера порфиринов «лицом к лицу», приводящего к сопряжению их π -электронных систем (гипсохромное смещение) — с другой. Суммарный спектр является результатом этих двух эффектов.

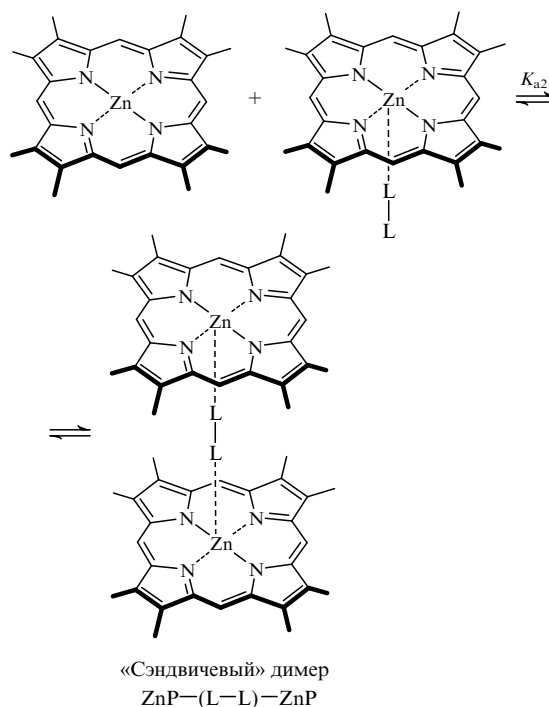
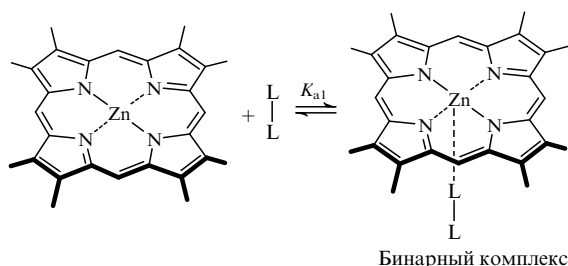
При координации бидентатных лигандов циклофановыми димерными порфиринами если геометрические размеры межплоскостного пространства соответствуют размеру лиганда, образуется комплекс состава 1:1, в котором лиганд располагается во внутренней полости димерного порфирина и имеет две точки связывания. В этом случае порфириновые фрагменты изначально имеют расположение «лицом к лицу», поэтому изменения, наблюдаемые в электронных спектрах, вызваны главным образом координацией основания (батохромный сдвиг).

Образование комплексов мономерный порфирин–бидентатный лиганд состава 2:1 наблюдается при концентрации лиганда, не превышающей концентрацию порфирина. При более высоких концентрациях лиганда формируются комплексы состава 1:1. Условия и закономерности образования комплексов состава 2:1 и 1:1, их константы устойчивости описаны в работах Сандерса и соавт.^{20, 21, 29} на примере таких лигандов, как пирозин, 4,4'-бипиридил (bipy), 1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан (DABCO).

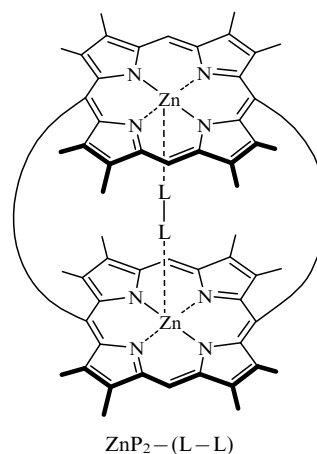
В случае координации цинковым комплексом порфирина бидентатного лиганда комплекс состава 1:1 образуется с константой связывания $K_{a1} \approx 2 K_a$. Присоединение к лиганду второго металлопорфирина с образованием комплекса состава 2:1 происходит с K_{a2} , которая связана с K_{a1} соотношением

$$K_{a2} = \frac{\alpha K_{a1}}{4}, \quad (1)$$

где α — параметр взаимодействия между двумя реакционными центрами.



При координации бифункционального лиганда циклофановым димерным порфирином возможно образование комплексов как с внутренней ($K_{a(\text{внутр.})}$), так и с внешней стороны ($K_{a(\text{внешн.})}$) димера. Наиболее прочные комплексы формируются в случае, когда бифункциональный лиганд координируется внутренней полостью димера.



Энергия связывания такого комплекса в общем случае не является удвоенной энергией образования комплекса с мономерным порфирином из-за целого ряда факторов: хелатного эффекта, взаимодействия между реакционными центрами бидентатного лиганда, конформационных изменений, а также новых взаимодействий, которые могут появиться в системе. Эти составляющие общей энергии связывания комплекса димерный порфирин–бидентатный лиганд зависят от природы и конформации связующих мостиков в димерном порфирине и могут быть очень значительными.

В работах^{21, 29} предложены формулы расчета соотношения концентраций бинарных и тройных комплексов димерный порфирин–DABCO в зависимости от концентрации дипорфирина, α , $K_{a(\text{внутр.})}$ и $K_{a(\text{внешн.})}$:

$$\frac{[\text{ZnP}_2 - \text{DABCO} - \text{ZnP}_2]}{[\text{ZnP}_2 - \text{DABCO}]} = \frac{\alpha K_{a(\text{внешн.})}^2 [\text{ZnP}_2]}{4 K_{a(\text{внутр.})}}, \quad (2)$$

а также энергий различных эффектов, возникающих при координации бидентатных лигандов димером и входящих в общее уравнение

$$\Delta G_{a(\text{внутр.})} = 2 \Delta G_{a(m)} + \Delta G_{a(x)} + \Delta G_{a(\text{хел.})} + \Delta G_{a(\text{конф.})} + \Delta G_{a(\text{нов.})}, \quad (3)$$

где $\Delta G_{a(\text{внутр.})}$ — энергия образования комплекса бидентатного лиганда с внутренней полостью димера; $\Delta G_{a(m)}$ — энергия образования комплекса того же лиганда с мономерным порфирином; $\Delta G_{a(x)}$ — энергия взаимодействия между реакционными центрами бидентатного лиганда; $\Delta G_{a(\text{хел.})}$ — энергия хелатного эффекта; $\Delta G_{a(\text{конф.})}$ — энергия конформационных изменений; $\Delta G_{a(\text{нов.})}$ — энергия новых взаимодействий, возникающих в системе.

В зависимости от природы соединяющих мостиков константа связывания димерного порфирина с бидентатным лигандом по двухцентровой схеме может быть выше, чем K_a для мономерного аналога, в 3–5000 раз (табл. 3).

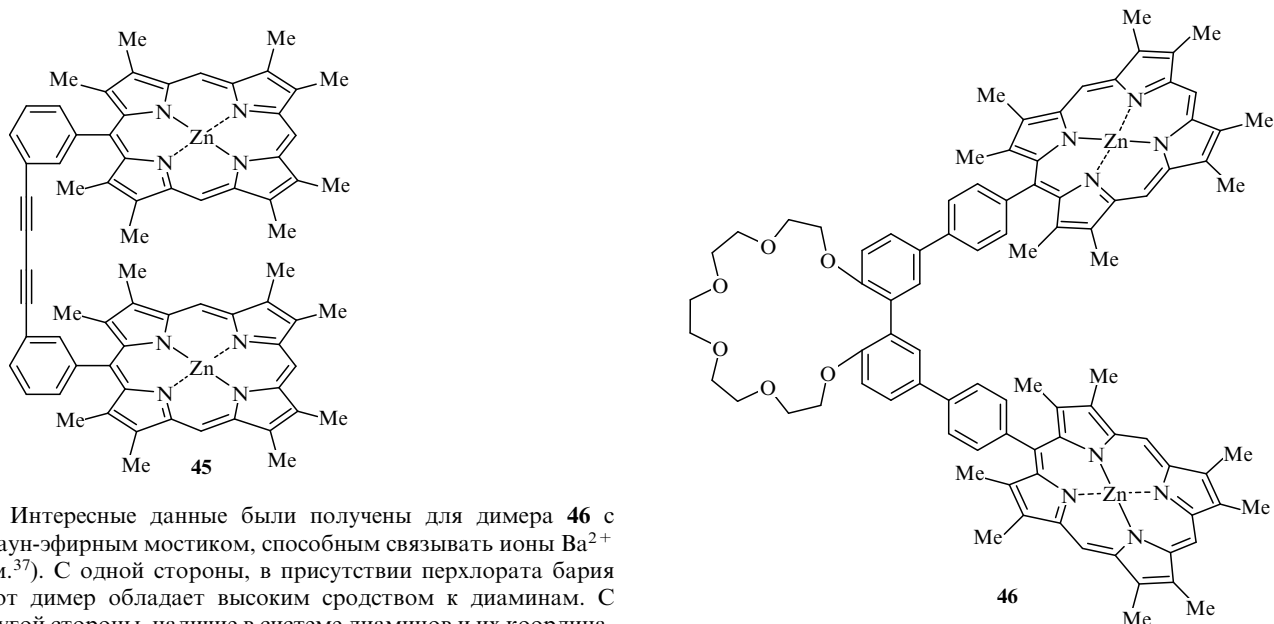
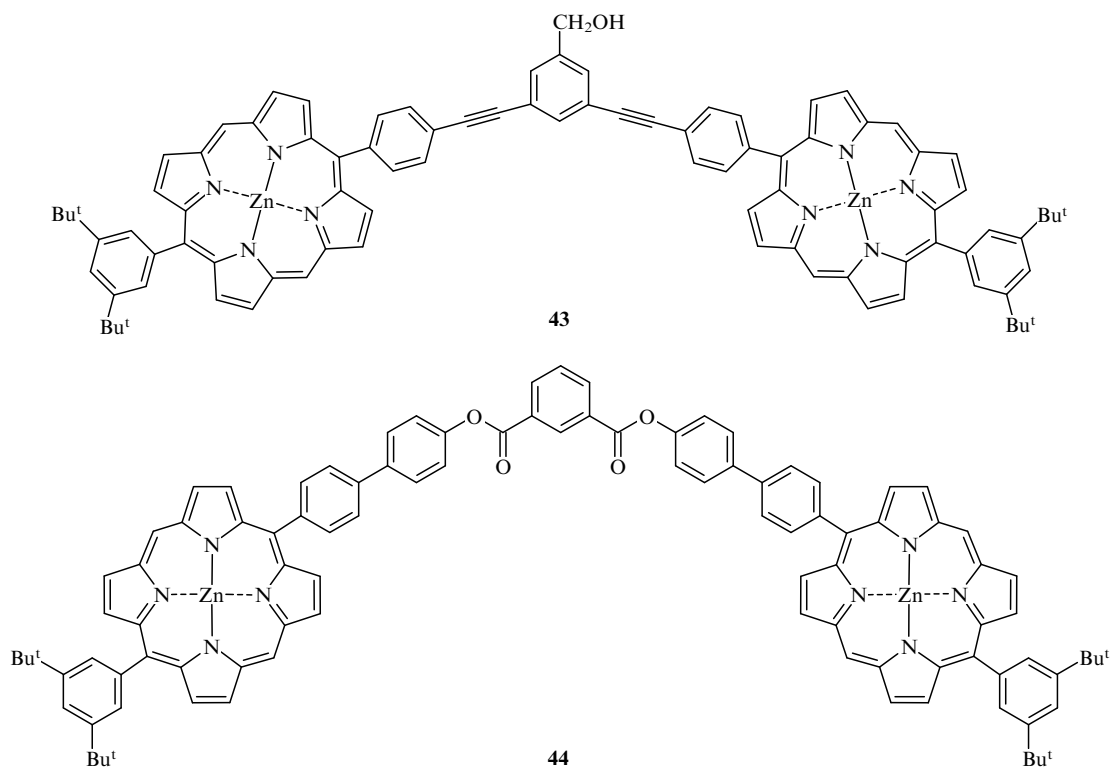
Координация бидентатных лигандов линейными димерными порфиринами зависит от гибкости связывающего

мостика. В случае димера **43** с жестким ароматическим мостиком порфириновые фрагменты зафиксированы в пространстве на большом расстоянии друг от друга, и взаимодействие с DABCO в CH_2Cl_2 приводит к образованию комплексов состава 1 : 2 с $K_a \approx 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (каждый металлопорфириновый фрагмент димера связывает по одной молекуле бидентатного лиганда).³⁶ Для димера **44** с более гибким связывающим мостиком взаимодействие с DABCO протекает с образованием «внутреннего» комплекса состава 1 : 1 с $K_a \approx 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (два металлопорфириновых фрагмента димера связывают одну молекулу бидентатного лиганда). Аналогичные «внутренние» комплексы с DABCO образует димер **45** ($K_a = 6 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).²⁴

Особый интерес представляют димерные порфирины с каликсареновыми и краун-эфирными фрагментами, обладающие полифункциональной распознавательной способностью. Каликсареновые и краун-эфирные фрагменты в таких молекулах образуют устойчивые комплексы с катионами металлов, порфириновые фрагменты координируют азотистые основания, а мостики, соединяющие каликсареновые и порфириновые фрагменты, могут связывать анионы.

Таблица 3. Константы связывания комплексов состава 1 : 1 между Zn-содержащими порфиринами и бидентатными лигандами.

Порфирин	Лиганд	Растворитель	$K_a, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	Порфирин сравнения	$K_a/K_{\text{сравн.}}$	Ссылки
<i>Комплексы мономерных порфиринов без стерического экранирования</i>						
1	Этилендиамин	CHCl_3	$1.827 \cdot 10^4$	—	—	17
4	DABCO	CH_2Cl_2	$2.4 \cdot 10^5$	—	—	21
5	DABCO	CH_2Cl_2	$1.6 \cdot 10^4$	—	—	20
	Віру	CH_2Cl_2	$5.4 \cdot 10^3$	—	—	20
6	DABCO	Толуол – MeOH (2 : 1)	$5.4 \cdot 10^3$	—	—	22
	Пиразин	Толуол – MeOH (2 : 1)	$5.0 \cdot 10^2$	—	—	22
7	Этилендиамин	CHCl_3	$1.897 \cdot 10^4$	—	—	34
8	Віру	CH_2Cl_2	$4.7 \cdot 10^3$	—	—	24
	Py_3P	CH_2Cl_2	$3.9 \cdot 10^3$	—	—	24
9	Віру	CH_2Cl_2	$8.4 \cdot 10^3$	—	—	24
	Py_3P	CH_2Cl_2	$7.6 \cdot 10^3$	—	—	24
<i>Комплексы стерически экранированных мономерных порфиринов</i>						
18	Віру	CH_2Cl_2	$9.7 \cdot 10^2$	5	0.2	20
19	Віру	CH_2Cl_2	$2.6 \cdot 10^3$	5	0.5	20
20	DABCO	CH_2Cl_2	$4.9 \cdot 10^4$	4	0.2	29
21	DABCO	CH_2Cl_2	$2.3 \cdot 10^4$	4	0.1	29
<i>Комплексы димерных порфиринов (константы связывания «внутренних» комплексов)</i>						
30	DABCO	CH_2Cl_2	$7.4 \cdot 10^7$	4	308	21
31	DABCO	CH_2Cl_2	$1 \cdot 10^7$	4	41.6	21
32	DABCO	CH_2Cl_2	$1.3 \cdot 10^6$	4	5.4	29
	Віру	CH_2Cl_2	$3.8 \cdot 10^3$	—	—	29
	Пиразин	CH_2Cl_2	$6 \cdot 10^2$	—	—	29
33	DABCO	CH_2Cl_2	$2.4 \cdot 10^5$	4	1	29
	Віру	CH_2Cl_2	$1.8 \cdot 10^3$	—	—	29
	Пиразин	CH_2Cl_2	$6.9 \cdot 10^2$	—	—	29
37	DABCO	CH_2Cl_2	$2.0 \cdot 10^5$	5	12.5	20
	Віру	CH_2Cl_2	$1.7 \cdot 10^4$	5	3.1	20
38	DABCO	CH_2Cl_2	$8.0 \cdot 10^7$	5	5000	20
	Віру	CH_2Cl_2	$2.5 \cdot 10^6$	5	463	20
39	DABCO	Толуол – MeOH	$2.86 \cdot 10^4$	6	5.3	22
	Пиразин	Толуол – MeOH	$4.5 \cdot 10^3$	6	9.0	22
40	DABCO	Толуол – MeOH	$3.2 \cdot 10^4$	6	5.9	22
	Пиразин	Толуол – MeOH	$5.4 \cdot 10^3$	6	10.8	22
41	Этилендиамин	CHCl_3	$4.2 \cdot 10^3$	7	0.22	17
42	Віру	CH_2Cl_2	$3 \cdot 10^7$	—	—	32, 35
	Этилендиамин	CH_2Cl_2	$6.129 \cdot 10^5$	—	—	32, 35



Интересные данные были получены для димера **46** с краун-эфирным мостиком, способным связывать ионы Ba^{2+} (см.³⁷). С одной стороны, в присутствии перхлората бария этот димер обладает высоким сродством к диаминам. С другой стороны, наличие в системе диаминов и их координация порфириновыми фрагментами димера **46** повышает коэффициент экстракции солей бария из водной фазы в органическую.

Способность супрамолекулярных металлокомплексных систем на основе краунзамещенных порфиринов к распознаванию различных катионов металлов подробно рассмотрена в обзоре Цивадзе.³⁸

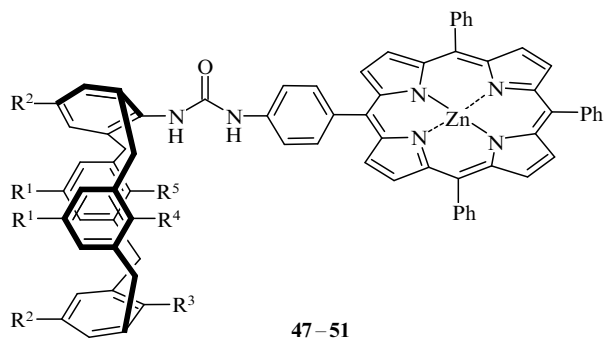
В последние два десятилетия довольно широко исследуется распознавание катионов металлов каликсаренами.^{39–41} Присоединение к молекулам каликсаренов порфириновых хромофоров дало возможность применять для изучения процессов связывания ионов различной природы спектрофотометрические методы, традиционно используемые в химии порфиринов. Появились работы^{42, 43} по применению каликсарен-порфириновых рецепторов для распознавания анионов, в основе которого лежит образование водородных связей с NH-группами соединяющих мостиков.

Анализ значений констант связывания K_a каликсарен-порфиринами **47–51** ионов Cl^- , Br^- , I^- и NO_3^- (табл. 4) показывает, что наилучшими распознавательными свой-

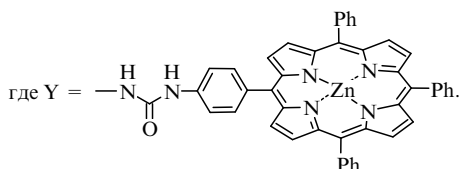
Таблица 4. Константы связывания анионов каликсарен-порфиринами **47–51** в CH_2Cl_2 при 24°C , полученные методом спектрофотометрического титрования.⁴³

Соединение	K_a , л·моль ⁻¹ анионов			
	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-
47	$6.3 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^2$	$8.2 \cdot 10^2$
48	$5.8 \cdot 10^5$	$7.8 \cdot 10^4$	$8.0 \cdot 10^3$	$3.0 \cdot 10^4$
49	$6.9 \cdot 10^5$	$6.9 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^4$
50	$1.4 \cdot 10^6$	$2.2 \cdot 10^5$	$2.9 \cdot 10^4$	—
51	$6.6 \cdot 10^5$	$6.5 \cdot 10^4$	$4.8 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^3$

ствами обладает соединение **50**, содержащее в нижнем ободе каликсареновой основы дополнительную комплексообразующую полость, которая сформирована четырьмя этилацетатными группами.⁴³

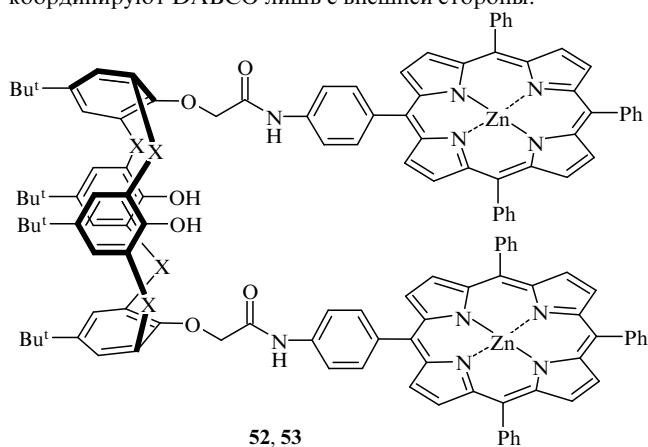


$R^1 = R^2 = \text{OPr}^n$; $R^3 = R^4 = R^5 = \text{H}$ (**47**), $R^3 = R^5 = \text{H}$, $R^4 = \text{Y}$ (**48**), $R^3 = \text{Y}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ (**49**); $R^1 = R^2 = \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R^3 = \text{Y}$, $R^4 = R^5 = \text{H}$ (**50**); $R^1 = \text{H}$, $R^2 = R^4 = R^5 = \text{OPr}^n$, $R^3 = \text{Y}$ (**51**),

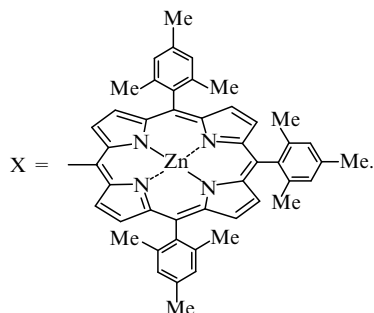
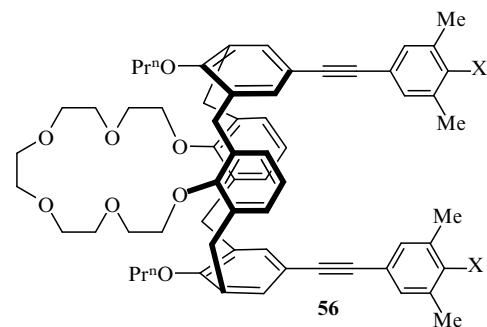
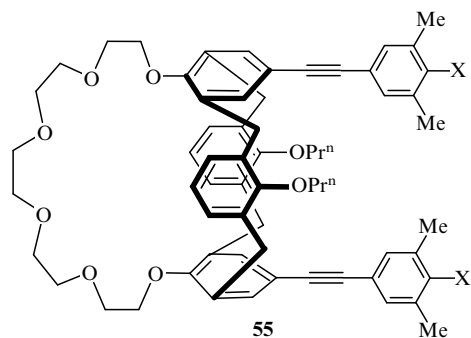
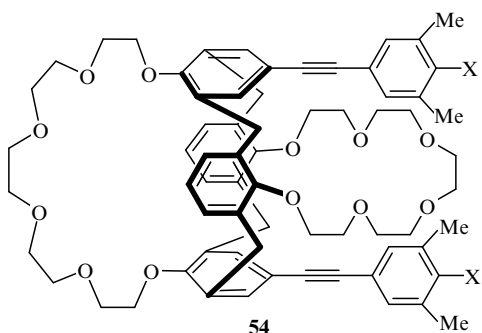


Анионы меньших размеров (Cl^- и Br^-) характеризуются более высокими константами связывания по сравнению с более крупными анионами I^- и NO_3^- , что указывает на наличие определенных стерических требований для процесса комплексообразования.

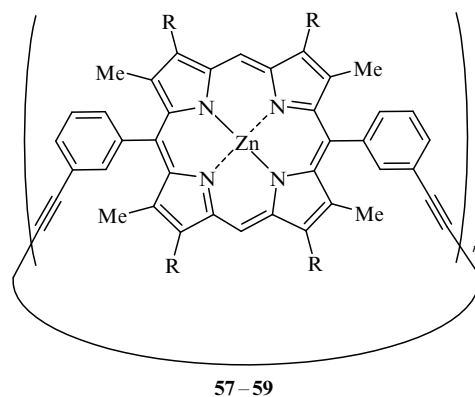
Способность каликсарен-порфириновых конъюгатов **52–56** распознавать бидентатные лиганды, и в частности DABCO, исследована в работах^{44,45}. Соединения **53**, **55** и **56** образуют комплексы состава 1 : 1, в которых DABCO координируется обоими порфириновыми фрагментами с $K_a \sim 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как производные **52** и **54** координируют DABCO лишь с внешней стороны.



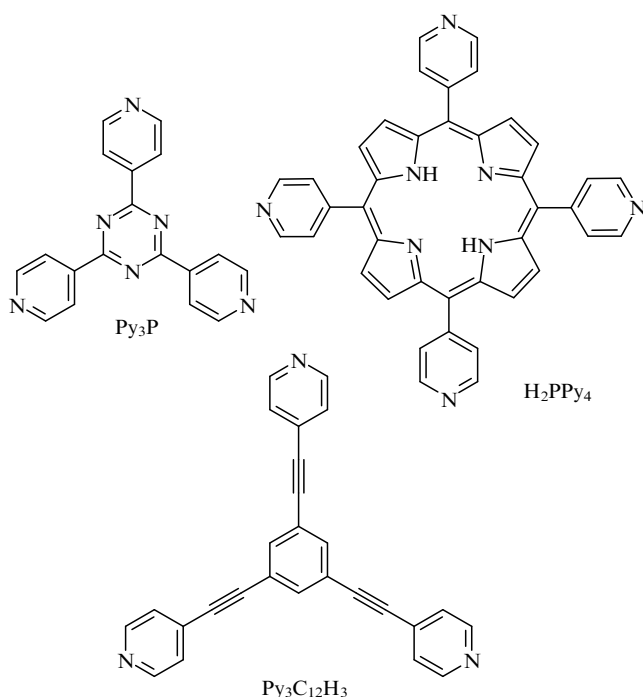
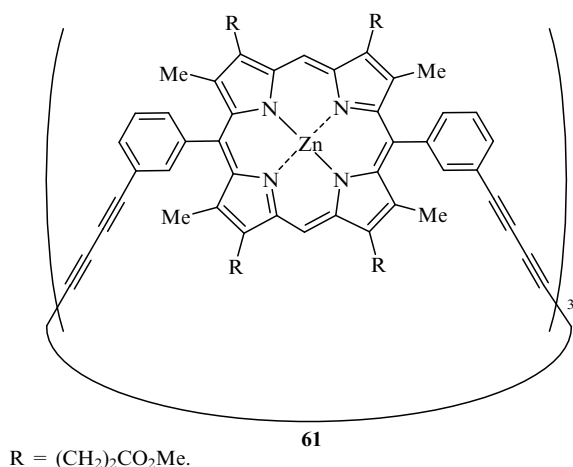
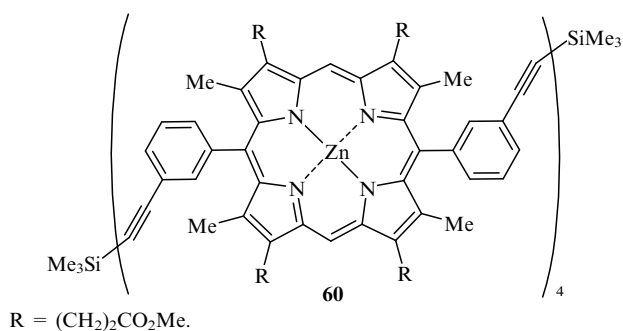
$\text{X} = \text{CH}_2$ (**52**), S (**53**).



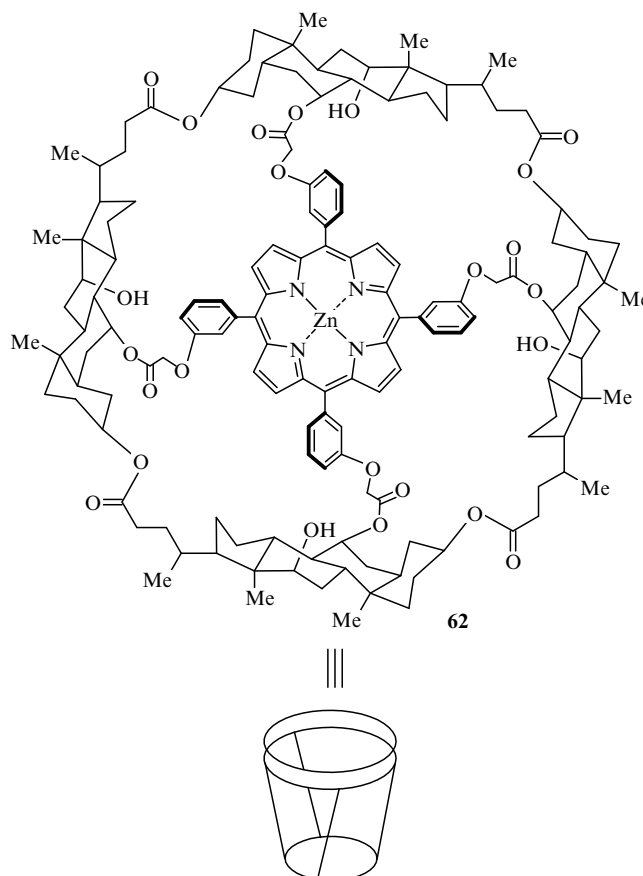
В работах^{24,46–50} проведено детальное изучение процессов связывания олигопиридильных лигандов ди-, три- и тетрамерными порфиринами. Хорошее геометрическое соответствие размеров полости рецептора и молекулы лиганда наблюдается для димерного порфирина **35** с bipy ($K_a = 6 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), тримерных порфиринов **57** и **58** с Py_3P ($K_a = 9 \cdot 10^9$ и $4 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно), циклического **59** и линейного тетрамерного порфирина **60** с H_2PPy_4 ($K_a = 2 \cdot 10^{10}$ и $7 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно).²⁴ Расстояние между порфириновыми фрагментами в димере **36** составляет $\sim 1.5 \text{ нм}$, что позволяет ему выступать в роли «хозяина» для соответствующего по геометрии «гостя» — бис(4-пиридил)ацетилена (Py_2C_2) ($K_a = 7 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). Тример **61** имеет обширную внутримолекулярную полость, диаметр которой совпадает с размером лиганда $\text{Py}_3\text{C}_{12}\text{H}_3$ ($K_a = 2 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).⁴⁷



$\text{R} = \text{Et}$, $n = 3$ (**57**); $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{Me}$; $n = 3$ (**58**), 4 (**59**).



Некоторые порфириновые производные холевой кислоты, например конъюгат **62**, способны образовывать так называемую «чашу», которая может быть использована для распознавания энантимеров различных оснований, в частности морфина.^{51, 52} Главной движущей силой связывания «чашей» лигандов является взаимодействие атома азота лиганда с атомом Zn «чаши». Помимо этого имеются дополнительные точки связывания рецептора с лигандом за счет образования водородных связей. Так, морфин образует с «чашей» две сильные водородные связи, и константы связывания (+)- и (-)-энантимеров морфина различаются в 43 раза.



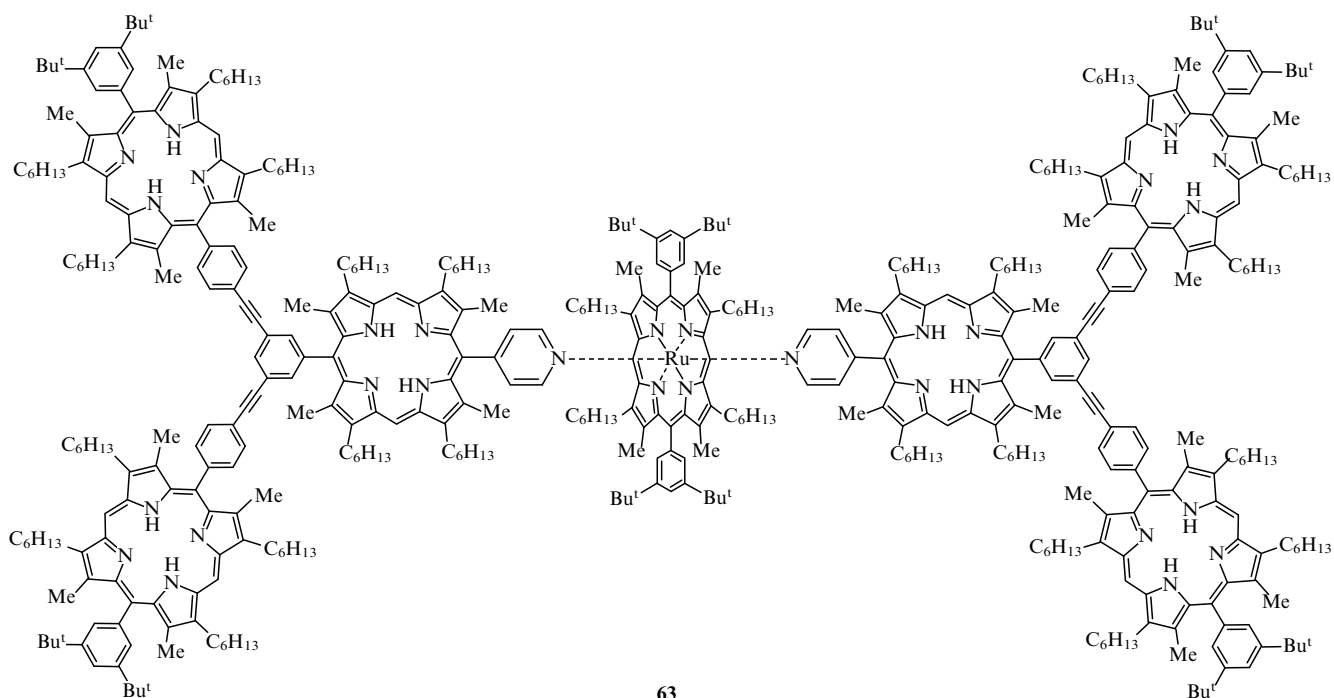
В работах^{36, 53} рассмотрены синтез и комплексообразующие свойства дендримеров, состоящих из 9 мономерных порфиринов, соединенных между собой ковалентными связями. Комплексообразующие свойства дендримеров, также как димеров **43** и **44**, зависят от гибкости связывающих порфириновые фрагменты мостиков. Дендримеры могут координировать DABCO как двумя параллельными порфириновыми фрагментами,³⁶ так и за счет односточного связывания каждого металлопорфиринового фрагмента с одной молекулой бидентатного лиганда.⁵³

Из комплексов порфиринов с другими металлами в качестве рецепторов наиболее широко используют Ni- и Ru-содержащие порфирины. Сила связывания азотистых оснований центральным атомом металла уменьшается в ряду Ru ≫ Zn ≫ Ni.^{54–57} На основе комплексов порфиринов с Ru были получены супрамолекулярные соединения, включающие 5, 7 и 9 порфиринов,⁵⁷ например ансамбль **63**.⁵⁵

IV. Распознавание порфириновыми молекулами аминокислот, пуриновых оснований, сахаров и хинонов

Кроме аксиальной координации металлопорфиринами лигандов в молекулярных комплексах большое значение имеют другие взаимодействия: водородные связи, ван-дер-ваальсовы и дисперсионные взаимодействия. Именно они играют существенную роль в процессах молекулярного распознавания порфиринами аминокислот, сахаров, хинонов, пуриновых оснований и др.

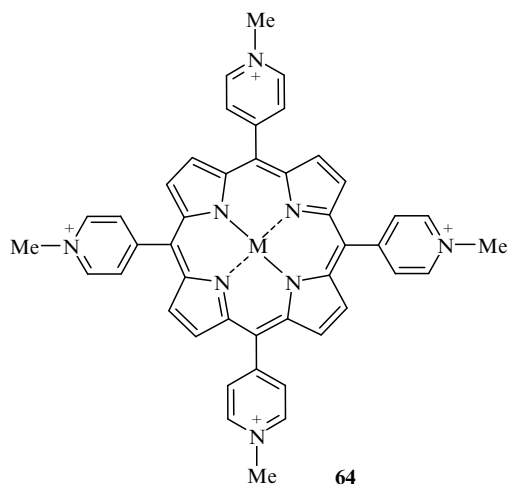
Распознавание аминокислот в водных средах было изучено в работах^{58, 59} на примере тетраakis(*N*-метилпиридил)-порфина, его цинкового и кобальтового комплексов **64**. В случае металлопорфиринов главной движущей силой распознавания аминокислот является аксиальная координация аминогруппы лиганда центральным атомом металла. Если в молекуле аминокислоты присутствует несколько электронодонорных групп, участие каждой из них в связывании с



63

координационным центром металлопорфирина зависит от pH среды. Так, для метионина при низких значениях pH (3.8) координация осуществляется за счет атома серы, а при высоких (pH 9.8) — посредством аминогруппы. Координация лизина при низких значениях pH в основном идет по α -NH₂-группе, в то время как при высоких значениях pH (10.3) в координации принимают участие как α -, так и ϵ -NH₂-группы.

Помимо аксиальной координации весомый вклад в процесс распознавания порфиринами аминокислот вносят дисперсионные взаимодействия между карбоксилат-анионом в молекуле «гостя» и катионом пиридиния в молекуле «хозяина». Величина дисперсионных взаимодействий также зависит от pH среды и возрастает с его увеличением.⁵⁹ В случае аминокислот с ароматическими заместителями — фенилаланина и триптофана — имеет место π - π -взаимодействие с порфириновой молекулой, стабилизирующее комплекс⁶⁰ и значительно увеличивающее константу связывания (с 60 л·моль⁻¹ для комплекса с глицином до 1200 л·моль⁻¹ для комплекса с триптофаном).⁵⁸



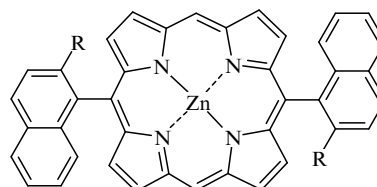
64

M = 2 H, Zn, Co.

В органических растворителях распознавание аминокислот порфириновыми комплексами осуществляется за

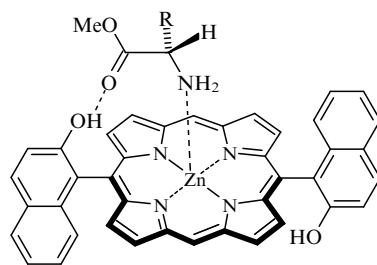
счет координации катионом металла с одновременным образованием водородных связей на периферии макроцикла.^{61–66}

В работе⁶³ были изучены комплексообразующие свойства металлопорфиринов **65–67** по отношению к ряду метиловых эфиров α -аминокислот. Наибольшие константы связывания наблюдаются в случае порфирина **66**. Комплекс **68** стабилизируется за счет координации аминогруппы центральным атомом цинка и образования водородной связи с периферийной OH-группой.



65–67

R = H (**65**), OH (**66**), OMe (**67**).



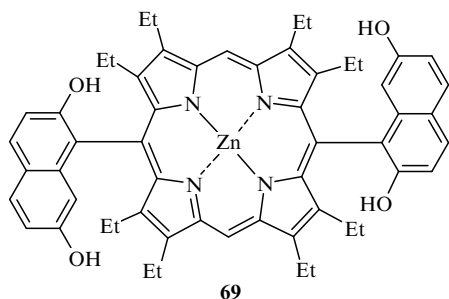
68

На основе сравнения распознавательной способности металлопорфиринов **65–67** был оценен вклад в общую энергию образования комплекса ($\Delta G_{\text{total}}^{\circ}$) ее составляющих: энергии аксиальной координации ($\Delta G_{\text{coord}}^{\circ}$) и образования водородных связей ($\Delta G_{\text{H-bond}}^{\circ}$). Если $\Delta G_{\text{coord}}^{\circ}$ для комплекса **66** в CH₂Cl₂ составляет –15 кДж·моль⁻¹, то $\Delta G_{\text{H-bond}}^{\circ}$ в зависимости от природы аминокислоты находится в пределах –1 ÷ –6 кДж·моль⁻¹. Из эфиров алифатических аминокислот порфирин предпочтительно связывает производные с объемистыми боковыми группами. Наибольшее абсолют-

ное значение $\Delta G_{\text{H-bond}}^{\circ}$ наблюдается для комплекса с L-лейцином (-6.2 кДж·моль $^{-1}$), а наименьшее — с глицином (-0.8 кДж·моль $^{-1}$).^{61, 63} Хотя величины K_a алифатических и ароматических (фенилаланина и триптофана) аминокислот с металлопорфирином **66** соизмеримы, высокие константы связывания ароматических аминокислот обусловлены не столько образованием водородных связей, сколько дополнительным π – π -взаимодействием.

Влияние положения гидроксильных групп в бензольных кольцах на способность арилпорфиринов распознавать метиловый эфир L-лейцина было изучено авторами работы⁶⁵. Сравнение комплексообразующих свойств арилпорфиринов с гидроксильными группами в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях бензольных колец показало, что водородные связи с аминокислотой ($\Delta G^{\circ} = -1 \div -1.4$ кДж·моль $^{-1}$) образуют лишь порфирины с гидроксильными группами в *орто*-положениях.

В молекуле порфиринового рецептора **69** гидроксильные группы расположены по обе стороны от плоскости макроцикла.⁶⁶

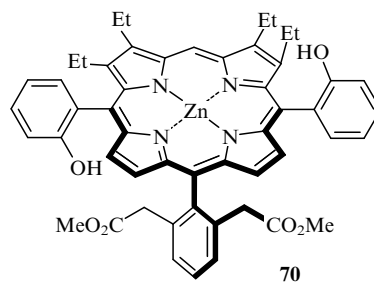


Наибольшая константа связывания ($6.9 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$) наблюдается в случае диметилового эфира аспарагиновой кислоты (две группы CO_2Me образуют водородные связи с OH-группами на периферии макроцикла), в то время как константа связывания метилового эфира лейцина в 4 раза меньше ($1.8 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$).

Для хирального распознавания оптически активных аминокислот широко используют взаимодействие по типу «гость – хозяин».⁶⁷ Порфириновые рецепторы, обладающие способностью к хиральному распознаванию аминокислот, помимо наличия двух точек связывания должны создавать стерические помехи при взаимодействии отдельных групп рецептора с боковыми заместителями лигандов. Эти стерические затруднения возникают в результате ограничения свободы вращения через «двухцентровое» связывание. Энер-

гия хирального распознавания $\Delta\Delta G_{\text{DL}}^{\circ}$ определяется как разница в энергиях связывания L- и D-энантиомеров: $\Delta\Delta G_{\text{DL}}^{\circ} = \Delta G_{\text{D}}^{\circ} - \Delta G_{\text{L}}^{\circ}$. Наиболее полный материал по порфиринам, обладающим способностью хирального распознавания аминокислот, представлен в обзоре³. В табл. 5 приведены данные по энергиям хирального распознавания аминокислот порфириновыми рецепторами **70–73**.

В случае порфирина **70** стерические помехи создаются двумя метилацетатными группами в положениях 2 и 6 бензольного кольца. Отсутствие хотя бы одной из метилацетатных или гидроксильных групп приводит к потере рецептором способности хирального распознавания.^{73, 74}



В «перепоясанном» порфирине **71** стерические затруднения возникают из-за наличия нитрофениловых групп в составе связывающих мостиков.^{69, 75} Порфирин **71**, обладающий внутренней хиральностью вследствие C_2 -симметрии, способен распознавать оптически активные аминокислоты. Максимальное абсолютное значение $\Delta\Delta G_{\text{DL}}^{\circ} = -5.28$ кДж·моль $^{-1}$ наблюдается для энантиомеров метилового эфира лейцина в CH_2Cl_2 .

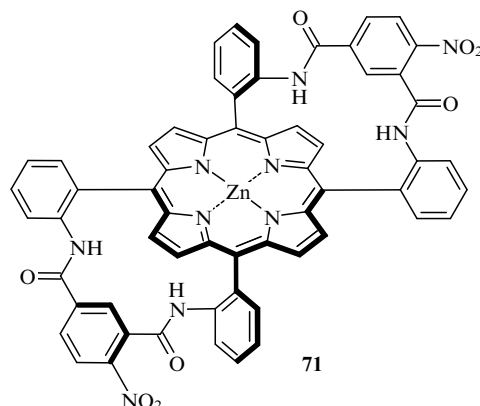
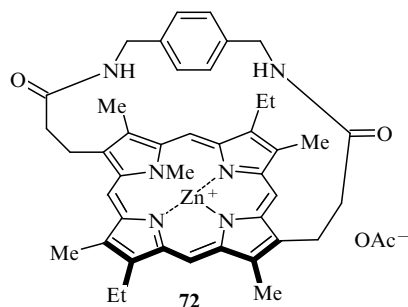


Таблица 5. Энергии хирального распознавания аминокислот порфириновыми рецепторами.

Порфирин	Производное аминокислоты	$\Delta\Delta G_{\text{DL}}^{\circ}$, кДж·моль $^{-1}$	Растворитель	Метод исследования	Ссылки
70	Метиловый эфир изолейцина	–2.47	CHCl_3	ЭСП ^a	68
	Метиловый эфир лейцина	–2.20	CHCl_3	ЭСП ^a	68
	Метиловый эфир валина	–2.21	CHCl_3	ЭСП ^a	68
	Метиловый эфир фенилаланина	–1.67	CHCl_3	ЭСП ^a	68
	Метиловый эфир аланина	–0.27	CHCl_3	ЭСП ^a	68
71	Метиловый эфир лейцина	–5.28	CH_2Cl_2	ЭСП ^a	69
	Метиловый эфир валина	–4.89	CH_2Cl_2	ЭСП ^a	69
	Метиловый эфир фенилаланина	–4.75	CH_2Cl_2	ЭСП ^a	69
	Метиловый эфир аланина	–3.43	CH_2Cl_2	ЭСП ^a	69
	N-(Бензилоксикарбонил)валинат	–7.74	CDCl_3	ЯМР ¹ H	70
72	N-(Бензилоксикарбонил)норвалинат	–5.64	CDCl_3	ЯМР ¹ H	70
	N-(Бензилоксикарбонил)лейцинат	–4.23	CDCl_3	ЯМР ¹ H	70
	Полиглутаминовая кислота	–4.18	$\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ (3 : 1)	ЭСП ^a	71
	Метиловый эфир гистидина	–6.4	CDCl_3	ЯМР ¹ H	72
73	Бензиловый эфир гистидина	–5.4	Дейтеротолуол	ЯМР ¹ H	72
	Бензиловый эфир лизина	–2.5	Дейтеротолуол	ЯМР ¹ H	72

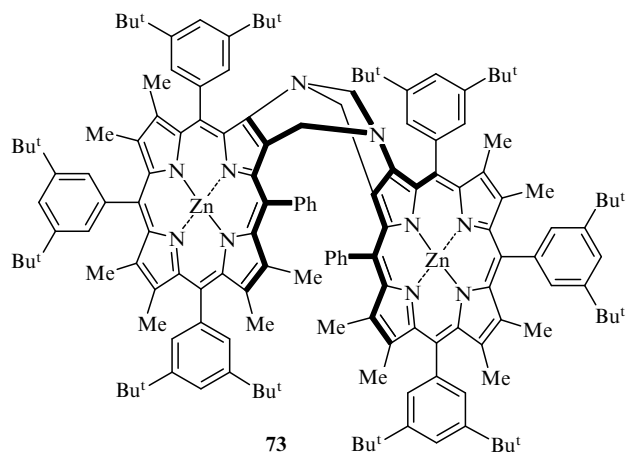
^a Данные получены методом спектрофотометрического титрования.

Работа ⁷⁰ посвящена распознаванию *N*-бензилоксикарбонилзамещенных аминокислот *N*-метилпорфириновым рецептором **72**. В качестве трех точек связывания, необходимых для хирального распознавания, выступают: координация катионом Zn(II) карбоксилат-аниона, водородная связь между амидной группой в составе «перепоясывающего» мостика и замещенной аминогруппой аминокислоты и стерические взаимодействия между боковым заместителем в молекуле аминокислоты и «перепоясывающим» мостиком порфирина.



Этот же рецептор **72** обладает высокой энергией хирального распознавания полиглутаминовой кислоты,⁷¹ которое осуществляется за счет взаимодействия между катионом Zn(II) и γ -карбоксильной группой лиганда.

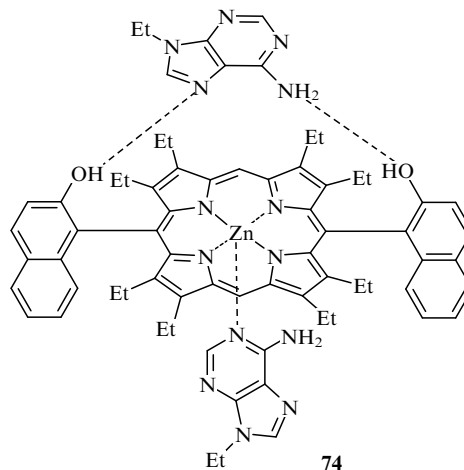
Энантиоселективное распознавание эфиров гистидина биспорфириновым рецептором **73**, содержащим жесткую структурно ограниченную хиральную полость, происходит за счет связывания двух центральных атомов цинка с двумя основными атомами азота в молекуле аминокислоты и стерических взаимодействий между стенками полости и боковым радикалом аминокислоты. Различие в свободных энергиях связывания для двух диастереомерных комплексов, составляющее в данном случае $\Delta\Delta G_{DL}^\circ = -6.4$ кДж·моль⁻¹, превышает аналогичные значения для комплексов порфириновых рецепторов **70** и **71** с производными нейтральных аминокислот (см. табл. 5). В то же время образование менее прочных комплексов между бензиловым эфиром лизина и димерным порфирином **73** и понижение энантиоселективности узнавания связано с большей гибкостью боковой цепи, соединяющей два атома азота в молекуле этого лиганда.



Хиральному распознаванию эфиров аминокислот посвящена также работа ⁷⁶, где в качестве рецептора используют порфирин **19**. Значения $\Delta\Delta G_{DL}^\circ$ серина и треонина в CD₂Cl₂ составляют 6.3 и 8.2 кДж·моль⁻¹ соответственно.

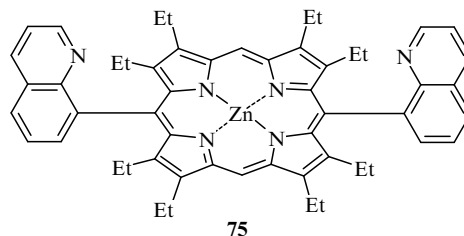
Способность порфириновых рецепторов распознавать пуриновые основания была изучена на примере комплексов с Rh(III) и Zn(II). Комплексы порфиринов с Rh(III) обладают очень сильным сродством к гетероциклическим основаниям, особенно к аденину. Например, *мезо*-тетрафенилпорфинат Rh(III) связывает 9-этиладенин с $K_a \sim 10^7$ л·моль⁻¹ в CH₂Cl₂, что говорит о необратимости этого процесса.⁷⁷ Координация 9-этиладенина ионом Rh(III) металлопорфирина осуществляется через N(1)-атом, о чем свидетельствуют рентгеноструктурные данные.⁶² В отличие от Rh(III)-содержащих порфиринов, процесс координации гетероциклических оснований комплексами порфиринов с Zn(II) является обратимым. Значения K_a комплексов Zn(II)-порфирин – пуриновое основание состава 1 : 1 находятся в пределах $10^2 - 10^4$ л·моль⁻¹ (см.⁷⁸).

Порфирины с двумя гидроксильными группами, расположенными по одну сторону макроцикла, образуют с аденином комплексы **74**, в которых одна из молекул аденина координируется катионом металла в центре тетрапиррольного фрагмента, а вторая связывается с гидроксильными группами в составе нафталиновых заместителей.



Такие порфирины называют «бидентатными», и константы связывания образуемых ими комплексов на несколько порядков выше.⁷⁸

Комплексы, в которых Zn-содержащие порфирины **19**, **69** и **75** связаны с молекулами сахаров, были изучены в работах ⁷⁹⁻⁸⁴. Установлено, что гидроксильные группы сахаров участвуют в образовании связей с катионом цинка координационного центра порфирина и с гетероатомами в составе периферийных заместителей. Константы связывания углевод-порфириновых комплексов представлены в табл. 6.

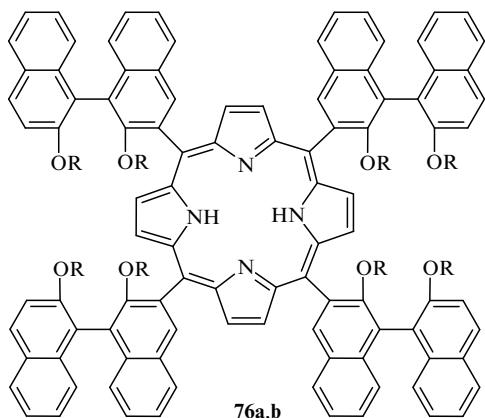


Помимо цинковых комплексов способностью распознавать сахара обладают и некоторые свободные основания порфиринов. Так, в работах Краля с соавт.⁸⁵⁻⁸⁷ для этой цели использованы порфириновые рецепторы с 1,1'-бинафтольными заместителями **76a,b** и циклические криптанд-порфи-

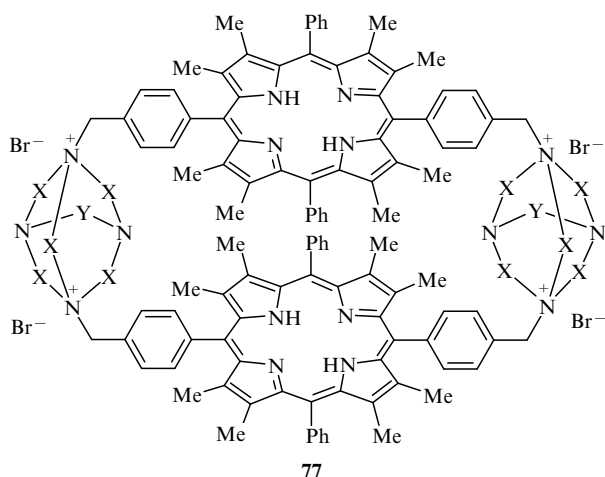
Таблица 6. Константы связывания сахаров порфириновыми рецепторами.

Порфирин	Сахар	K_a , л · моль ⁻¹	Растворитель	T , К	Ссылки
19	Октил- β -D-маннозид	$4.8 \cdot 10^3$	CH ₂ Cl ₂	297	79
	Октил- α -D-маннозид	$6.4 \cdot 10^3$	CH ₂ Cl ₂	297	79
	Октил- β -D-глюкозид	$1.4 \cdot 10^3$	CH ₂ Cl ₂	297	79
	Октил- α -D-глюкозид	$8.5 \cdot 10^2$	CH ₂ Cl ₂	297	79
69	Октил- β -D-маннозид	$2.97 \cdot 10^3$	CHCl ₃	288	81
	Октил- α -D-маннозид	$3.86 \cdot 10^3$	CHCl ₃	288	81
	Октил- β -D-глюкозид	$2.09 \cdot 10^3$	CHCl ₃	288	81
	Октил- α -D-глюкозид	$3.67 \cdot 10^3$	CHCl ₃	288	81
75	Октил- β -D-маннозид	$6.17 \cdot 10^4$	CHCl ₃	288	81
	Октил- α -D-маннозид	$1.55 \cdot 10^4$	CHCl ₃	288	81
	Октил- β -D-глюкозид	$4.14 \cdot 10^4$	CHCl ₃	288	81
	Октил- α -D-глюкозид	$7.57 \cdot 10^3$	CHCl ₃	288	81
76a	Октил- β -D-глюкозид	$0.08 \cdot 10^2$	DMSO	297	85
	Октил- α -D-глюкозид	$5.42 \cdot 10^2$	DMSO	297	85
76b	Октил- β -D-глюкозид	$1.96 \cdot 10^2$	DMSO	297	85
	Октил- α -D-глюкозид	$6.41 \cdot 10^2$	DMSO	297	85
77	D-глюкоза	$1.16 \cdot 10^2$	DMSO	297	85
	α -D-лактоза	$2.76 \cdot 10^3$	DMSO	297	85
	D-глюкоза	$3.3 \cdot 10^3$	H ₂ O	297	86
	Метил- α -D-глюкозид	$7.8 \cdot 10^3$	H ₂ O	297	86
	Октил- α -D-глюкозид	$7.2 \cdot 10^3$	H ₂ O	297	86

риновые конъюгаты **77**, которые эффективны в водных средах.

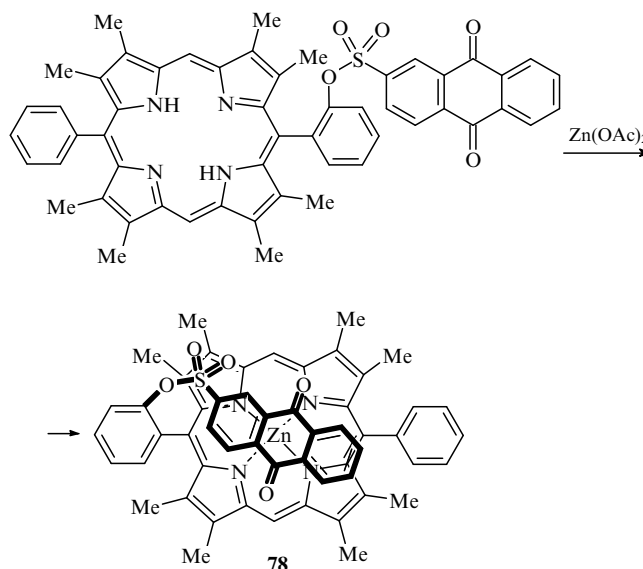


R = Me (a), H (b).



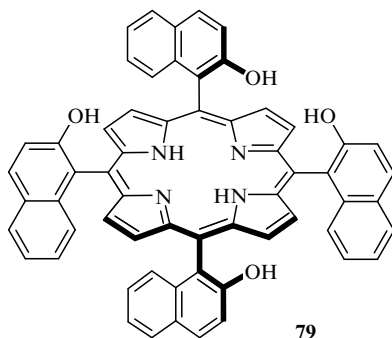
X = (CH₂)₆, Y = CO(CH₂)₄CO.

Результатом повышенного интереса к тройным системам донор–пигмент–акцептор для изучения отдельных стадий фотосинтеза стало появление большого количества работ по хинонзамещенным порфиринам, среди которых особого внимания заслуживают модельные соединения с хорошо определенной геометрией. Так, в работе⁸⁸ было установлено, что хиноновая группа в производном **78** находится над центральной частью плоскости порфиринового макроцикла, и ее расположение зависит от наличия катиона Zn(II). В присутствии Zn хиноновый фрагмент вступает с ним в донорно-акцепторное взаимодействие.

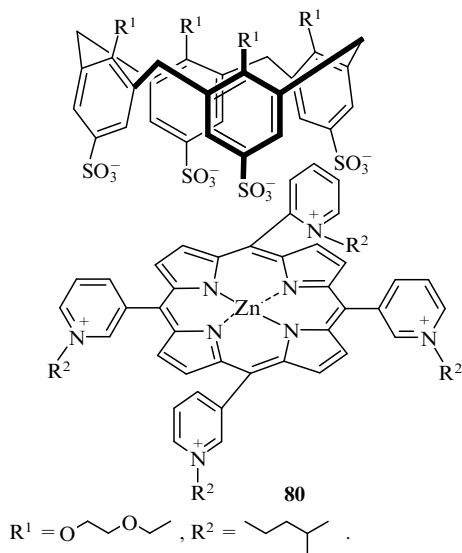


Способностью распознавать различные замещенные хиноны обладают порфирины с четырьмя гидроксильными группами, независимо от наличия металла в тетрапиррольном макроцикле. Особенно высокие значения констант связывания наблюдаются в случае порфирина **79** и метокси-замещенных хинонов. Так, величина константы связывания

2,3,5,6-тетраметокси-1,4-бензохинона рецептором **79** составляет $3.5 \cdot 10^4$ л · моль⁻¹ (см.⁸⁹).



В качестве примера супрамолекулярных систем на основе порфиринов, образованных только за счет электростатических взаимодействий, можно привести комплексы тетракаationных порфиринов цинка с тетраанионами каликс[4]-аренов.^{90, 91}



О прочности образуемых конъюгатов свидетельствуют высокие константы связывания: K_a комплекса **80** в CHCl_3 составляет $1.4 \cdot 10^7$ л · моль⁻¹ (см.⁹⁰).

* * *

Представленный материал свидетельствует о том, что порфирины и металлопорфирины могут быть использованы в качестве молекулярных рецепторов, способных связывать заряженные частицы и нейтральные молекулы различной природы. Особый интерес представляют циклофановые димерные порфирины, соединенные краун-эфирными или каликсареновыми фрагментами, которые обладают полифункциональной распознавательной способностью. Наличие в таких супрамолекулярных системах порфириновых хромофоров позволяет применять для изучения процессов комплексобразования спектrophотометрические методы, традиционно используемые в химии порфиринов. Это существенно расширяет возможности и перспективы практического применения модифицированных порфиринов в качестве селективных рецепторов в процессах экстракции, мембранного переноса, а также в качестве сверхчувствительных сенсоров для хранения, передачи и отображения информации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке комплексной программы РАН «Новые принципы и методы

создания и направленный синтез веществ с заданными свойствами» (проект № 15.04).

Литература

1. J.K.M.Sanders. In *The Porphyrin Handbook*. Vol. 3. (Eds K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard). Academic Press, New York, 2000. P. 347
2. H.Ogoshi, T.Mizutani, T.Hayashi, Y.Kuroda. In *The Porphyrin Handbook*. Vol. 6. (Eds K.M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard). Academic Press, New York, 2000. P. 280
3. J.Weiss. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **40**, 1 (2001)
4. Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков. *Успехи химии*, **70**, 656 (2001)
5. Б.Д.Березин, Н.С.Ениколопян. *Металлопорфирины*. Наука, Москва, 1988
6. M.Nappa, J.S.Valentine. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5075 (1978)
7. B.Cheng, W.R.Scheidt. *Inorg. Chim. Acta*, **237**, 5 (1995)
8. H.Imai, S.Nakagawa, E.Kyuno. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6719 (1992)
9. Б.Д.Березин, О.И.Койфман. *Успехи химии*, **49**, 2389 (1980)
10. О.И.Койфман, Т.А.Королёва, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **4**, 1339 (1978)
11. Т.А.Королёва, О.И.Койфман, Б.Д.Березин. *Журн. физ. химии*, **7**, 2007 (1981)
12. Т.В.Карманова, О.И.Койфман, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **9**, 772 (1983)
13. S.Bélanger, M.H.Keefe, J.L.Welch, J.T.Hupp. *Coord. Chem. Rev.*, **190–192**, 29 (1999)
14. С.В.Зайцева. Дис. канд. хим. наук. ИХР РАН, Иваново, 1999
15. E.F.Caldin, J.P.Field. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1923 (1982)
16. G.R.Miller, G.D.Dorough. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3977 (1952)
17. С.Г.Пуховская, Л.Ж.Гусева, Е.М.Кувшинова, Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков. *Коорд. химия*, **24**, 851 (1998)
18. S.J.Cole, G.C.Curthoys, E.A.Magnusson, J.N.Phillips. *Inorg. Chem.*, **11**, 1024 (1972)
19. O.Middel, W.Verboom, D.N.Reinholdt. *J. Org. Chem.*, **66**, 3998 (2001)
20. R.P.Bonar-Law, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3085 (1995)
21. C.A.Hunter, M.N.Meah, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5773 (1990)
22. О.Е.Сторонкина, Г.М.Мамардашвили, Н.Ж.Мамардашвили. В кн. *Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах*. (Тез. докл. IX Междунар. конф.). Иваново, Плес, 2004. С. 130
23. R.S.Wylie, E.G.Levy, J.K.M.Sanders. *Chem. Commun.*, 1611 (1997)
24. H.L.Anderson, S.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2231 (1995)
25. W.Zielenkiewicz, N.S.Lebedeva, M.Kaminski, E.V.Antina, A.I.Vyugin. *J. Therm. Anal.*, **58**, 741 (1999)
26. А.И.Вьюгин, Г.А.Крестов. В кн. *Растворы неэлектролитов в жидкостях*. Наука, Москва, 1989. С. 137
27. В.И.Смирнов, А.И.Вьюгин, Г.А.Крестов. *Коорд. химия*, **16**, 896 (1990)
28. H.Imai, E.Kyuno. *Inorg. Chem.*, **29**, 2416 (1990)
29. H.L.Anderson, C.A.Hunter, M.N.Meah, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5780 (1990)
30. J.Froidevaux, P.Ochsenbein, M.Bonin, K.Scheck, P.Maltese, J.-P.Gisselbrecht, J.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12362 (1997)
31. H.Imai, Y.Uemori. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1793 (1994)
32. I.P.Danks, I.O.Sutherland, C.H.Yap. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 421 (1990)
33. Н.Ж.Мамардашвили, О.А.Голубчиков. *Успехи химии*, **69**, 337 (2000)
34. Л.Ж.Гусева. Дис. канд. хим. наук. ИХР РАН, Иваново, 2000
35. I.P.Danks, T.G.Lane, I.O.Sutherland, M.Yap. *Tetrahedron*, **48**, 7679 (1992)
36. C.C.Mak, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 3020 (1998)

37. Y.Yubo, Y.Murai, J.Yamanaka, S.Tokita, Y.Ishimavu. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6019 (1999)
38. А.Ю.Цивадзе. *Успехи химии*, **73**, 3 (2004)
39. А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хуторский. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. Наука, Москва, 1991
40. Э.А.Шокова, В.В.Ковалёв. *Журн. орг. химии*, **39**, 13 (2003)
41. E.Ghidini, F.Ugozzoli, R.Ungaro, S.Harkema, A.A.El-Fadl, D.N.Reinhoudt. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6979 (1990)
42. P.D.Beer. *Chem. Commun.*, 689 (1996)
43. M.Dudić, P.Lhoták, H.Petríčkova, I.Stibor, P.Prošková. *Org. Lett.*, **5**, 149 (2003)
44. M.Dudić, P.Lhoták, H.Petríčkova, I.Stibor, K.Lang, J.S.Kora. *Tetrahedron*, **59**, 2409 (2000)
45. D.Jokic, Z.Asfari, J.Weiss. *Org. Lett.*, **4**, 2129 (2002)
46. H.L.Anderson, S.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2223 (1995)
47. H.L.Anderson, C.J.Walter, A.Vidal-Ferran, R.A.Hay, P.A.Lowden, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2275 (1995)
48. Z.Clyde-Watson, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *New J. Chem.*, 1135 (1998)
49. A.Vidal-Ferran, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *Inorg. Chem.*, **36**, 6117 (1997)
50. A.Vidal-Ferran, Z.Clyde-Watson, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *J. Org. Chem.*, **62**, 240 (1997)
51. R.P.Bonar-Law, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 456 (1993)
52. R.P.Bonar-Law, L.G.Mackay, C.J.Walter, V.Marvaud, J.K.M.Sanders. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 803 (1994)
53. C.C.Mak, D.Pomeranc, M.Montalti, L.Prodi, J.K.M.Sanders. *Chem. Commun.*, 1083 (1999)
54. C.C.Mak, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *Chem. Commun.*, 1085 (1999)
55. S.L.Darling, C.C.Mak, N.Bampos, N.Feeder, S.J.Teate, J.K.M.Sanders. *New J. Chem.*, **23**, 359 (1999)
56. V.Marvaud, A.Vidal-Ferran, S.J.Webb, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 985 (1997)
57. H.-J.Kim, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8120 (1999)
58. E.Mikros, A.Gaudemer, R.Pasternack. *Inorg. Chim. Acta*, **153**, 199 (1988)
59. C.Verchere-Beaur, E.Mikros, M.Perree-Fauvet. *J. Inorg. Biochem.*, **40**, 127 (1990)
60. C.A.Hunter, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5525 (1990)
61. Y.Kuroda, H.Ogoshi. *Synlett*, 319 (1994)
62. T.Mizutani, H.Ogoshi. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5369 (1996)
63. T.Mizutani, T.Ema, T.Yoshida, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *Inorg. Chem.*, **32**, 2072 (1993)
64. Y.Aoyama, A.Yamagishi, M.Asagawa, H.Toi, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4076 (1988)
65. Н.Ж.Мамардашвили, О.Е.Сторонкина, Г.М.Мамардашвили. *Коорд. химия*, **30**, 416 (2004)
66. T.Mizutani, T.Murakami, T.Kurahashi, H.Ogoshi. *J. Org. Chem.*, **61**, 539 (1996)
67. D.J.Cram. In *Host Guest Chemistry. Vol. 1*. (Ed. F.Vögtle). Springer, Berlin, 1981. P. 43
68. T.Ema, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *Tetrahedron*, **51**, 473 (1995)
69. Y.Kuroda, Y.Kato, T.Higashioji, H.Ogoshi. *Angew. Chem.*, **105**, 774 (1993)
70. K.Konishi, K.Yahara, H.Toshishige, T.Aida, S.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1337 (1994)
71. K.Konishi, S.-I.Kimata, K.Yoshida, M.Tanaka, T.Aida. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2823 (1996)
72. M.J.Crossley, L.G.Mackay, A.C.Try. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1925 (1995)
73. T.Mizutani, T.Ema, T.Tomita, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 520 (1993)
74. T.Mizutani, T.Ema, T.Tomita, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4240 (1994)
75. Y.Kuroda, Y.Kato, T.Higashioji, J.-Y.Hasegawa, S.Kawanami, M.Takahashi, N.Shiraishi, K.Tanabe, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10950 (1995)
76. R.P.Bonar-Law. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12397 (1995)
77. H.Ogoshi, H.Hatakeyama, K.Yamamura, Y.Kuroda. *Chem. Lett.*, 51 (1990)
78. H.Ogoshi, H.Hatakeyama, J.Kotani, A.Kawashima, Y.Kuroda. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8181 (1991)
79. R.P.Bonar-Law, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 259 (1995)
80. T.Mizutani, T.Murakami, N.Matsumi, T.Kurahashi, H.Ogoshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1995)
81. T.Mizutani, T.Kurahashi, T.Murakami, N.Matsumi, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8991 (1997)
82. M.Tichy. *Adv. Org. Chem.*, **5**, 115 (1965)
83. H.S.Aaron. *Top. Stereochem.*, **11**, 1 (1979)
84. F.A.J.Singelenberg, J.H.van der Maas. *J. Mol. Struct.*, **243**, 111 (1991)
85. O.Rusin, V.Král. *Chem. Commun.*, 2367 (1999)
86. V.Král, O.Rusin, F.P.Schmidtchen. *Org. Lett.*, **3**, 873 (2001)
87. V.Král, J.L.Sessler. *Tetrahedron*, **51**, 539 (1995)
88. G.M.Sanders, M.van Dijk, A.van Veldhuizen, H.C.van der Plas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1311 (1986)
89. T.Hayashi, T.Miyahara, N.Koide, Y.Kato, H.Masuda, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7281 (1997)
90. R.Fiammengio, P.Timmerman, F.de Jong, D.N.Reinhoudt. *Chem. Commun.*, 2313 (2000)
91. R.Purrello, R.Geremia, L.Randaccio, F.G.Gulino, V.Ravone. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 4245 (2001)

SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF PORPHYRINS

G.M.Mamardashvili, N.G.Mamardashvili, O.I.Koifman

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

1, Ul. Akademicheskaya, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(0932)33-6237

Published data on the complexing properties of porphyrins and their ability to recognise charged species and neutral molecules of various natures are described systematically.

Bibliography — 91 references.

Received 29th June 2004