

Самоорганизующиеся системы на основе порфиринов

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

Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1, факс (4932)33–6237

Систематизированы литературные данные по самоорганизующимся системам на основе порфириновых макроциклов. Обсуждены основные принципы, механизмы и движущие силы межмолекулярного комплексобразования. Рассмотрены примеры супрамолекулярных ансамблей и факторы, позволяющие эффективно контролировать процесс их формирования.
Библиография — 133 ссылки.

Оглавление

I. Введение	60
II. Самосборка порфиринов цинка, содержащих фрагменты азотистых оснований	61
III. Селективное связывание пиридил- и пирозолилпорфиринов порфиринами цинка	64
IV. Супрамолекулярные порфириновые олигомеры на основе ионов Ru(II), Pt(II) и Pd(II)	65
V. Тетрапиррольные молекулярные ансамбли, связанные посредством координации с полидентатными лигандами	71
VI. Тетрапиррольные молекулярные ансамбли, связанные посредством водородных связей	74

I. Введение

Последние достижения супрамолекулярной химии и наиболее перспективные области ее практического применения связаны с эффектами молекулярного распознавания и образованием сложных пространственно организованных супрамолекулярных структур за счет процессов самосборки и самоорганизации.

Термин «самосборка» — более широкий, чем понятие «самоорганизация», он означает спонтанную ассоциацию двух или более компонентов, приводящую к дискретным супрамолекулам или к протяженным полимолекулярным ансамблям (молекулярным слоям пленок). Этот процесс происходит благодаря невалентным взаимодействиям.^{1,2}

Самоорганизация — это упорядоченная ассоциация при заданных условиях отдельных составных компонентов в

супрамолекулярные структуры,¹ которые характеризуются определенным пространственным расположением компонентов (архитектурой) и межмолекулярными взаимодействиями, удерживающими их вместе. Супрамолекулярные структуры обладают вполне определенными конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами. В них могут быть выделены различные типы взаимодействий: координационные (с ионами металлов), донорно-акцепторные, электростатические, ван-дер-ваальсовы, водородные связи и т.д. Хотя межмолекулярные взаимодействия могут быть разными — от слабых до очень сильных, — они всегда слабее, чем ковалентные связи. Поэтому супрамолекулярные ассоциаты термодинамически менее стабильны и динамически более гибки, чем молекулы.

С недавнего времени самоорганизация порфиринов и металлопорфиринов привлекает пристальное внимание ученых. Порфириновые ансамбли представляют интерес с фундаментальной точки зрения как модели для изучения процесса фотосинтеза, в частности структуры фотосинтетического реакционного центра. Мультипорфириновые системы могут рассматриваться как биомиметические модели, выполняющие различные функции, например каталитические, и найти применение в качестве фотопреобразующих устройств, проводящих материалов, молекулярных проводов, молекулярных выключателей, фотонных трубок и молекулярных элементов для хранения информации в электронике.

Одно из направлений исследования порфириновых олигомеров сфокусировано на селективном связывании субстратов различной природы. Это явление обусловлено определенной геометрией полостей, образованных близко расположенными порфириновыми фрагментами, и наличием различных функциональных групп на периферии тетрапиррольных макроциклов. Целенаправленное модифицирование порфиринов и металлопорфиринов с целью создания химических систем с заданной геометрией и специфическими

Г.М.Мамардашвили. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории новых материалов на основе макроциклических соединений ИХР РАН. Телефон: (4932)33–6990, доб. 227; e-mail: gmm@isc-ras.ru

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

Н.Ж.Мамардашвили. Доктор химических наук, заведующий лабораторией координационной химии растворов ароматических макроциклических соединений того же института.

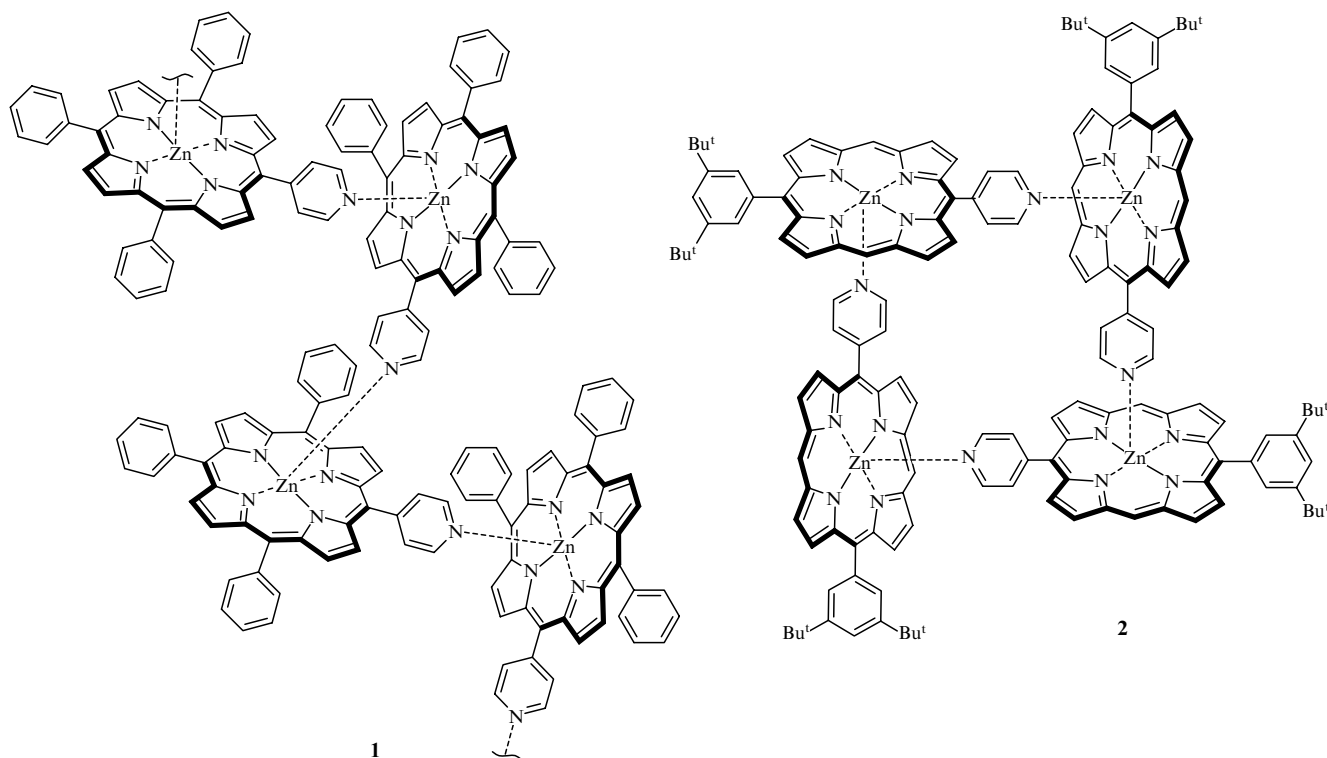
Телефон: (4932)33–6990, доб. 265; e-mail: ngm@isc-ras.ru

Область научных интересов: порфирины, каликс[4]арены: синтез, спектроскопия и комплексобразование.

О.И.Койфман. Доктор химических наук, заведующий лабораторией «Новые материалы на основе макроциклических соединений» того же института. Телефон: (4932)32–9241.

Область научных интересов: синтетическая химия порфиринов, спектроскопия, координационная химия.

Дата поступления 31 июля 2007 г.



электронными свойствами является важной задачей современной химии.

В обзоре³ по супрамолекулярной химии порфиринов систематизированы известные литературные данные по комплексообразующим свойствам и распознавательной способности порфириновых рецепторов по отношению к ионам и нейтральным молекулам различной природы. Особенности распознавания оптически активных молекул ахиральными порфиринами посвящена обзорная статья⁴. В настоящей работе обобщены сведения по самоорганизующимся системам на основе тетрапиррольных макроциклов, опубликованные за последние 10–15 лет. Рассмотрены основные принципы, механизмы и движущие силы образования супрамолекулярных ансамблей, а также факторы, позволяющие осуществлять эффективный контроль за этим процессом.

II. Самосборка порфиринов цинка, содержащих фрагменты азотистых оснований

Наиболее склонны к образованию супрамолекулярных олигомеров порфирины и металлопорфирины, содержащие фрагменты азотистых гетероциклов или анилина.^{5,6} Пиридил-, пиразолил-, имидазолил-, аминифенилпорфиринов цинка обычно существуют в виде линейных или циклических ассоциатов, состав и строение которых зависят от природы заместителей на периферии макроцикла.

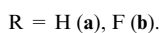
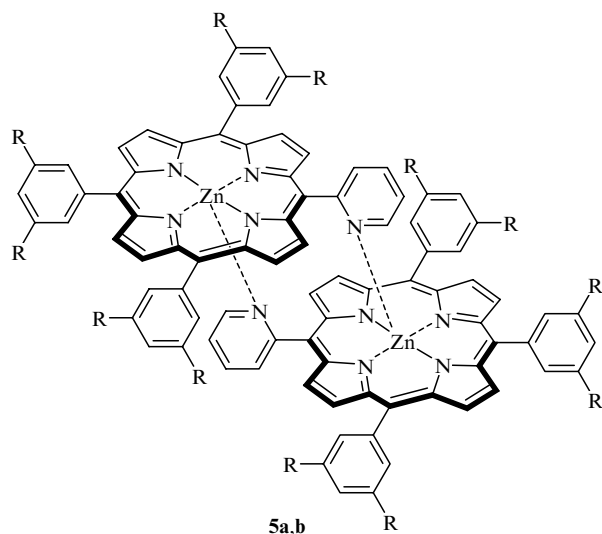
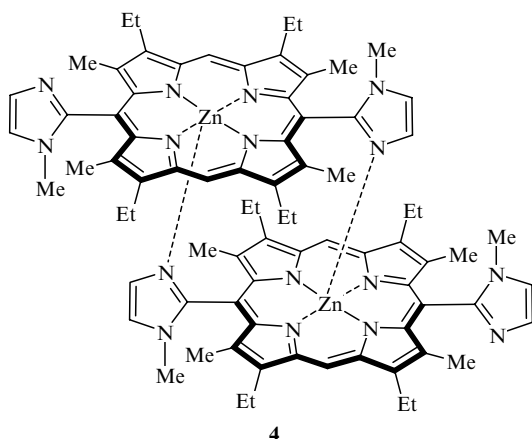
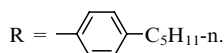
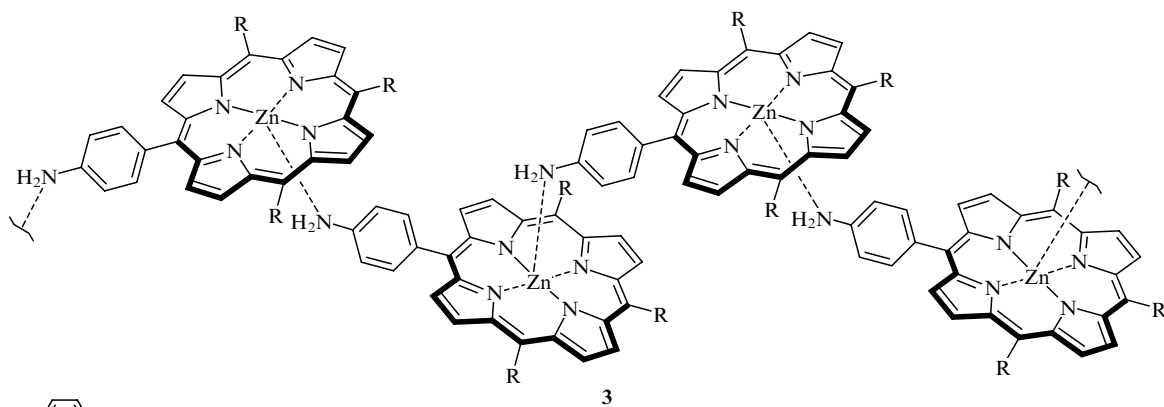
Например, 5-(4-пиридил)-10,15,20-трифенилпорфиринат цинка (ZnMPyTPP) образует зигзагообразные ассоциаты **1** в результате координации атома азота *мезо*-пиридильного заместителя одного порфирина катионом цинка соседнего макроцикла. Первоначально существование таких металлопорфириновых олигомеров было зафиксировано спектральными методами (электронной спектроскопией и ЯМР ¹H) в хлороформе, а затем подтверждено данными РСА.^{7,8} Как показали рентгеноструктурные исследования, угол наклона плоскостей пиридильного фрагмента ZnMPyTPP и смежного порфиринового макроцикла составляет 25°. В растворе число порфириновых звеньев в такой цепочке зависит от концентрации порфирината.

В то же время 5-(4-пиридил)-15-[3,5-ди(*tert*-бутил)фенил]порфиринат цинка формирует квадратные тетрамеры **2**, устойчивые как в растворах, так и в твердом состоянии.⁹

Открытые линейные олигомеры **3** обнаружены методом ЯМР ¹H в растворах *n*-аминофенилпорфирината цинка в дейтерохлороформе.¹⁰ Однако попытки доказать существование таких агрегатов с помощью масс-спектрометрии, осмометрии и электронной спектроскопии оказались неудачными.

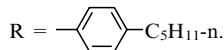
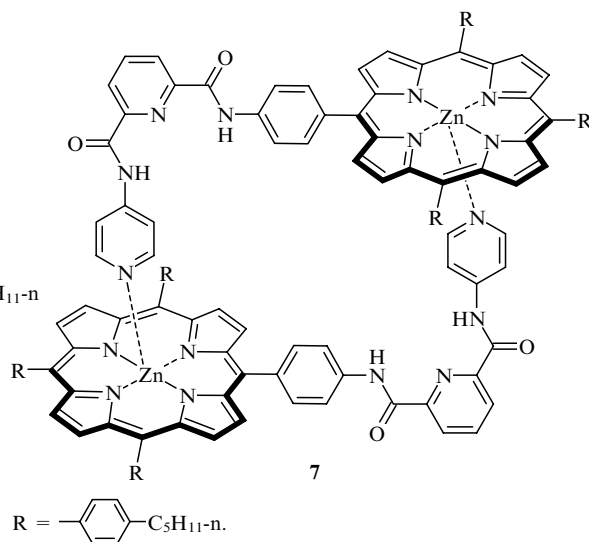
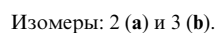
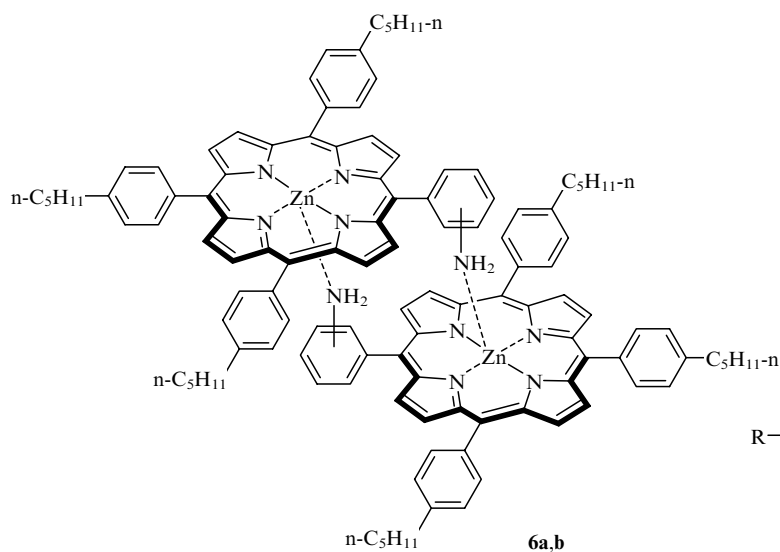
Ряд пиридил-, имидазолил- и аминифенилпорфиринов, содержащих атомы азота в положениях 2 или 3 (гетеро)циклического *мезо*-заместителя, дает устойчивые димерные супрамолекулярные комплексы с «соскользнувшей» (slipped) циклофановой архитектурой. Согласно данным работы¹¹, октаалкилпорфиринат цинка с двумя *N*-метилимидазольными кольцами в положениях 5 и 15 макроцикла образует димер **4**. С помощью спектроскопии ЯМР ¹H показано, что мономерные фрагменты в комплексе **4** имеют циклофановую структуру, при которой макроциклы накладываются друг на друга по принципу «край к краю». Помимо координационных связей такой димерный комплекс стабилизируется экситонными взаимодействиями между порфириновыми макроциклами и одним из имидазольных колец каждого порфирина. Расстояние между порфириновыми фрагментами в таком димере составляет ~3.2 Å. Димеризация сопровождается bathochromным сдвигом полос в электронном спектре поглощения (ЭСП) и спектре флуоресценции по сравнению со спектрами разбавленных растворов исходного порфирината цинка. Такие комплексы устойчивы уже при концентрации субстрата 10⁻⁷ моль · л⁻¹.

В работе¹² показано, что при аналогичной димеризации пиридилпорфиринов цинка помимо bathochromного сдвига наблюдается расщепление полосы Sore в ЭСП. Структуры димеров **5a,b**, содержащих 2-пиридильные заместители в *мезо*-положениях порфиринов, были установлены методом РСА. Вследствие межмолекулярной координации с атомами азота пиридиновых циклов ионы цинка выведены из плоскости и смещены от центров тетрапиррольных макроциклов. Такие димеры стабилизируются сильным π–π-стэкинг-взаимодействием.

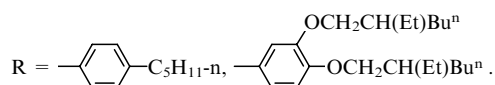
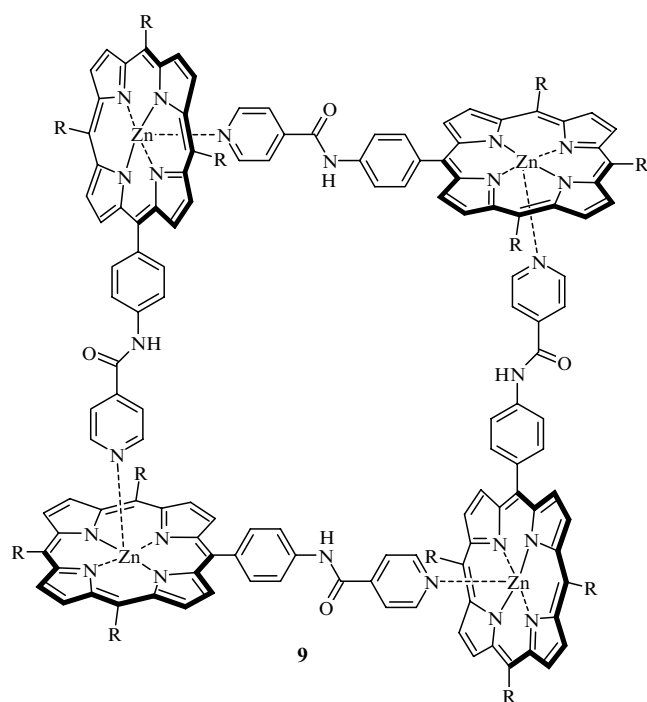
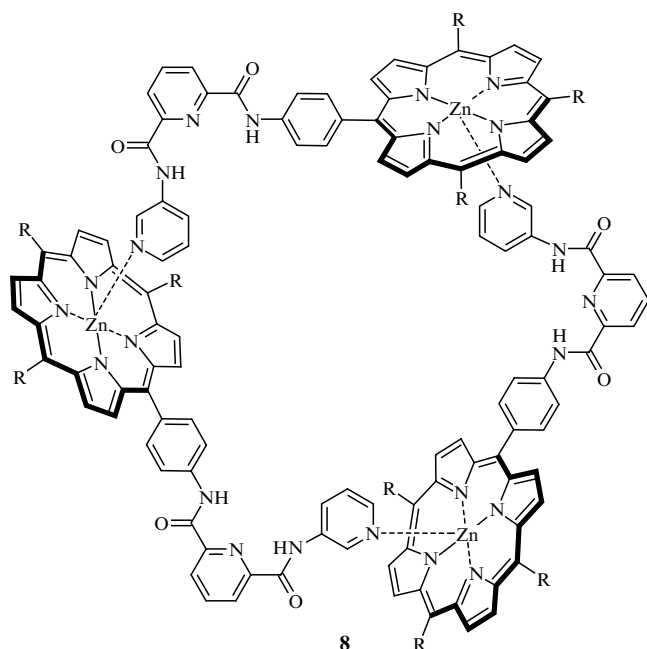


орто- и *мета*-Замещенные аминифенилпорфирилаты цинка в дейтерохлороформе также могут образовывать циклические димеры **6a,b** с «соскользнувшей» циклофановой структурой.^{10, 13} Однако такие системы в целом менее устойчивы, чем пиридилпорфириновые комплексы: константы устойчивости различаются почти на порядок.

Различные стабильные супрамолекулярные комплексы получены из порфиринов цинка, содержащих *мезо*-арильные заместители с концевыми пиридилными фрагментами. Оказалось, что структуру ассоциата определяет не только тип замещения пиридинового кольца, но и длина периферийной группы. Так, если *мезо*-заместитель в порфириновом



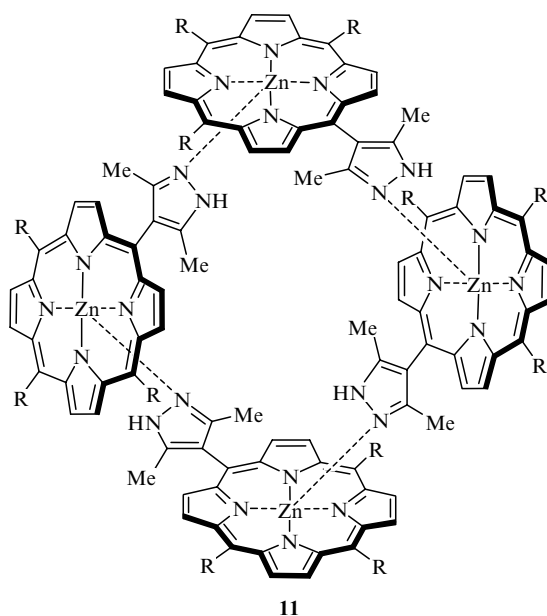
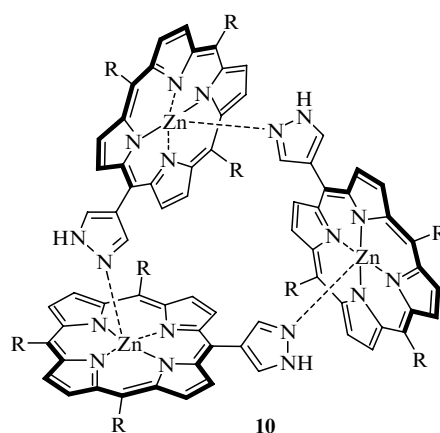
макроцикле имеет концевую 4-пиридинильную группу и длинную цепочку гетероатомов, такой порфирин образует стабильный супрамолекулярный димер **7**.¹⁴ В димере **7** существует достаточно сильное экситонное взаимодействие между π -электронными системами соседних порфириновых макроциклов, что отражается в уширении полосы Соре в ЭСП и уменьшении ее интенсивности по сравнению с полосой в спектре соответствующего мономера.



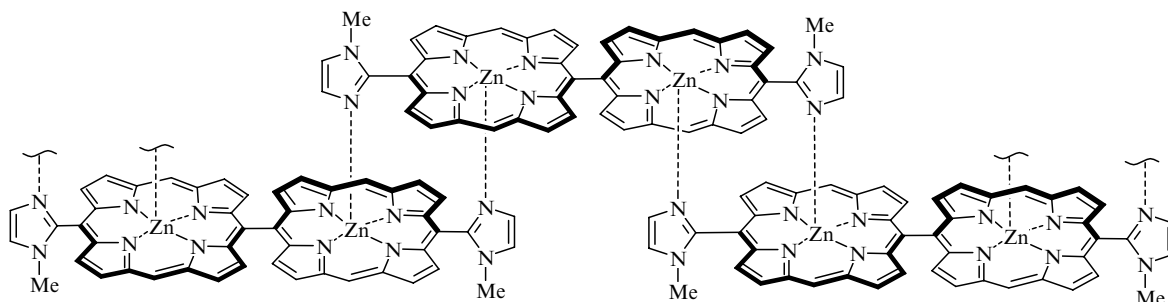
Однако аналогичный порфирин, отличающийся лишь положением донорного атома азота в составе периферийного заместителя, формирует циклический тример **8**.¹⁵ Модифицирование спейсера, связывающего положение 5 порфи-

ринового макроцикла и 4-пиридинильную группу, также изменяет пространственное расположение донорного атома азота, и в результате образуется циклическая тетрамерная супрамолекулярная структура **9**. Отметим, что природа других *мезо*-заместителей в положениях 10, 15 и 20 существенно не влияет на процесс самосборки.¹⁵

Авторы работы¹⁶ исследовали образование циклических систем **10** и **11** на основе пирозолилпорфиринов цинка. Установлено, что количество порфириновых единиц в ассоциате зависит от наличия заместителей в пирозольном кольце. Так, в случае незамещенного пирозольного цикла формируется тример **10**, а в случае 3,5-диметилпирозольного — тетрамер **11**. Константы устойчивости образующихся олигомеров равны $3.5 \cdot 10^7 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{13} \text{ л}^3 \cdot \text{моль}^{-3}$ соответственно (для сравнения, константа устойчивости комплекса тетрапирилпорфиринов цинка с пиразолом составляет $630 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). Существование три- (**10**) и тетрамеров (**11**) подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.



Биспорфиринат цинка с *N*-метилимидазол-2-ильными заместителями в противоположных *мезо*-положениях формирует одномерную цепь **12** за счет координации катионами цинка в составе тетрапиррольных макроциклов одного димера атомов азота имидазольных колец на периферии



12

двух других димеров. Длина такой цепочки может достигать 150 порфириновых единиц.¹⁷

III. Селективное связывание пиридил- и пиазолилпорфиринов порфиринами цинка

Свободные основания порфиринов, содержащих азотистые гетероциклы в качестве заместителей, обычно не образуют супрамолекулярных ансамблей. Однако они могут инициировать процесс самоорганизации системы, формируя вокруг себя окружение, включающее от одного до четырех координационно-ненасыщенных порфиринов. Согласно данным работ^{18,19}, селективное взаимодействие моно-(4-пиридил)порфиринов с тетрафенилпорфирином цинка приводит к достаточно устойчивым супрамолекулярным димерам **13–15**. Аналогичный димер **16** получен и для медного комплекса монопиридилпорфирина.

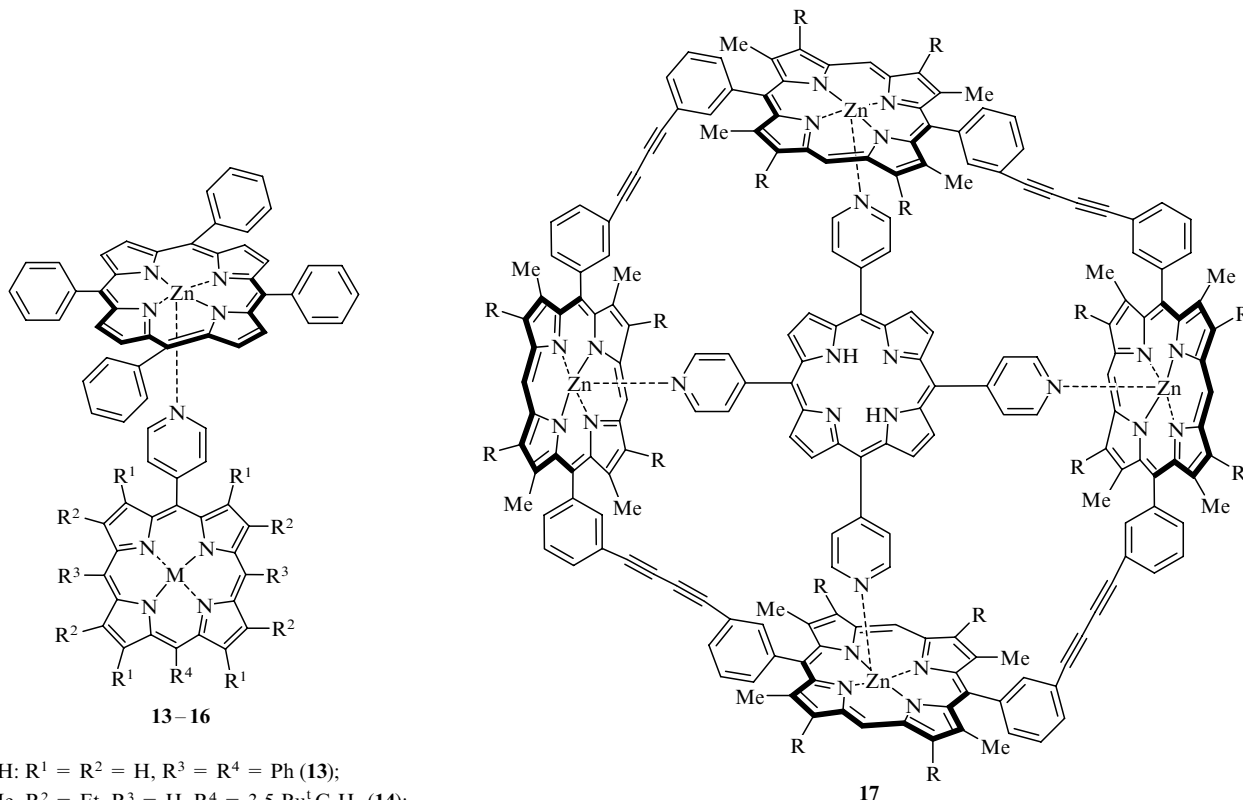
Симметричный тетраакс(4-пиридил)порфирин может одновременно координировать четыре молекулы порфирина Zn(II) с образованием циклического ковалентно связанного комплекса **17**, содержащего пять порфириновых

макроциклов.^{20,21} В этом случае свободное основание порфирина выступает в качестве темплатного агента.

В результате селективного взаимодействия свободного основания тетраакс(4-пиридил)порфирина с двумя молекулами *n*-фениленбиспорфирина цинка в метилциклогексане образуется система **18**, устойчивая при комнатной температуре.²² Для комплекса **18** были зарегистрированы электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции.

Другим примером самоорганизации биспорфирина цинка и порфирина с пиридилными заместителями является система **19**. В этом случае атомы Zn порфириновых макроциклов, связанных фениленамидной цепочкой, координируют пиридилные группы, расположенные на концах противоположных *мезо*-заместителей мономерного порфирина. Образующийся супрамолекулярный комплекс устойчив при концентрации порфиринов ниже 10^{-7} моль·л⁻¹ (см.²³).

При взаимодействии безметалльного и цинксоодержащих порфиринов, связанных диацетиленовыми мостиками, получается олигомер **20**, в котором по обе стороны биспорфиринового лиганда с пиридилными заместителями распола-



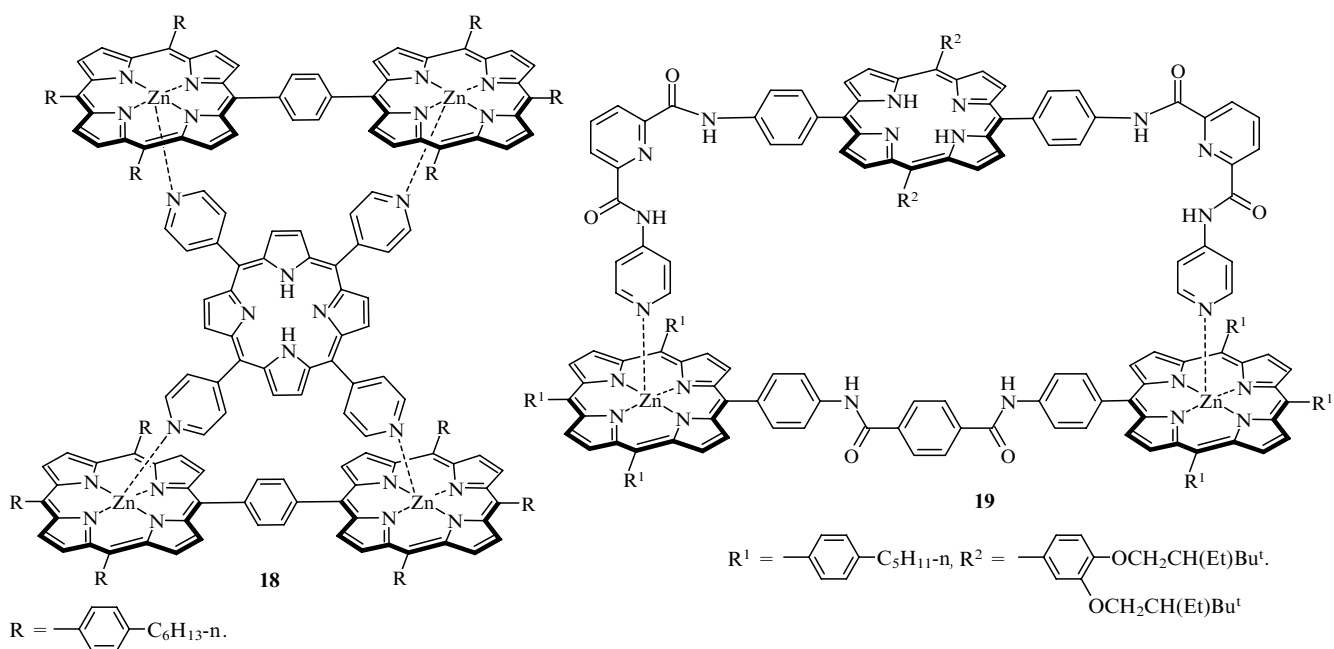
17

R = CH₂CH₂CO₂Me.

M = 2 H: R¹ = R² = H, R³ = R⁴ = Ph (**13**);

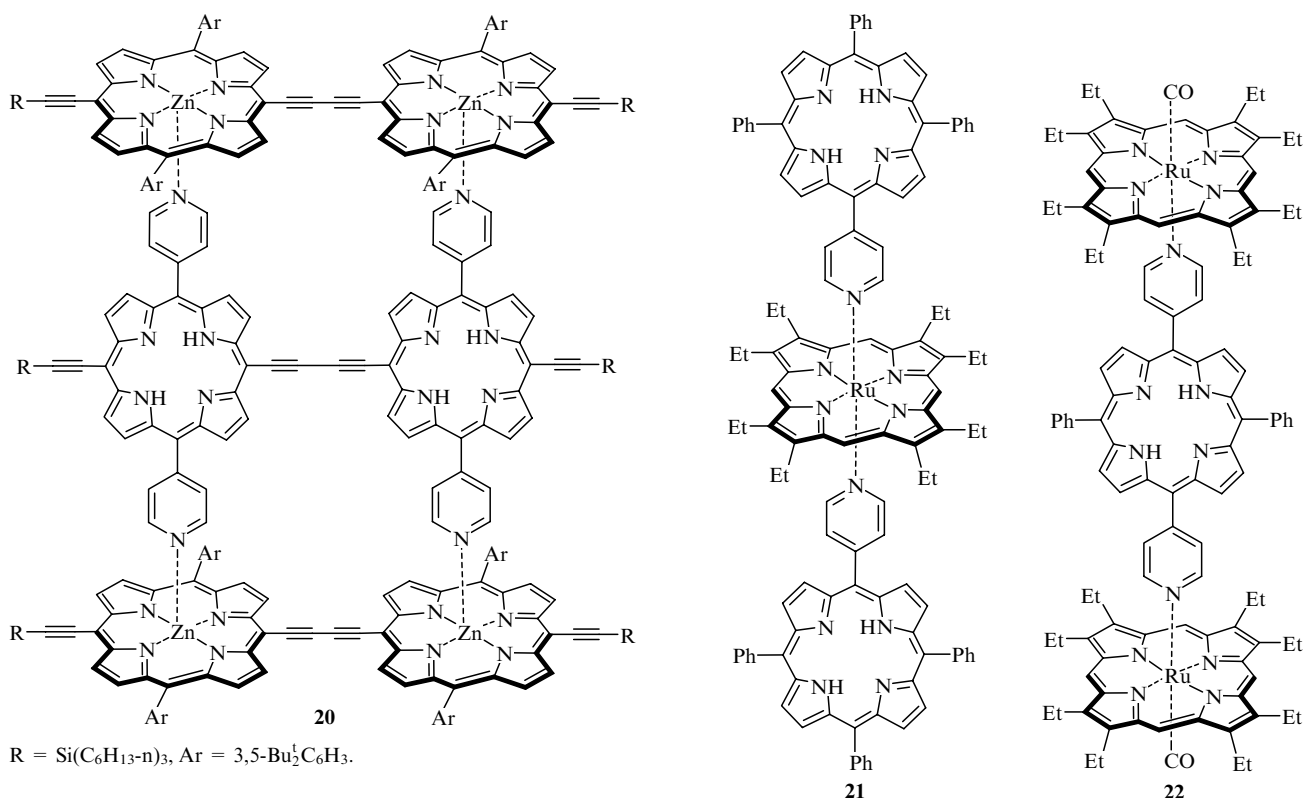
R¹ = Me, R² = Et, R³ = H, R⁴ = 3,5-Bu₂C₆H₃ (**14**);

R¹ = R² = Me, R³ = R⁴ = H: M = 2 H (**15**), Cu (**16**).



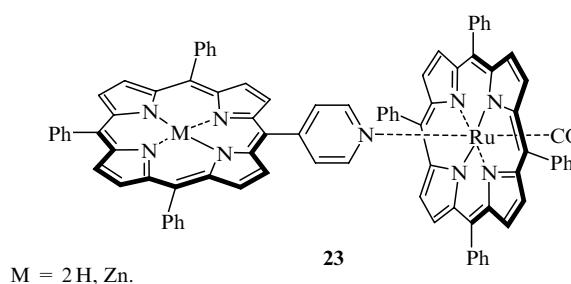
гаются биспорфирилаты цинка.²⁴ Такие сопряженные порфириновые полимеры представляют собой супрамолекулярные хромофоры с необычными электрооптическими и нелинейно-оптическими свойствами.

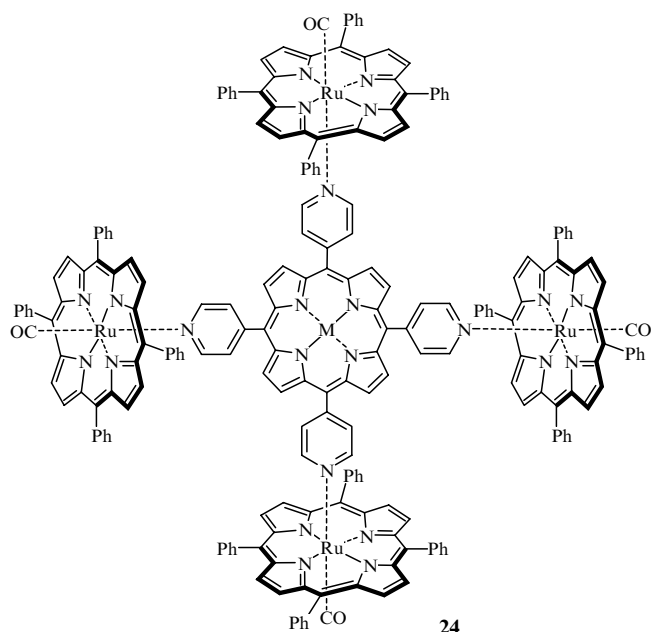
ного заместителя одного тетрапиррольного макроцикла координируется ионом рутения другого макроцикла. Дополнительным лигандом часто выступает молекула монооксида углерода.



IV. Супрамолекулярные порфириновые олигомеры на основе ионов Ru(II), Pt(II) и Pd(II)

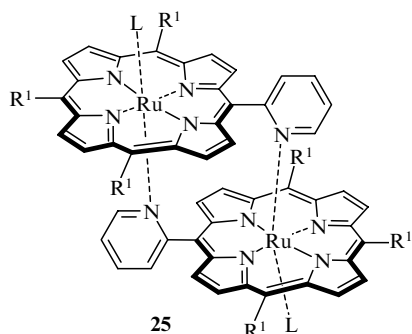
Способность порфиринов Ru(II) одновременно координировать два порфириновых лиганда позволяет получать пространственно-предорганизованные тетрапиррольные супрамолекулярные ансамбли с практически полезными свойствами.^{25–31} В качестве лигандов могут выступать как одинаковые (например, в комплексе **21**), так и разные молекулы (**22–24**). В этих структурах атом азота *мезо*-пиридил-



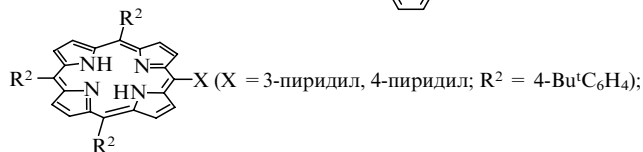


$M = 2H, Zn.$

Работы^{32–34} посвящены циклофановым димерным порфиринам рутения **25**. В качестве аксиальных лигандов в таких димерах могут выступать оксид углерода(II), незамещенный и 4-цианопиридины, а также 5-(4- или 3-пиридил)-порфирины.



$R^1 = 4-Bu^tC_6H_4, Tol; L = CO, Py, NC-C_5H_4N,$

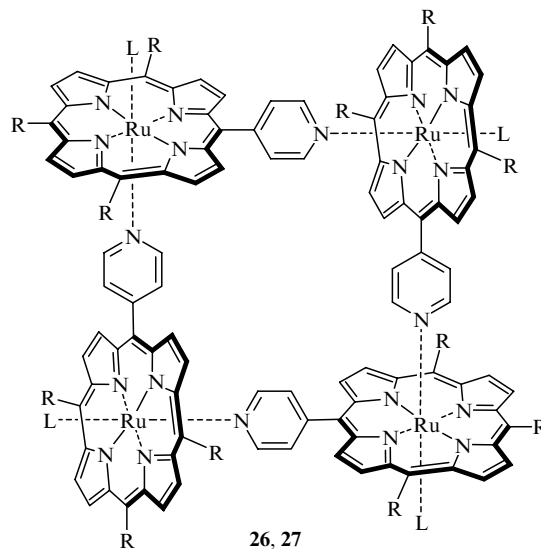


$Tol = 4-MeC_6H_4.$

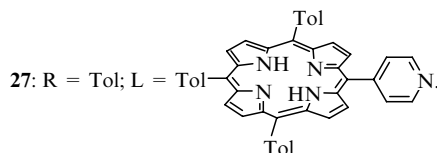
Электрохимические исследования показали наличие сильного взаимодействия между ориентированными «лицом к лицу» Ru-порфириновыми макроциклами циклофановых димеров. В случае пиридиновых и пиридилпорфириновых лигандов такой эффект приводит к последовательному электрохимическому окислению металла в координационных центрах макроциклов. Сначала окисляется рутений одного порфиринового фрагмента ($Ru(II,II)/Ru(III,II)$), а затем — второго ($Ru(III,II)/Ru(III,III)$). Экситонное взаимодействие между тетрапиррольными макроциклами в таких димерах вызывает значительное уширение полос поглощения в их ЭСП.

Аналогичные свойства проявляет циклический тетрамер **26** на основе 5-(4-пиридил)-10,15,20-триарилпорфирината

рутения, содержащий дополнительные пиридиновые или CO-лиганды.^{35,36} Строение тетрамера **26** было подтверждено данными ЯМР 1H и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (метод FAB) и элементного анализа. Уширение полосы Core в ЭСП соединения **26** и уменьшение ее интенсивности по сравнению с соответствующей полосой поглощения мономерного порфирина свидетельствует о наличии экситонного взаимодействия между параллельными порфириновыми макроциклами в тетрамере, а следовательно, о его циклическом строении. Для тетрамера с дополнительными пиридиновыми лигандами также характерно ступенчатое окисление ионов $Ru(II)$ до $Ru(III)$. Замена лигандов на пиридилпорфириновые позволяет получить порфириновый октамер **27**.³⁷



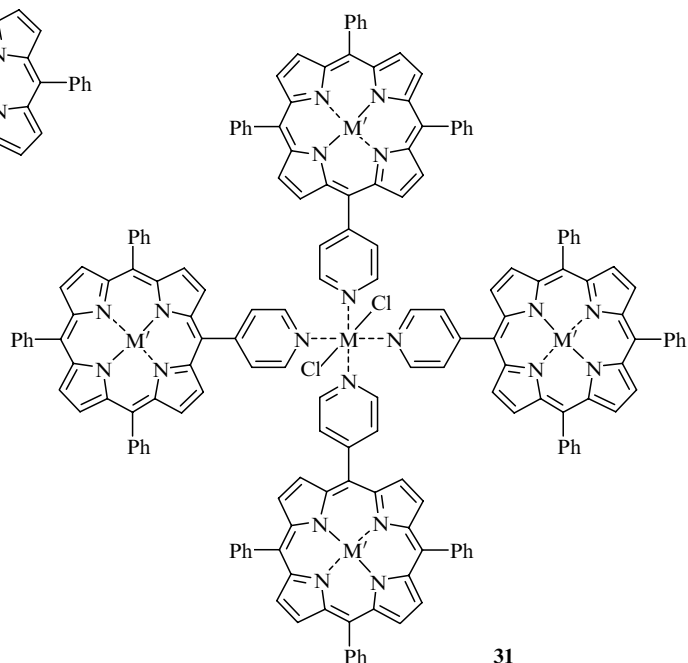
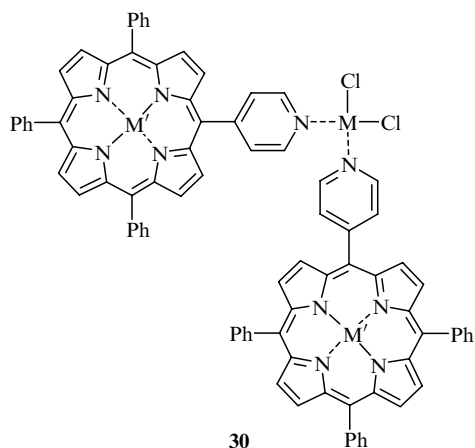
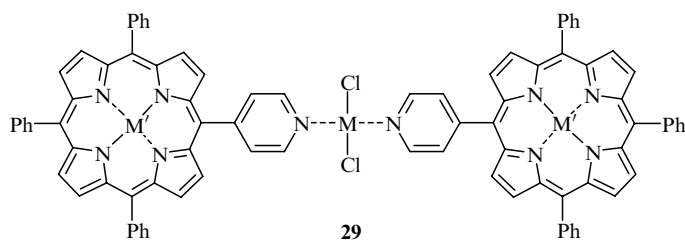
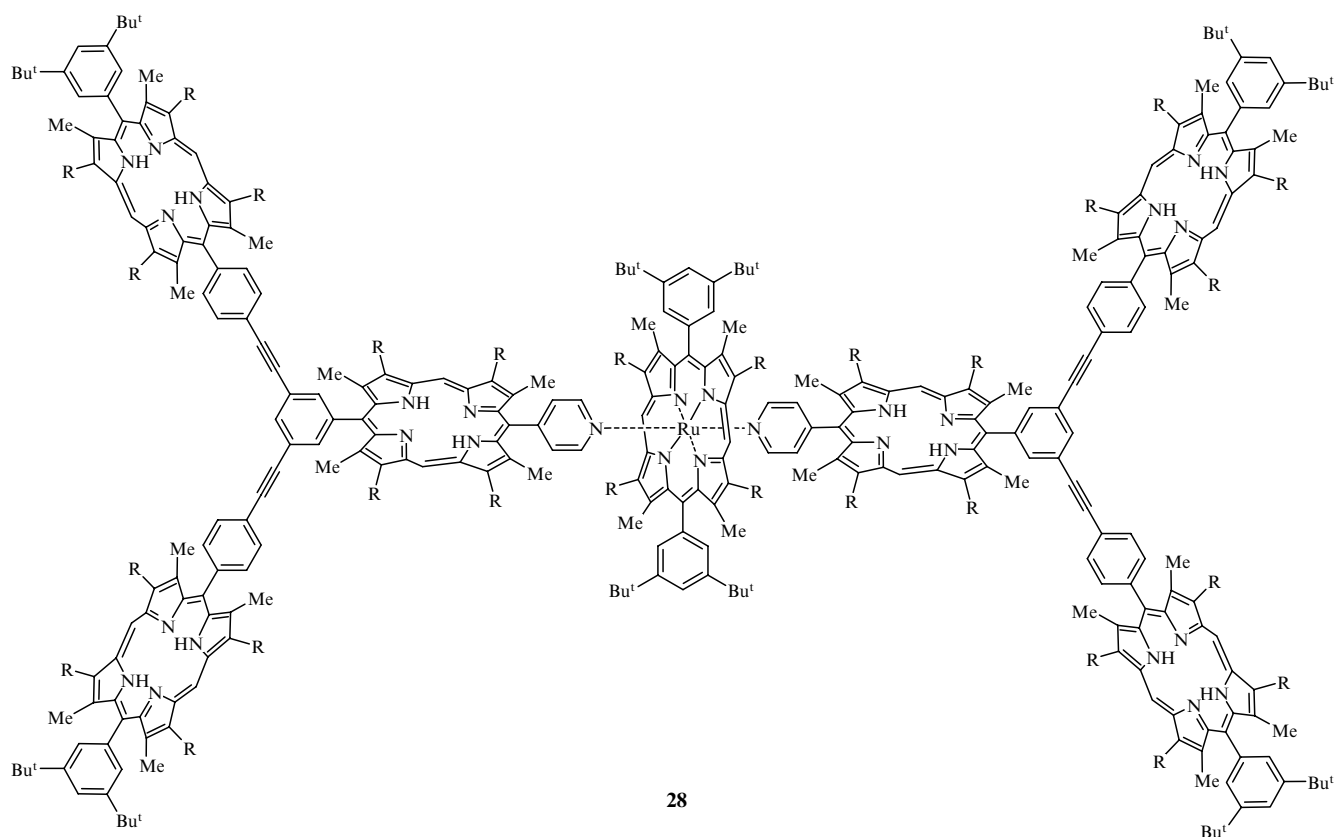
26: $R = Ph, Tol; L = Py, CO;$



При координации двух трипорфириновых дендронов порфирином рутения $RuPor(CO)(Solv)$, где Por — соответствующий порфирин, $Solv$ — молекула растворителя (например, C_6D_6), образуется порфириновый олигомер **28**, содержащий семь тетрапиррольных макроциклов.³⁸ При комнатной температуре связывание первого дендрона с рутенийпорфирином происходит практически мгновенно путем замещения координированной молекулы растворителя. Замещение молекулы CO в образующейся структуре на вторую молекулу трипорфиринового дендрона осуществляется только в условиях фотолиза в течение 24 часов.

Самоорганизация отдельных молекул порфиринов в олигомеры также может осуществляться с участием ионов $Pt(II)$ и $Pd(II)$, которые образуют прочные связи с атомами азота пиридильных фрагментов двух близких макроциклов. В зависимости от числа и взаимного расположения пиридильных групп в порфирине получаются олигомеры различного строения.^{27,39–44} Так, в результате координации монопиридилпорфиринов или их Zn-комплексов реакционными центрами солей $trans-M(DMSO)_2Cl_2$, $cis-M(DMSO)_2Cl_2$ и $M(MeCN)_4Cl_2$, где $M = Pt, Pd$, образуются димеры **29**, **30** и тетрамер **31** соответственно.⁴²

Дипиридилпорфирилаты с солями платины или палладия дают димеры **32** и тетрамеры **33**, **34**. Для получения соединений **32–34** кроме хлоридов можно использовать фосфорсодержащие комплексы платины и палладия с такими

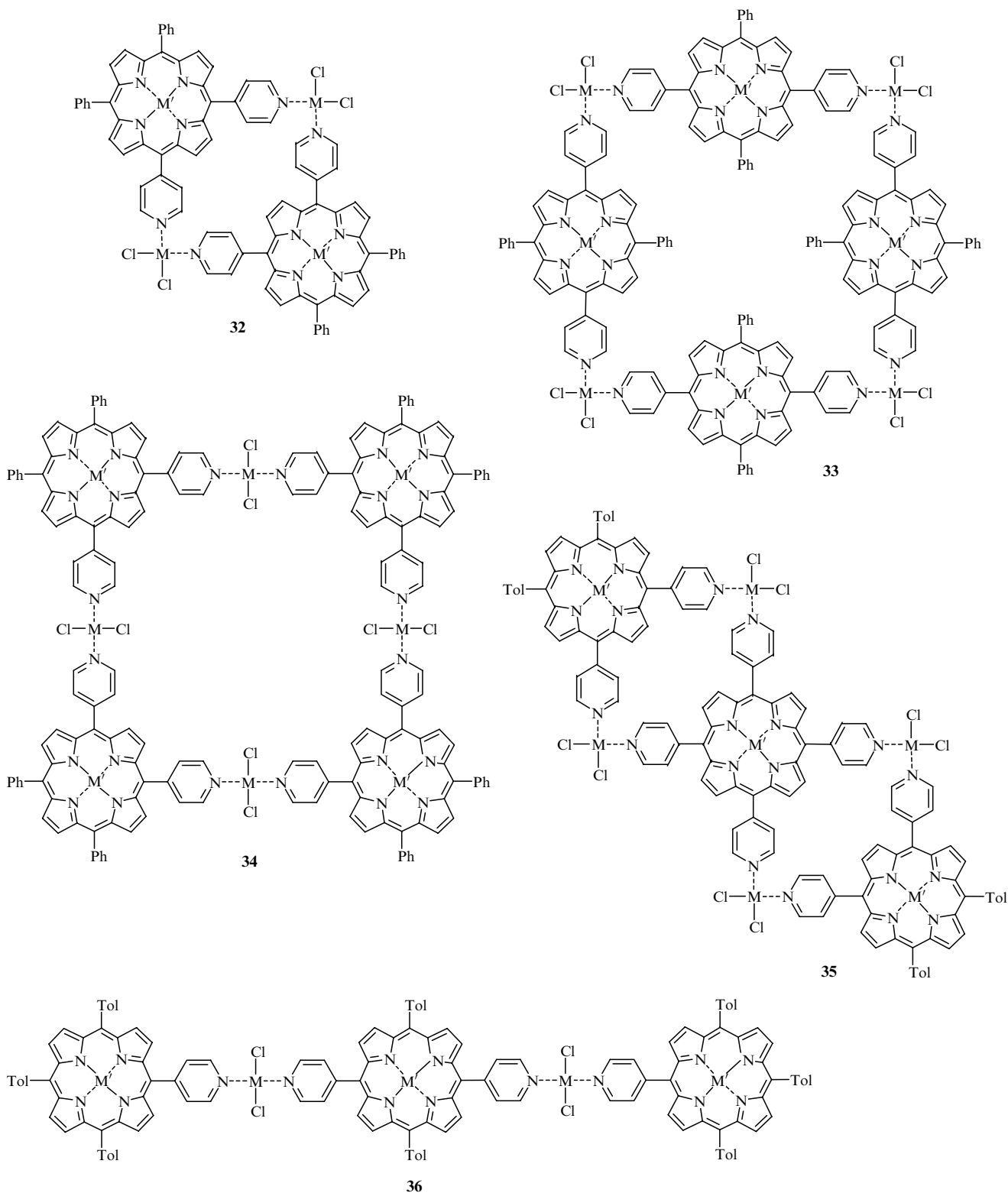


M = Pt, Pd; M' = 2 H, Zn.

лигандами, как 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан,³⁹ 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил,⁴⁰ или комплекс 1,4-[*trans*-Pt(PEt₃)₂(OTf)]₂C₆H₄ (см.⁴⁰) и др. В случае фосфиновых и бинафтильных производных супрамолекулярные структуры образуются при комнатной температуре, время реакции составляет от 1 ч до нескольких суток в зависимости от структуры получаемого комплекса. Следует отметить, что

димерные комплексы получаются быстрее, чем тетрамеры, а свободные основания порфиринов ассоциируются легче, чем их комплексы с Zn.

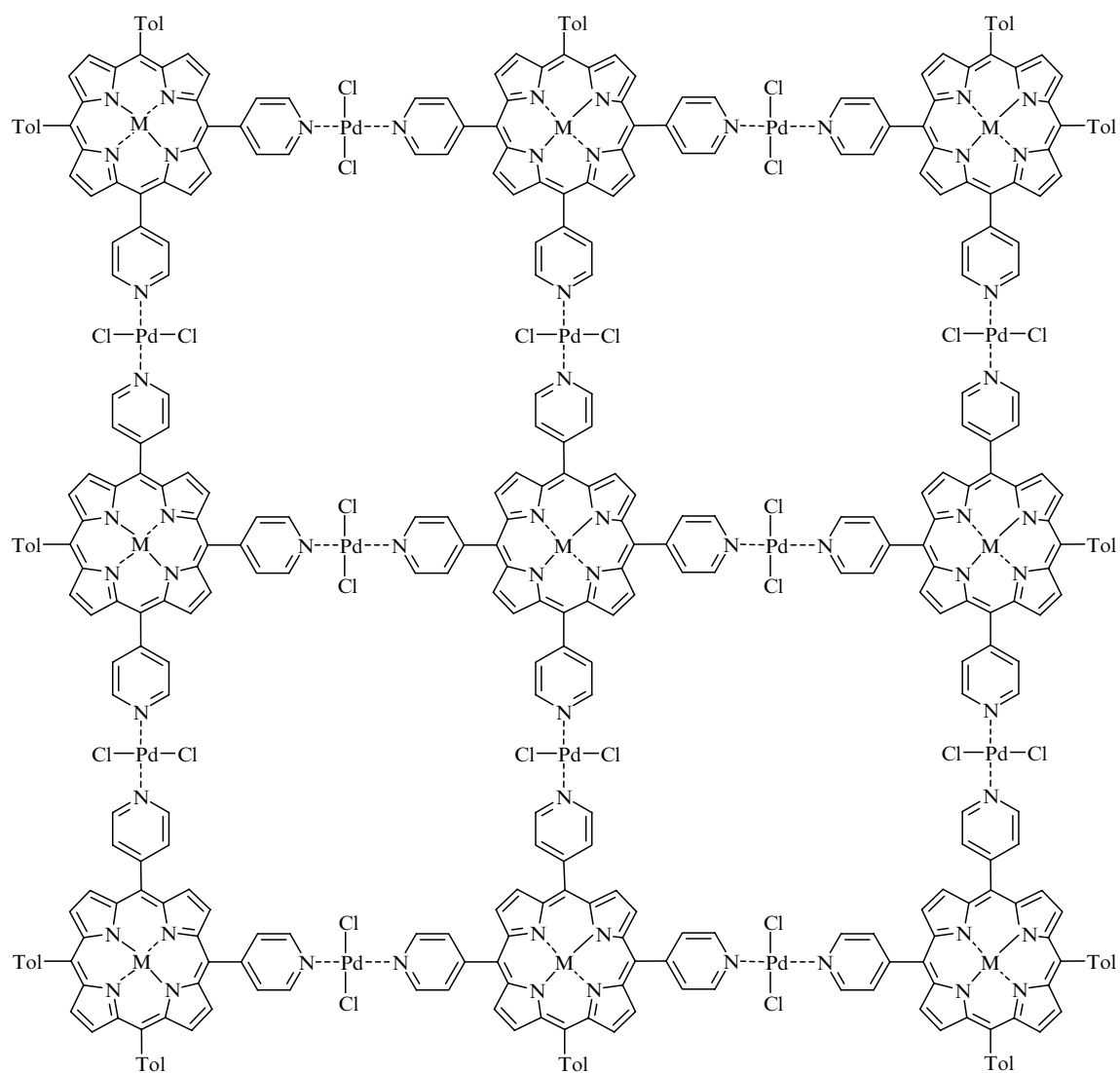
Тримеры **35** и **36** были получены взаимодействием двух типов *мезо*-тетраарилпорфиринов с разным числом пиримидиновых фрагментов.



M = Pt, Pd; M' = 2H, Zn.

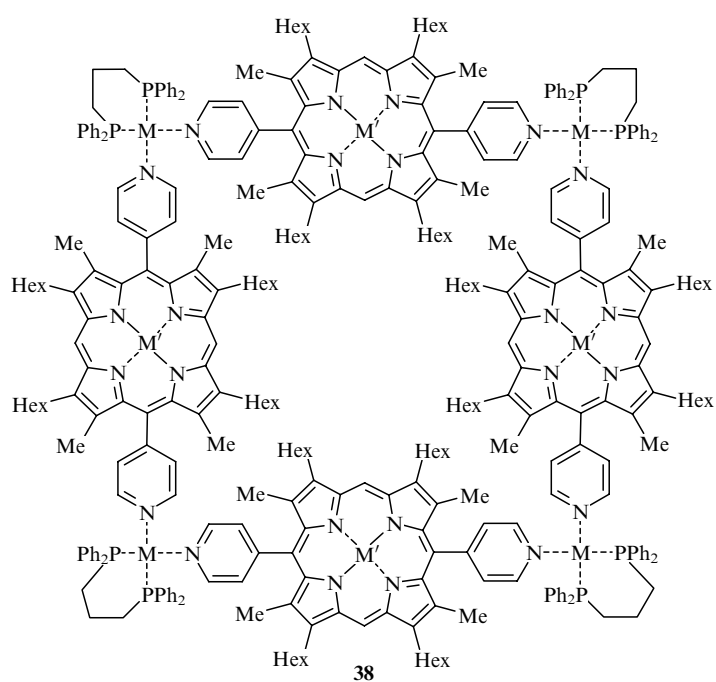
В работе⁴⁵ описан супрамолекулярный олигомер **37** (M = 2H), содержащий девять порфириновых макроциклов. Полученный на основе координации трех различных типов порфириновых лигандов десятью молекулами хлорида палладия(II), он занимает площадь в 25 нм² и является жесткой системой. Четыре молекулы порфирина, в которых пиридильные заместители располагаются в положениях 5 и 10

макроцикла, образуют углы этой жесткой конструкции, четыре молекулы *мезо*-трипиридилпорфирина — ее стенки, а *мезо*-тетрапиридилпорфирин «скрепляет» всю систему. При добавлении 9 экв. соли двухвалентного металла (Zn, Co, Ni, Mn) олигомер **37** (M = 2H) дает соответствующий наноразмерный металлокомплекс.⁴⁶



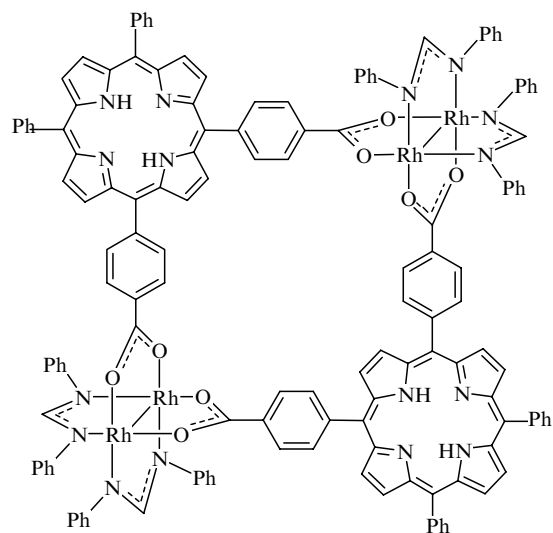
37

M = 2 H, Zn, Co, Ni, Mn.

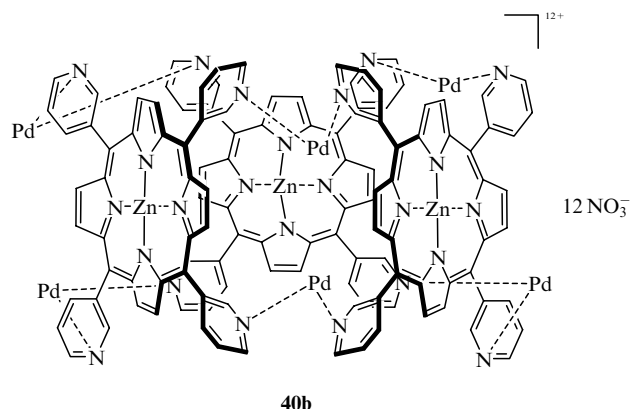
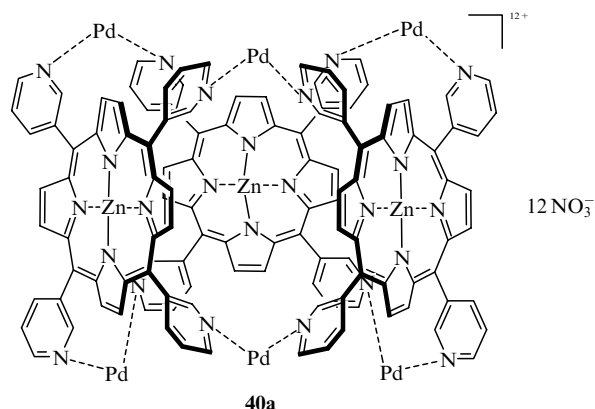


38

M = 2 H, Zn; M' = Pt, Pd.



39



В отдельную группу самоорганизующихся систем можно выделить супрамолекулярные порфириновые квадратные ансамбли **38**. В этих структурах в качестве вспомогательных связывающих групп выступают дифосфатные комплексы Pd(II) или Pt(II) с бидентатными фосфиновыми лигандами.⁴⁰

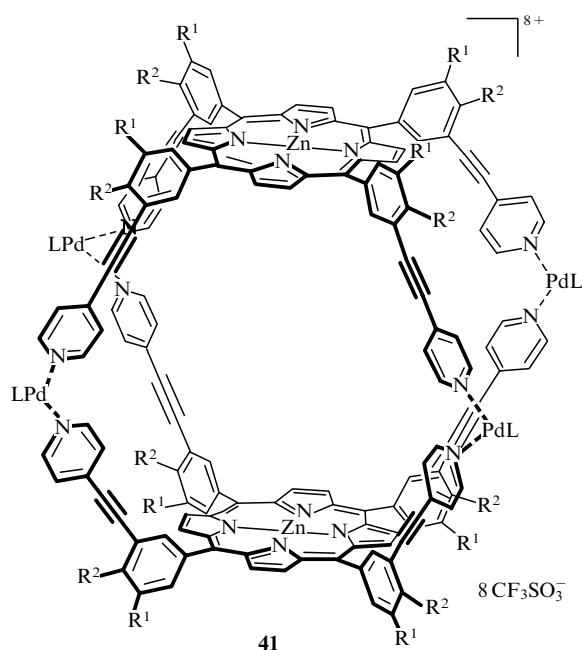
Другим представителем квадратных ансамблей является комплекс **39**, в двух углах которого находятся порфирины с карбоксифенильными заместителями, а в двух других — дириевые комплексы.⁴⁷

При взаимодействии *мезо*-тетракис(3-пиридил)порфирината цинка с солями палладия образуются объемные полые призмы **40a,b** с разными типами пространственного расположения атомов палладия. Они состоят из трех молекул порфирина и шести ионов палладия, выполняющих роль связующих звеньев в верхней и нижней частях конструкции.⁴⁸ Расчетными методами авторами работы⁴⁸ было установлено наличие двух конформаций данной структуры. В конформации **40b** катионы Pd находятся внутри призмы, а в конформации **40a** — снаружи. Последняя более стабильна, поэтому преобладает в твердом состоянии, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа.

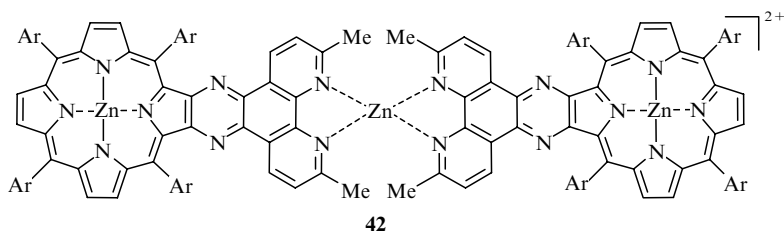
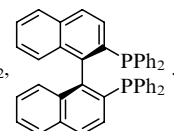
Показано, что во внутреннюю полость такой призмы может входить молекула пирена. В процессе встраивания происходят конформационные изменения супрамолекулы, в результате которых два порфирина располагаются практически параллельно друг другу на расстоянии 7.1 Å.

Более сложные объемные системы **41** были получены из двух Zn-порфиринов.^{49,50} Авторы назвали подобные структуры «захватывающими» (jaws) порфиринами или «молекулярными капсулами», что связано со способностью системы

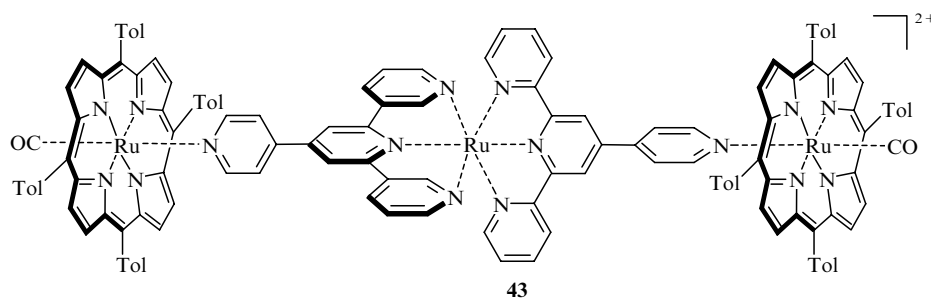
включать в свою полость даже такие крупные молекулы, как фуллерен C₆₀, диаметр которого близок к 1 нм.



R¹ = OMe, R² = OC₈H₁₇; L = Ph₂P(CH₂)₃PPh₂,



Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂.

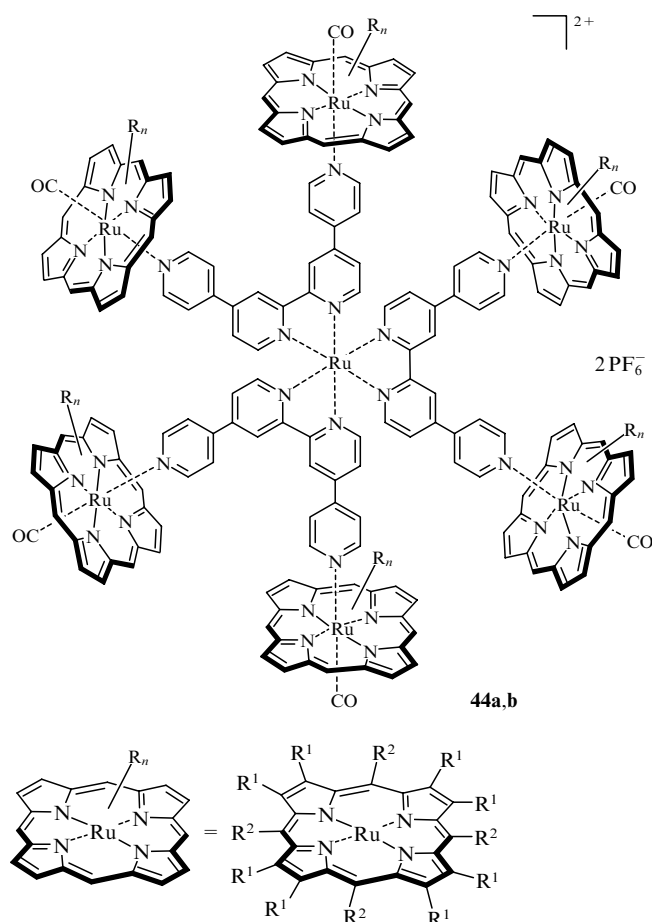


M = Ru, Os.

Хорошими «строительными блоками» для создания мультипорфириновых систем с высокой степенью связывания являются порфирины с фенантролиновыми фрагментами, которые координируются ионом цинка(II) с образованием линейных димеров **42**.^{51, 52}

Самосборка молекул порфирина рутения через бис(терпиридил)рутениеый и осмиевый комплексы дает линейные триады **43**, между тетрапиррольными фрагментами которых существует эффективное электронное взаимодействие.⁵³

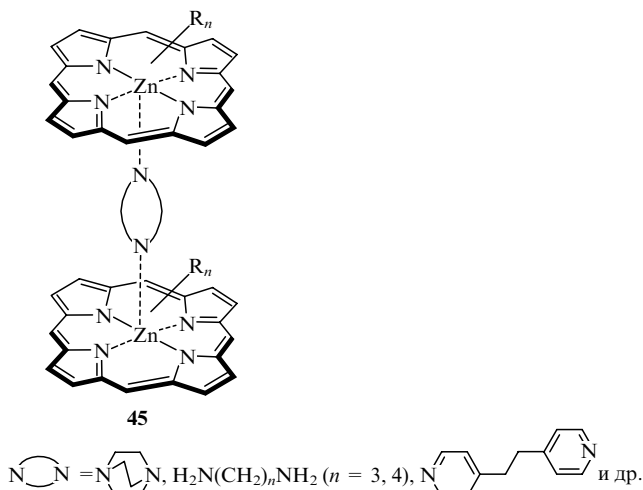
Авторы работы⁵⁴ установили, что ион Ru(II) инициирует процесс самоорганизации системы, состоящей из шести молекул порфирина рутения и трех молекул 4,4'-бис(4-пиридил)-2,2'-бипиридина. При этом образуются трехмерные системы **44a, b**, в которых центральный ион металла имеет октаэдрическую координацию.



(R¹ = Et, R² = H (a); R¹ = H, R² = Tol (b)).

V. Тетрапиррольные молекулярные ансамбли, связанные посредством координации с полидентатными лигандами

Самосборка порфиринов в олигомеры может осуществляться за счет взаимодействия центральных ионов металла в составе тетрапиррольных макроциклов с полидентатными лигандами различной природы. Так, координация двумя молекулами мономерного порфирина цинка одной молекулы бидентатного лиганда (1,4-дизабицикло[2.2.2]октана, 1,3-диаминопропана, 1,4-диаминобутана, 1,2-бис(4-пиридил)этана и др.) приводит к образованию комплексов **45**.



Расстояние между порфириновыми фрагментами в таких структурах, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составляет от 7.4 до 14.0 Å.^{55–58} В растворах супрамолекулярные комплексы **45** устойчивы только при низких концентрациях бидентатного лиганда (соотношение порфиринат : лиганд > 2 : 1),^{59–63} поскольку при более высоких концентрациях образуется комплекс порфиринат–лиганд состава 1 : 1.

Следует отметить, что число бидентатных лигандов, способных координироваться в растворах одновременно двумя порфириновыми фрагментами, ограничено. Способность лиганда удерживаться двумя порфириновыми фрагментами зависит не столько от основных свойств, сколько от его пространственного строения. В растворах (в толуоле, хлорформе, дихлорметане) супрамолекулярные димеры легко образуются из порфиринов с участием 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана, пиперазина, пирозина, 4,4'-бипиридина, в то время как аналогичные структуры на основе α,ω-диаминоалканов (этилендиамина, пропилендиамина) неустойчивы.⁶⁴ Однако при кристаллизации из таких растворов порфиринов и α,ω-диаминоалканов формируются супрамолекулярные ансамбли по типу сэндвичевых порфириновых димеров.⁵⁶

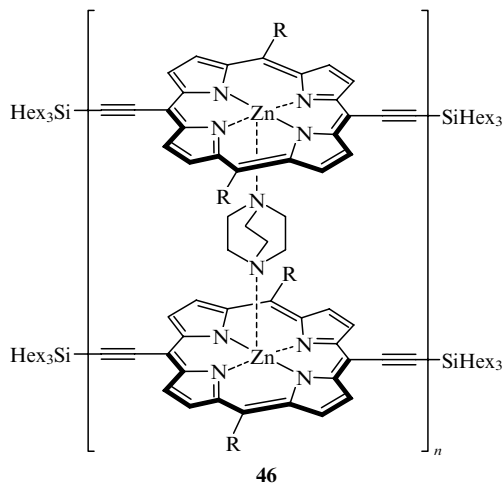
На ЭСП порфиринов в комплексах **45** влияют два противоположных эффекта. С одной стороны, координация лиганда порфирином приводит к батохромному смещению полос поглощения, а с другой — циклофановое расположение тетрапиррольных хромофоров обуславливает экситонное взаимодействие их π-электронных систем, что проявляется в гипсохромном смещении полос. В результате в спектрах димеров **45** положение полос поглощения или не изменяется, или незначительно сдвигается в длинноволновую область (≤ 0.5 нм) по сравнению с мономерным порфирином.

Характерные изменения при комплексообразовании зафиксированы и в спектрах ЯМР ¹H. Как и в случае ковалентно связанных циклофановых димеров, сигналы мезо-протонов (в большей степени) и протонов β-алкильных групп (в меньшей степени) порфиринов смещаются в область сильного поля. Наибольшие сдвиги в область сильного поля наблюдаются для сигналов протонов бидентатного лиганда. Так, сдвиг сигналов протонов CH₂-групп в молекуле 1,4-дизабицикло[2.2.2]октана при координации с порфирином цинка составляет ~ 7 м.д.

Константы устойчивости супрамолекулярных комплексов **45** в толуоле, определенные методом ЯМР ¹H и спектрофотометрическим титрованием, составляют ~ 10⁹–10¹⁰ л²·моль^{–2}, в то время как константы устойчи-

ности комплексов состава 1:1 находятся в диапазоне $\sim 10^4 - 10^6$ л·моль $^{-1}$.

Бидентатные лиганды могут выступать в качестве связующих мостиков не только между мономерными порфиринами, но и между порфириновыми линейными олигомерами, как, например, в комплексе **46**.⁶⁵

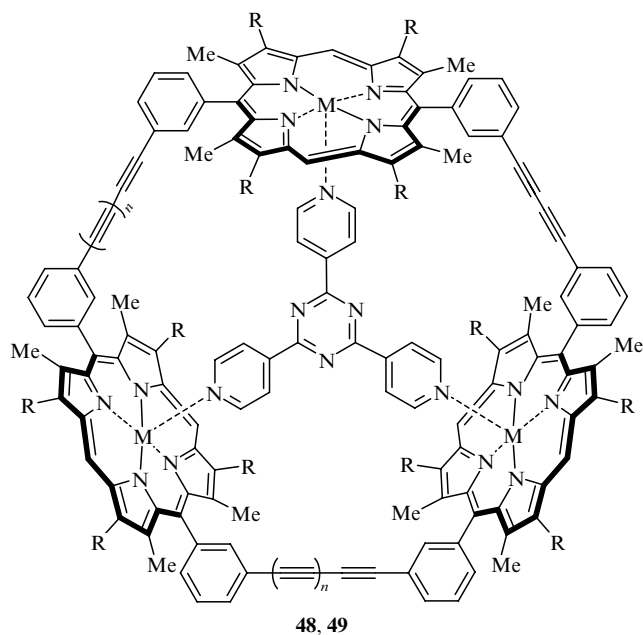
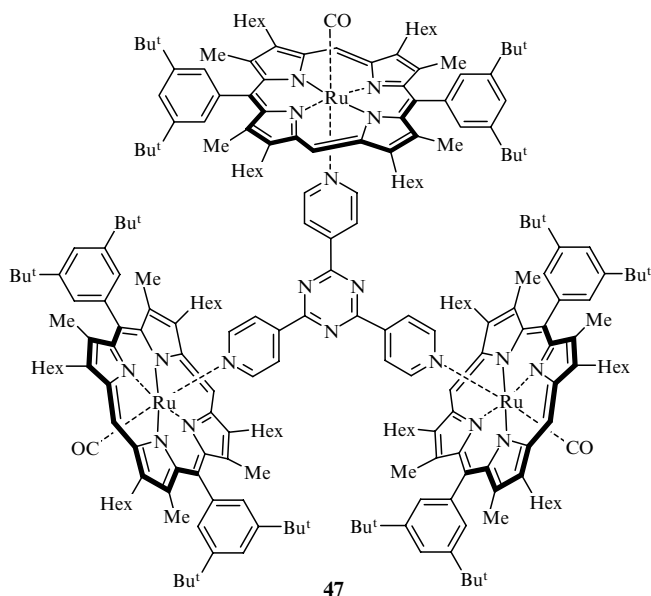


R = 3,5-Bu $_2$ C $_6$ H $_3$, n = 1–6.

Описан^{45,66} также порфириновый трехмерный ансамбль, в котором между наноразмерными структурами **37** расположены 9 молекул 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана.

Димеры металлопорфиринов, в которых мкроциклы связаны ковалентными связями по периферии, также способны координировать бидентатные лиганды при условии геометрического соответствия параметров «межпорфириновой» комплексообразующей полости размерам лиганда. В работах^{21,67–92} исследовано образование «внутренних» комплексов биспорфиринов с пирaziном и его производными, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном, 4,4'-бипиридином и другими бидентатными лигандами.

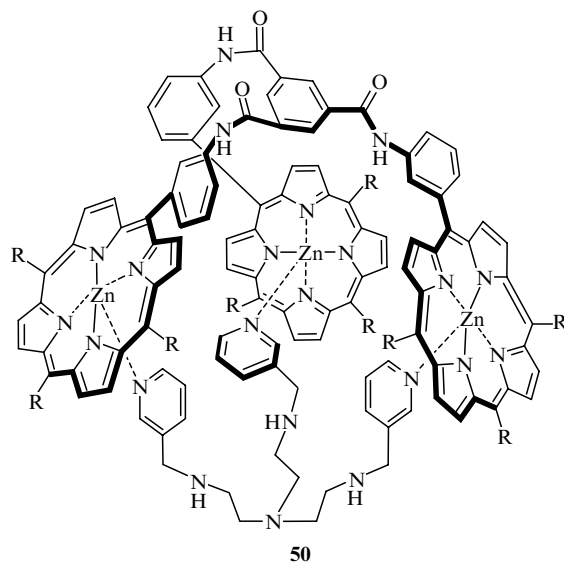
Авторы работ^{38,71,93–96} исследовали комплексообразование порфириновых мономеров и тримеров с тридентатными лигандами. Так, комплекс **47** получен из мономерного 5,15-диарилпорфирина рутения и 2,4,6-трис(4-пиридил)-триамина.³⁸



R = CH $_2$ CH $_2$ CO $_2$ Me; M = Ru(CO), n = 0 (**48**); M = Zn, n = 1 (**49**).

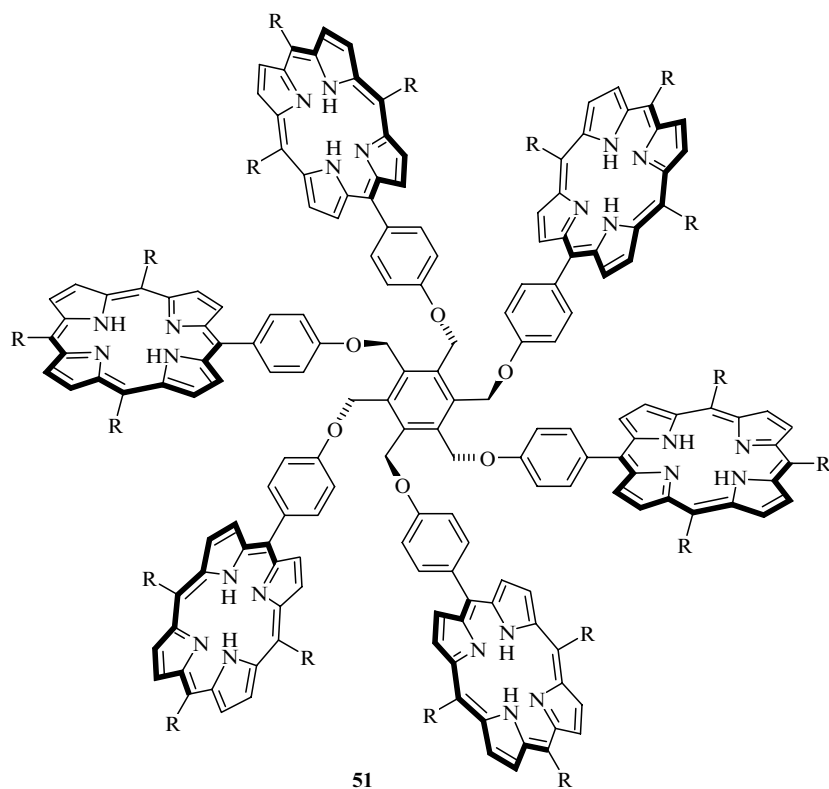
Аналогичные «внутренние» комплексы **48, 49** образованы координацией этого лиганда трипорфиринами цинка⁷¹ и рутения.⁹⁵ Константа устойчивости системы **49** составляет $4 \cdot 10^{10}$ л·моль $^{-1}$.

В работе⁹⁶ описан комплекс **50**, образующийся в результате взаимодействия трипорфирина цинка с лигандом N[(CH $_2$) $_2$ NHCH $_2$ (3-Py)] $_3$.

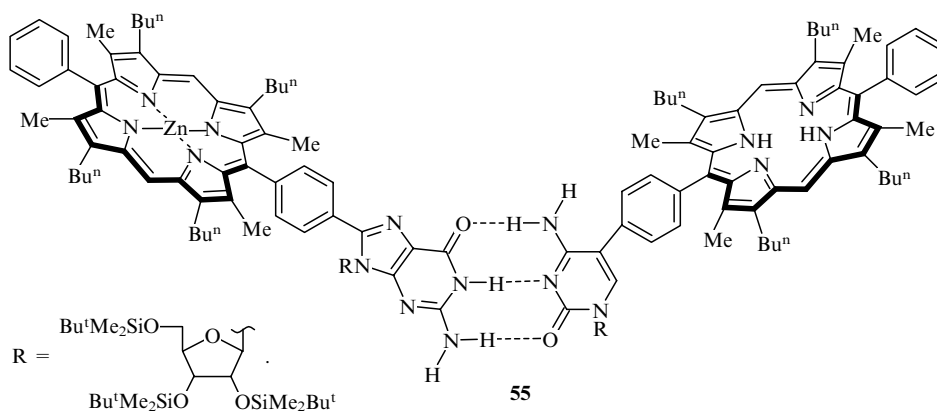
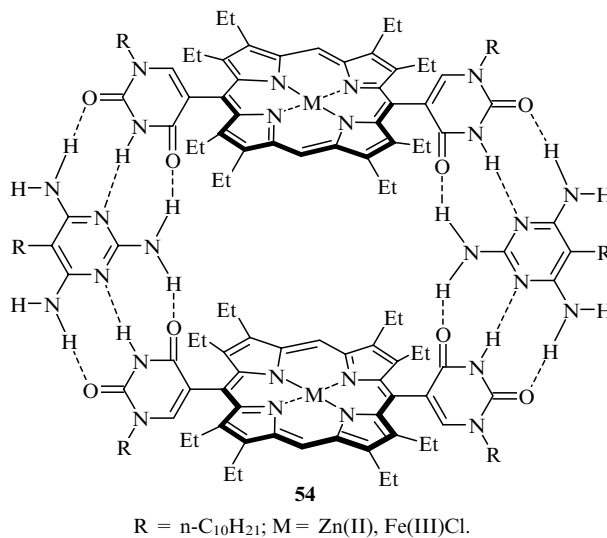
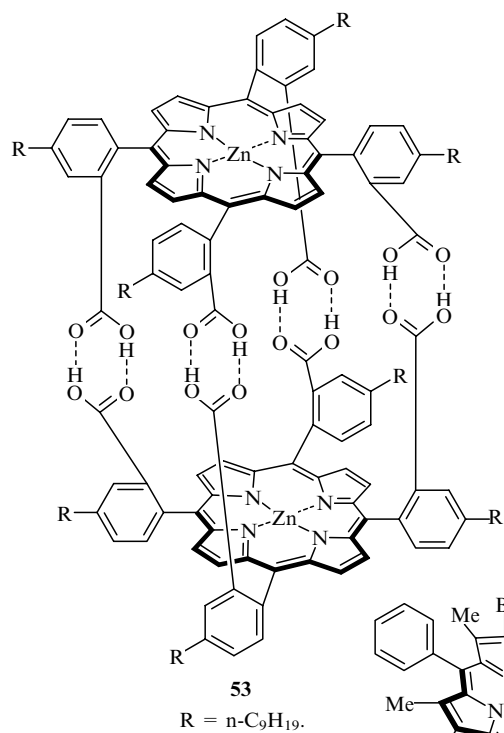
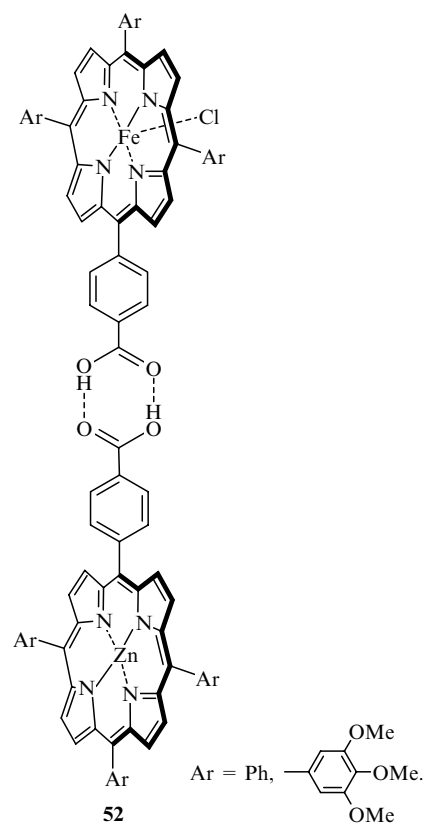


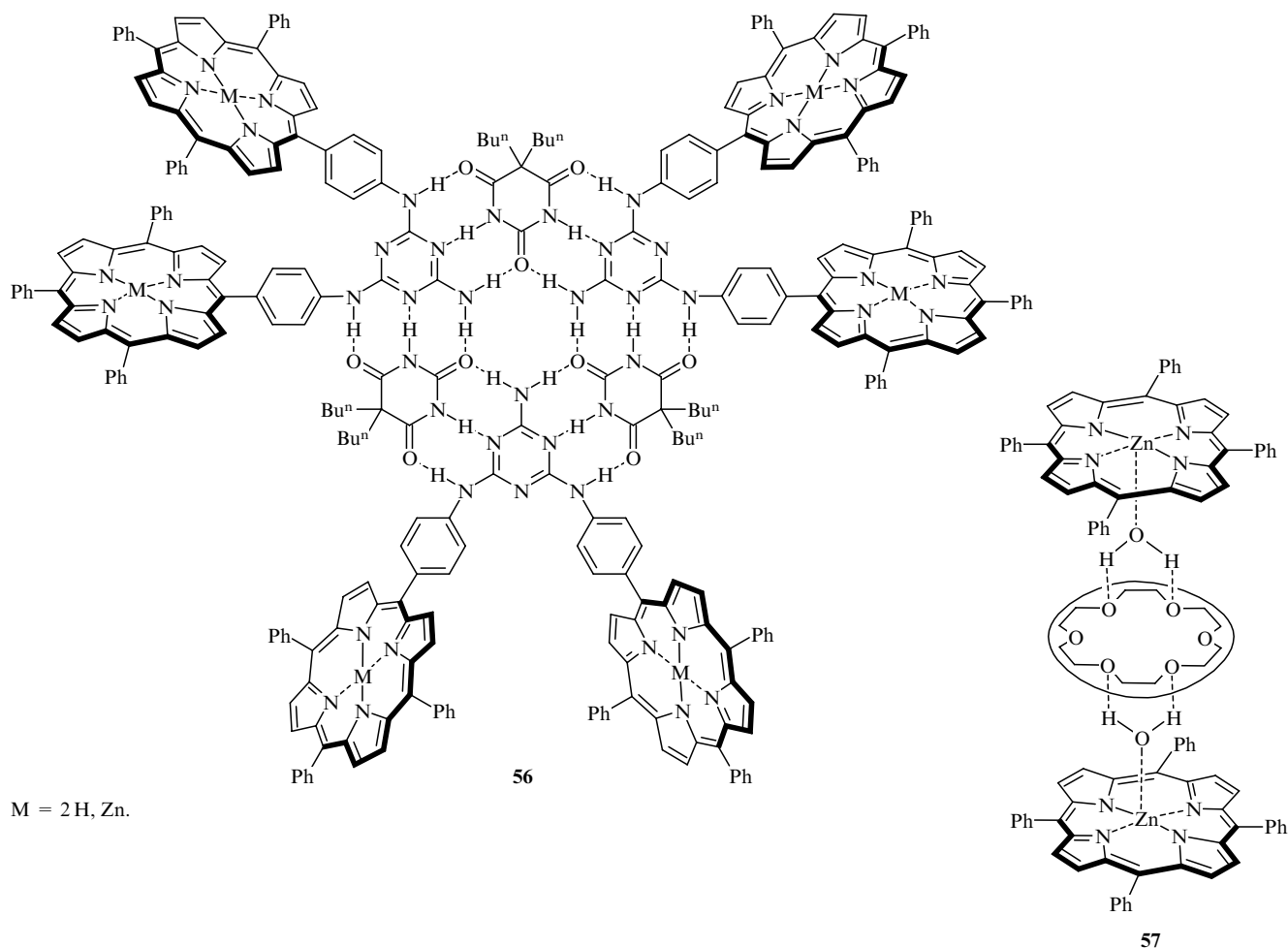
R = 4-(n-C $_5$ H $_{11}$)C $_6$ H $_4$.

Авторы статьи⁹⁷ синтезировали новый тип порфириновых олигомеров путем присоединения шести порфириновых фрагментов к центральному бензольному кольцу через эфирные связи. Образующаяся порфириновая супрамолекула **51** имеет диаметр 80 Å и в растворе существует в виде димеров.



R = Tol, 4-C₆H₄OC₁₆H₃₃-n.





VI. Тетрапиррольные молекулярные ансамбли, связанные посредством водородных связей

Для порфиринов, содержащих карбоксильные заместители, характерна самоорганизация в олигомеры посредством образования водородных связей. Водородные связи в таких олигомерах могут играть роль мостика, участвующего в фотоиндуцированном переносе электронов от донора к акцептору.^{98–100} Например, в линейном димере **52** донором электронов служит цинковый, а акцептором — Fe(III)-комплекс тетраарилпорфирина.^{98,99}

Другим примером комплексообразования посредством водородных связей является димер **53**, выступающий в фотосинтетической системе в роли «антенны» при передаче энергии.¹⁰⁰ Исследования методами электронной, ИК-спектроскопии и ЯМР ¹H показали,^{68,101} что $\alpha\alpha\alpha$ -атропоизомеры мезо-тетракис(2-карбокси-4-нонилфенил)порфирина и его цинкового комплекса в неполярных растворителях, таких как CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, бензол, находятся в виде димера, в котором два порфириновых фрагмента связаны восемью водородными связями. Константа устойчивости такого димера, определенная методом давления насыщенного пара, при 80°C составляет $7.3 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹, в то время как в случае $\alpha\alpha\beta$ -атропоизомера — $4.5 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹ (см.⁶⁸).

В процессе самосборки димера **54** участвуют по две молекулы порфирина и 2,4,6-триамино-5-*n*-децилпиримидина. Образующаяся структура имеет форму клетки.^{102,103}

Прочные водородные связи образуются между гуанозин- и цитидинзамещенными порфиринами.¹⁰⁴ Константа устой-

чивости димера **55**, определенная методом ЯМР-титрования, составляет $2.2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹.

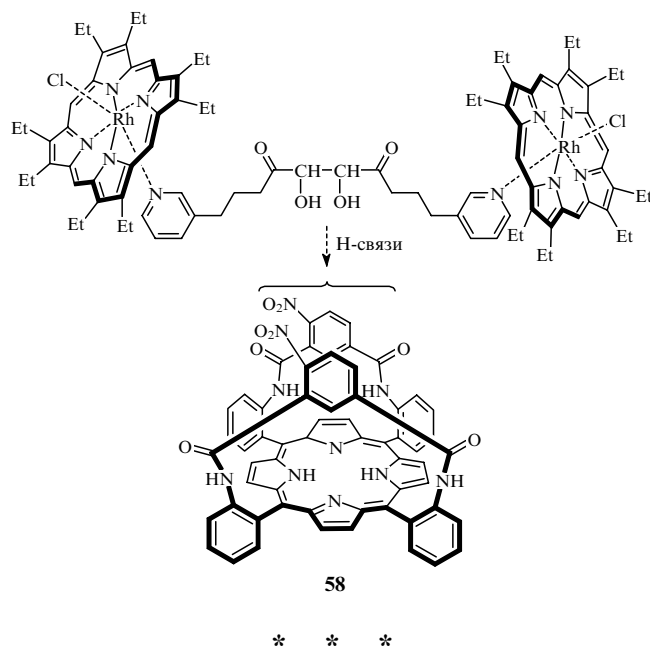
В супрамолекулярном комплексе **56** строительными блоками являются три порфириновых димера с 2,4,6-триамино-триазиновыми мостиками и три молекулы-посредника — 2,4,6-триоксотригидропиримидина.¹⁰⁵

Особый интерес для изучения движущих сил многоцентровых взаимодействий представляет супрамолекулярная система **57**. Координация порфирином цинка молекулы воды и формирование водородных связей между атомами водорода двух молекул воды и атомами кислорода 18-краун-6-эфира сопровождается самоорганизацией молекулярных компонентов системы в растворе. В результате образуется супрамолекулярный ансамбль устойчивой стехиометрии.¹⁰⁶

Самоорганизация порфиринов в супрамолекулярные ансамбли может происходить за счет одновременного вклада координационных взаимодействий металл–лиганд и водородных связей между заместителями, расположенными на периферии молекулы. Именно возможность многоцентровых взаимодействий различной природы определяет способность порфиринов распознавать малые органические молекулы — аминокислоты,^{107–122} пуриновые основания,^{123,124} сахара,^{125–127} хиноны,¹²⁸ никотин,¹²⁹ каротин,¹³⁰ морфин^{131,132} и т.д. В большинстве случаев между порфириновым рецептором и молекулой субстрата образуются, как минимум, одна координационная (Zn–N) и одна водородная связь, причем наибольшей селективностью обладает водородная связь.

Примером супрамолекулярного порфиринового олигомера, сформированного за счет одновременного образова-

ния координационных и водородных связей, является молекулярный ансамбль **58**. Он состоит из двух молекул порфирина родия, одной молекулы «перетянутого» порфиринового лиганда и одной молекулы дипиридилзамещенного тартрата.¹³³ Многоцентровое взаимодействие (две координационные связи между катионами Rh порфириновых компонентов и атомами азота пиридинных фрагментов тартрата, а также четыре водородные связи между атомами водорода гидроксильных групп тартрата и атомами кислорода «арильной крышки» порфиринового лиганда) приводит к устойчивому супрамолекулярному комплексу определенной стехиометрии.



Таким образом, представленный в обзоре материал свидетельствует о том, насколько разнообразными могут быть супрамолекулярные комплексы порфиринов по своему составу, архитектуре, способам связывания тетрапиррольных макроциклов. Исследования в данной области находятся в стадии становления, но полученные результаты уже позволяют судить об основных принципах, механизмах и движущих силах, определяющих селективность процессов комплексообразования, определить факторы, позволяющие осуществлять эффективный контроль за формированием супрамолекулярных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32055-а, 06-03-81001-Бел-а), Программы №7 Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и кластеров» и Госконтракта № 02.513.11.3229.

Литература

1. Ж.-М.Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998

2. А.Ф.Пожарский. *Соросов. образов. журн.*, **3** (9), 32 (1997)

3. Г.М.Мамардашвили, Н.Ж.Мамардашвили, О.И.Койфман. *Успехи химии*, **74**, 839 (2005)

4. В.В.Боровков, Н.Ж.Мамардашвили, Ё.Ионоуэ. *Успехи химии*, **75**, 820 (2006)

5. Т.Имamura, К.Фukushima. *Coord. Chem. Rev.*, **198**, 133 (2000)

6. J.Wojacynski, L.Latos-Grazynski. *Coord. Chem. Rev.*, **204**, 113 (2000)

7. A.M.Shachter, E.B.Fleischer, R.C.Haltiwanger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 960 (1988)
8. E.B.Fleischer, A.M.Shachter. *Inorg. Chem.*, **30**, 3763 (1991)
9. A.Tsuda, T.Nakamura, S.Sakamoto, K.Yamaguchi, A.Osuka. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2817 (2002)
10. M.Gardner, A.J.Guerin, C.A.Hunter, U.Michelsen, C.Rotger. *New J. Chem.*, **23**, 309 (1999)
11. Y.Kobuke, H.Miyaji. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4111 (1994)
12. R.T.Stibrany, J.Vasudevan, S.Knapp, J.A.Potenza, T.Emge, H.J.Schugar. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3980 (1996)
13. W.Sliwa, B.Mianowska. *Transition Met. Chem.*, **25**, 491 (2000)
14. C.A.Hunter, L.D.Sarson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 2313 (1994)
15. X.Chi, A.J.Guerin, R.A.Haycock, C.A.Hunter, L.D.Sarson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2567 (1995)
16. C.Ikeda, N.Nagahara, N.Yoshioka, H.Inoue. *New J. Chem.*, **24**, 897 (2000)
17. K.Ogawa, Y.Kobuke. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 4070 (2000)
18. M.Li, Z.Xu, X.You, X.Huang, X.Zheng, H.Wang. *Inorg. Chim. Acta*, **261**, 211 (1997)
19. L.S.Guseva, S.G.Pukhovskaya, O.A.Golubchikov. In *Supramolecular Systems in the Chemistry and Biology. (Proceedings of International Summer School)*. Tuapse, Russia, 2006. P. 67
20. S.Anderson, H.L.Anderson, A.Bashall, M.McParlin, J.K.M.Sanders. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1096 (1995)
21. S.Anderson, H.L.Anderson, J.K.M.Sanders. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 469 (1993)
22. A.V.Chernook, U.Rempel, C.von Borczyskowski, A.M.Shulga, E.I.Zenkevich. *Chem. Phys. Lett.*, **254**, 229 (1995)
23. C.A.Hunter, R.K.Hyde. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1936 (1996)
24. H.L.Anderson. *Chem. Commun.*, 2323 (1999)
25. A.Prodi, M.T.Indelli, C.J.Kleverlaan, E.Alessio, F.Scandola. *Coord. Chem. Rev.*, **229**, 51 (2002)
26. E.Alessio, M.Macchi, S.L.Heath, L.G.Marzilli. *Chem. Commun.*, 1411 (1996)
27. E.Alessio, M.Macchi, S.L.Heath, L.G.Marzilli. *Inorg. Chem.*, **36**, 5614 (1997)
28. K.Araiki, H.E.Toma. *J. Photochem. Photobiol., A*, **83**, 245 (1994)
29. C.C.Mak, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *Chem. Commun.*, 1085 (1999)
30. A.Kimura, K.Funatsu, T.Imamura, H.Kido, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, **24**, 207 (1995)
31. K.Funatsu, A.Kimura, T.Imamura, A.Ichimura, Y.Sasaki. *Inorg. Chem.*, **36**, 1625 (1997)
32. J.Vasudevan, R.T.Stibrany, J.Bumby, S.Knapp, J.A.Potenza, T.J.Emge, H.J.Schugar. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11676 (1996)
33. K.Funatsu, T.Imamura, A.Ichimura, Y.Sasaki. *Inorg. Chem.*, **37**, 4986 (1998)
34. T.Imamura, K.Funatsu, S.Ye, Y.Morioka, K.Uosaki, Y.Sasaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9032 (2000)
35. K.Funatsu, T.Imamura, A.Ichimura, Y.Sasaki. *Inorg. Chem.*, **37**, 1798 (1998)
36. K.Funatsu, A.Kimura, T.Imamura, Y.Sasaki. *Chem. Lett.*, **24**, 765 (1995)
37. A.Okumura, K.Funatsu, Y.Sasaki, T.Imamura. *Chem. Lett.*, **28**, 779 (1999)
38. S.L.Darling, C.C.Mak, N.Bampos, N.Feeder, S.J.Teate, J.K.M.Sanders. *New J. Chem.*, **23**, 359 (1999)
39. P.J.Stang, J.Fan, B.Olenyuk. *Chem. Commun.*, 1453 (1997)
40. J.Fan, J.A.Whiteford, B.Olenyuk, M.D.Levin, P.J.Stang, E.B.Fleischer. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2741 (1999)
41. C.M.Drain, J.-M.Lehn, J.S.Clark, P.B.Hotgson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 503 (1995)
42. H.Yuan, L.Thomas, L.K.Woo. *Inorg. Chem.*, **35**, 2808 (1996)
43. A.P.H.J.Schrenning, F.B.G.Benneker, H.P.M.Geurts, X.Y.Liu, R.J.M.Nolte. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8549 (1996)
44. F.Würthner, C.-C.You, C.R.Saha-Möller. *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 133 (2004)
45. C.M.Drain, F.Nifatis, V.Vasenko, J.D.Batteas. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2344 (1998)

46. C.M.Drain, J.D.Batteas, G.W.Flynn, T.Milic, N.Chi, D.G.Yablon, H.Sommers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 6498 (2002)
47. S.L.Schiavo, G.Pocsfalvi, S.Serroni, P.Cardiano, P.Piraino. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1371 (2000)
48. N.Fujita, K.Biradha, M.Fujita, S.Sakamoto, K.Yamaguchi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1718 (2001)
49. A.Ikeda, M.Ayabe, S.Shinkai, S.Sakamoto, K.Yamaguchi. *Org. Lett.*, **2**, 3707 (2000)
50. M.Ayabe, K.Yamashita, K.Sada, S.Shinkai, A.Ikeda, S.Sakamoto, K.Yamaguchi. *J. Org. Chem.*, **68**, 1059 (2003)
51. F.Odobel, J.-P.Sauvage. *New J. Chem.*, **18**, 1139 (1994)
52. T.A.Vanelli, T.B.Karpishin. *Inorg. Chem.*, **39**, 340 (2000)
53. K.Chichak, N.R.Branda. *Chem. Commun.*, 523 (1999)
54. K.Chichak, N.R.Branda. *Chem. Commun.*, 1211 (2000)
55. N.Bampos, M.R.Prinsep, H.He, A.Vidal-Ferran, A.Bashall, M.McPartlin, H.Powell, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 715 (1998)
56. R.K.Kumar, Y.Diskin-Posner, I.Goldberg. *J. Inclusion Phenom. Macromol. Chem.*, **37**, 219 (2000)
57. Y.Diskin-Posner, G.K.Patra, I.Goldberg. *Chem. Commun.*, 1420 (2002)
58. Y.Diskin-Posner, G.K.Patra, I.Goldberg. *Cryst. Eng. Commun.*, **4**, 296 (2002)
59. C.A.Hunter, M.N.Meah, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5773 (1990)
60. H.L.Anderson, C.A.Hunter, M.N.Meah, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5780 (1990)
61. R.P.Bonar-Law, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3085 (1995)
62. Н.Ж.Мамардашвили, Г.М.Мамардашвили, Ж.Вайс. *Журн. неорг. химии*, **50**, 258 (2005)
63. Г.М.Мамардашвили, Р.С.Кумеев, Н.Ж.Мамардашвили. *Журн. неорг. химии*, **51**, 1349 (2006)
64. Г.М.Мамардашвили, Н.Ж.Мамардашвили, О.И.Койфман. *Журн. неорг. химии*, **52**, 1299 (2007)
65. P.N.Taylor, H.L.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11538 (1999)
66. T.N.Milic, N.Chi, D.G.Yablon, G.W.Flynn, J.D.Batteas, C.M.Drain. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2117 (2002)
67. V.Marvaud, J.-P.Launay. *Inorg. Chem.*, **32**, 1376 (1993)
68. Y.Kuroda, A.Kawashima, Y.Hayashi, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4929 (1997)
69. J.P.Collman, J.T.McDevitt, G.T.Yee, C.R.Leidner, L.G.McCullough, W.A.Little, J.B.Torrance. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **83**, 4581 (1986)
70. S.Wolowiec. *Polyhedron*, **17**, 1295 (1998)
71. A.Vidal-Ferran, Z.Clyde-Watson, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *J. Org. Chem.*, **62**, 240 (1997)
72. A.Vidal-Ferran, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *Inorg. Chem.*, **36**, 6117 (1997)
73. N.Bampos, V.Marvaud, J.K.M.Sanders. *Chem. – Eur. J.*, **4**, 335 (1998)
74. C.C.Mak, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 3020 (1998)
75. C.A.Hunter, M.N.Meah, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 694 (1988)
76. D.W.J.McCallien, P.L.Burn, H.L.Anderson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2581 (1997)
77. C.C.Mak, D.Pomeranc, J.K.M.Sanders, M.Montalti, L.Prodi. *Chem. Commun.*, 1083 (1999)
78. S.Yagi, I.Yonekura, M.Awakura, M.Ezoe, T.Takagishi. *Chem. Commun.*, 557 (2001)
79. D.Jokic, Z.Asfari, J. Weiss. *Org. Lett.*, **4**, 2129 (2002)
80. M.Dudic, P.Lhoták, H.Petrickova, I.Stibor, K.Lang, J.Sykora. *Tetrahedron*, **59**, 2409 (2003)
81. J.P.Collman, J.T.McDevitt, G.T.Yee, M.B.Zisk, J.B.Torrance, H.L.W.A.Little. *Synth. Met.*, **15**, 129 (1986)
82. H.L.Anderson, S.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2231 (1995)
83. M.Ikonen, D.Guez, V.Marvaud, D.Markovitsi. *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 93 (1994)
84. H.L.Anderson, J.K.M.Sanders. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1400 (1990)
85. S.Anderson, H.L.Anderson, J.K.M.Sanders. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 907 (1992)
86. S.Anderson, H.L.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2255 (1995)
87. D.W.J.McCallien, J.K.M.Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6611 (1995)
88. Y.Uemori, A.Nakatsubo, H.Imai, S.Nakagawa, E.Kyuno. *Inorg. Chem.*, **31**, 5164 (1992)
89. A.Endo, U.Tagami, Y.Wada, M.Saito, K.Shimizu, G.P.Satô. *Chem. Lett.*, **25**, 243 (1996)
90. Y.Kubo, Y.Murai, J.-I.Yamanaka, S.Tokita, Y.Ishimaru. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6019 (1999)
91. H.L.Anderson, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1714 (1989)
92. T.Hayashi, M.Nonoguchi, T.Aya, H.Ogoshi. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1603 (1997)
93. 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)
94. Z.Clyde-Watson, N.Bampos, J.K.M.Sanders. *New J. Chem.*, **22**, 1135 (1998)
95. S.J.Webb, J.K.M.Sanders. *Inorg. Chem.*, **39**, 5912 (2000)
96. F.Felluga, P.Tecilla, L.Hillier, C.A.Hunter, G.Licini, P.Scrimin. *Chem. Commun.*, 1087 (2000)
97. H.A.M.Biemans, A.E.Rowan, A.Verhoeven, P.Vanoppen, L.Latterini, J.Foekema, A.P.H.J.Schenning, E.W.Meijer, F.C.M.Schryver, R.J.M.de Nolte. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11054 (1998)
98. P.J.F.de Rege, S.A.Williams, M.J.Therien. *Science*, **269**, 1409 (1995)
99. P.Piotrowiak. *Chem. Soc. Rev.*, **28**, 143 (1999)
100. Y.Kuroda, K.Sugou, K.Sasaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7833 (2000)
101. Y.Kuroda, A.Kawashima, T.Urai, H.Ogoshi. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8449 (1995)
102. C.M.Drain, R.Fischer, E.G.Nolen, J.-M.Lehn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 243 (1993)
103. А.Ф.Пожарский. *Сорос. образов. журн.*, **3** (9), 40 (1997)
104. J.L.Sessler, B.Wang, A.Harriman. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 704 (1995)
105. C.M.Drain, K.C.Russell, J.-M.Lehn. *Chem. Commun.*, 337 (1996)
106. B.Cheng, W.R.Scheidt. *Inorg. Chim. Acta*, **237**, 5 (1995)
107. Y.Kuroda, H.Ogoshi. *Synlett*, 319 (1994)
108. T.Mizutani, H.Ogoshi. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5369 (1996)
109. T.Mizutani, T.Ema, T.Yoshida, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *Inorg. Chem.*, **32**, 2072 (1993)
110. Y.Aoyama, A.Yamagishi, M.Asagawa, H.Toi, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4076 (1988)
111. T.Mizutani, T.Murakami, T.Kurahashi, H.Ogoshi. *J. Org. Chem.*, **61**, 539 (1996)
112. T.Ema, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *Tetrahedron*, **51**, 413 (1995)
113. T.Mizutani, T.Ema, T.Tomita, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 520 (1993)
114. T.Mizutani, T.Ema, T.Tomita, Y.Kuroda, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4240 (1994)
115. Y.Kuroda, Y.Kato, T.Higashioji, H.Ogoshi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 723 (1993)
116. 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)
117. K.Konishi, K.Yahara, H.Toshishige, T.Aida, S.Inoue. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1337 (1994)
118. K.Konishi, S.-i.Kimata, K.Yoshida, M.Tanaka, T.Aida. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2823 (1996)
119. M.J.Grossley, L.G.Mackay, A.C.Try. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1925 (1995)
120. R.P.Bonar-Law. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12397 (1995)
121. Н.Ж.Мамардашвили, О.Е.Сторонкина, Г.М.Мамардашвили. *Коорд. химия*, **30**, 416 (2004)

122. Г.М.Мамардашвили, О.Е.Сторонкина, Н.Ж.Мамардашвили. *Журн. общ. химии*, **74**, 1557 (2004)
123. H.Ogoshi, H.Hatakeyama, K.Yamamura, Y.Kuroda. *Chem. Lett.*, **19**, 51 (1990)
124. H.Ogoshi, H.Hatakeyama, J.Kotani, A.Kawashima, Y.Kuroda. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8181 (1991)
125. T.Mizutani, T.Murakami, N.Matsumi, T.Kurahashi, H.Ogoshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1995)
126. T.Mizutani, T.Kurahashi, T.Murakami, N.Matsumi, H.Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8991 (1997)
127. F.A.J.Singelenberg, J.H.van der Maas. *J. Mol. Struct.*, **243**, 111 (1991)
128. G.M.Sanders, M.van Dijk, A.van Veldhuizen, H.C.van der Plas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1311 (1986)
129. G.R.Deviprasad, F.D'Souza. *Chem. Commun.*, 1915 (2000)
130. R.R.French, P.Holzer, M.G.Leuenberger, W.-D.Woggon. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 1267 (2000)
131. R.P.Bonar-Law, L.G.Mackay, J.K.M.Sanders. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 456 (1993)
132. R.P.Bonar-Law, L.G.Mackay, C.J.Walter, V.Marvaud, J.K.M.Sanders. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 803 (1994)
133. Y.Kuroda, Y.Kato, H.Ogoshi. *Chem. Commun.*, 469 (1997)

SELF-ASSEMBLING SYSTEMS BASED ON PORPHYRINS

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

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

1, Ul. Akademicheskaya, 153045 Ivanovo, Russian Federation, Fax +7(4932)33–6237

Published data on self-assembling systems based on porphyrin macrocycles are described systematically. The key principles, mechanisms and driving forces of intermolecular complexation are discussed. Examples of supramolecular assemblies and factors that allow effective control of their formation process are considered.

Bibliography — 133 references.

Received 31st July 2007