

В. П. Андреев*, П. С. Соболев, Е. А. Ларкина^а, Е. П. Ткачевская^а

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ
ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ
И РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
С УЧАСТИЕМ ПИРИДИНОВ**

Между термодинамическими и кинетическими параметрами реакций нуклеофильного замещения и координации металлопорфиринов в различных растворителях с участием пиридинов выявлены линейные корреляции. Процесс комплексообразования цинк(II)тетрафенилпорфина с *n*-донорными лигандами в хлороформе при 25 °С предлагается использовать в качестве модельной системы для исследования методом электронной спектроскопии нуклеофильности и основности соединений, способных образовывать комплексы *n,v*-типа.

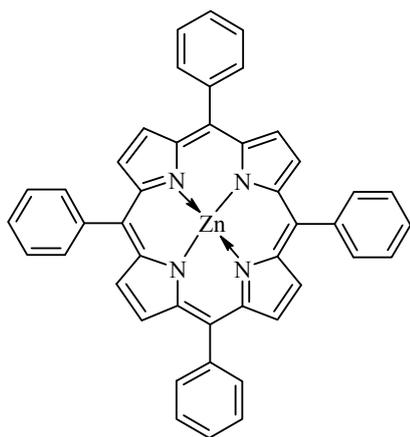
Ключевые слова: металлопорфирины, пиридины, донорно-акцепторные комплексы, уравнение Гаммета.

Настоящая статья является продолжением исследования количественных взаимоотношений между константами устойчивости комплексов цинк(II)–тетрафенилпорфина (Zn–ТФП) и других металлопорфиринов (МП) с различными классами органических соединений, константами скоростей реакций нуклеофильного замещения и физико-химическими параметрами, характеризующими эти процессы.

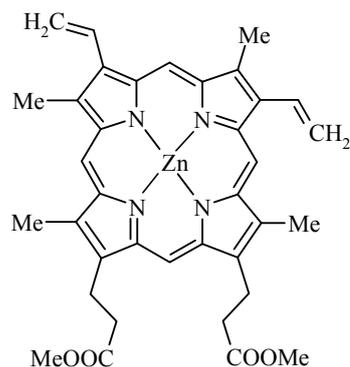
Ранее нами было показано [1–3], что в электронных спектрах смещения ($\Delta\lambda$) полос поглощения (λ_{Core} 418.5 нм; λ_{II} 546.3 нм; λ_1 585 нм) комплексы Zn–ТФП в хлороформе при взаимодействии с 3- и 4-замещёнными пиридинами, а также *N*-оксидами пиридинов, хинолинов и акридинов линейно коррелируют с логарифмами констант устойчивости *K* комплексов, pK_a лигандов (L) в воде и других растворителях, а также с σ -константами Гаммета заместителей в гетероцикле. Кроме того, между кинетическими и термодинамическими параметрами процесса координации Zn–ТФП и некоторых реакций нуклеофильного замещения с участием пиридинов также отмечены линейные корреляции.

Мы предложили в качестве модельного процесса [4] при исследовании нуклеофильности реагентов использовать реакцию их комплексообразования с Zn–ТФП в хлороформе, а в качестве параметра нуклеофильности, зависящего от основности лиганда, поляризуемости нуклеофильного центра и молекулы в целом, электронных и пространственных факторов, действующих в реагенте, – константу устойчивости *K* молекулярного комплекса Zn–ТФП·L, 1:1, и значение $\Delta\lambda$. В этой связи целью настоящей работы является исследование возможности использования этих данных для прогнозирования кинетических и термодинамических параметров процессов координации с другими МП.

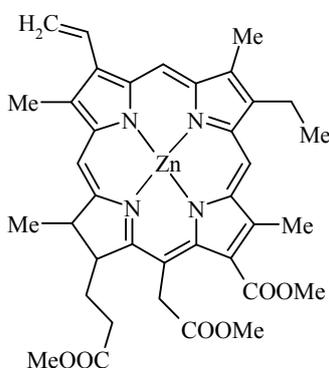
Нами получены экспериментальные данные для координации комплексов Zn–ТФП, цинк(II) – диметилловый эфир протопорфирина IX (Zn–ДМЭПП IX) и цинк(II) – триметилловый эфир хлорина e_6 (Zn–ТМЭХ e_6).



Zn-ТФП



Zn-ДМЭПП IX



Zn-ТМЭХ e_6

Константы устойчивости K молекулярных комплексов Zn-ТФП с производными пиридина в хлороформе являются концентрационными. Вместе с тем в связи с низкой концентрацией исходных веществ ($2 \cdot 10^{-5}$ для Zn-ТФП и 10^{-4} – 10^{-3} моль/л для лигандов), а также отсутствием ионных форм в растворе можно предположить незначительные отличия полученных значений от термодинамических.

Между значениями $\lg K$, $\Delta\lambda$, pK_a и σ -константами Гаммета (табл. 1) исследованных МП наблюдаются хорошие линейные корреляции, причём константы устойчивости комплексов пиридинов с Zn-ТФП несколько выше, чем с Zn-ДМЭПП IX. Однако электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов имеют индивидуальные особенности. С одной стороны, с уменьшением электронодонорных свойств заместителей в гетероароматическом кольце лиганда смещения максимумов полос поглощения всех трёх МП при координации с пиридинами уменьшаются (за исключением $\Delta\lambda_{II}$ для комплекса Zn-ТМЭХ e_6 с 4-диметиламинопиридином) (рис. 1) в следующей последовательности Zn-ТФП > Zn-ДМЭПП IX > Zn-ТМЭХ e_6 (табл. 1).

Однако, с другой стороны, для Zn-ТФП значения $\Delta\lambda$ изменяются в ряду I > II > Core, для Zn-ДМЭПП IX Core > II > I, а для Zn-ТМЭХ e_6 II > Core > I, т. е. чувствительность $\Delta\lambda$ к электронным эффектам заместителей в лиганде является индивидуальной характеристикой МП, зависящей не только от его природы, но и от происхождения (типа) полосы поглощения.

Ранее для молекулярных комплексов гетероароматических *N*-оксидов *n,v*-типа [3] мы показали, что максимумы длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах претерпевают тем больший батохромный сдвиг, чем длиннее цепь сопряжения в комплексе и чем большими электронодонорными свойствами обладает заместитель в молекуле *n*-донора и наоборот. Эта тенденция подтверждается увеличением $\Delta\lambda$ комплексов исследованных нами МП от 4-циано- к 4-диметиламинопиридину и в ряду $Zn-TФП > Zn-DMЭПП IX > Zn-TMЭX e_6$, поскольку четыре фенильных кольца в $Zn-TФП$ за счёт их высокой поляризуемости должны обладать электронодонорными свойствами при образовании комплексов МП–лиганд, а при переходе от $Zn-DMЭПП IX$ к $Zn-TMЭX e_6$ накопление групп $COOMe$, наоборот, должно приводить к увеличению их суммарного электроноакцепторного влияния. Немаловажно, что в последнем случае вторая группа $COOMe$ находится на расстоянии лишь одной метиленовой группы от порфиринового кольца (увеличение $-I$ -эффекта), а третья – сопряжена с кольцом и проявляет ещё и отрицательный мезомерный эффект.

Увеличение нуклеофильности лиганда за счёт макроциклического эффекта должно приводить к большему выводу атома цинка из плоскости МП и увеличению $\Delta\lambda$. Очевидно, что электронодонорные свойства заместителей в порфириновом кольце должны этому благоприятствовать.

Т а б л и ц а 1

Константы устойчивости (*K*) молекулярных комплексов $Zn-TФП$ [2], $Zn-DMЭПП IX$ и $Zn-TMЭX e_6$ с пиридинами в хлороформе при 25 °С, смещение максимумов ($\Delta\lambda$) полос поглощения I, II и Core в спектрах МП при комплексообразовании

Заместитель в пиридиновом лиганде	<i>K</i> , л/моль	$\Delta\lambda$, нм		
		I	II	Core
<i>Zn-TФП</i>				
4-Me ₂ N	22314 ± 878	20.4	18.3	12.6
4-Me	6480 ± 240	18.7	16.2	10.5
H	3517 ± 150	18.2	15.0	9.8
4-CN	803 ± 35	15.0	13.2	7.7
<i>Zn-DMЭПП IX</i>				
4-Me ₂ N	17150 ± 465	12.6	14.0	16.3
4-Me	5095 ± 106	10.9	12.0	14.2
H	3330 ± 50	10.5	11.7	13.7
4-CN	750 ± 25	8.9	10.0	10.8
<i>Zn-TMЭX e₆</i>				
4-Me ₂ N	–	4.9	14.4	9.5
4-Me	–	3.8	11.6	7.3
H	–	3.6	11.1	6.5
4-CN	–	2.6	8.8	3.6

$$\lg K_{Zn-TФП} = 0.934 \lg K_{Zn-DMЭПП IX} + 0.173, r = 0.999;$$

$$\lg K_{Zn-DMЭПП IX} = -0.927 \sigma + 3.496, r = 0.998;$$

$$\lg K_{Zn-DMЭПП IX} = 0.174 pK_a + 2.594, r = 0.995;$$

$$\Delta\lambda_{I (Zn-DMЭПП IX)} = 0.658 \Delta\lambda_{I (Zn-TФП)} - 1.176, r = 0.975;$$

$$\Delta\lambda_{II (Zn-DMЭПП IX)} = 0.757 \Delta\lambda_{II (Zn-TФП)} + 0.064, r = 0.987;$$

$$\Delta\lambda_{Core (Zn-DMЭПП IX)} = 1.114 \Delta\lambda_{Core (Zn-TФП)} + 2.440, r = 0.992;$$

$$\Delta\lambda_{I (Zn-TMЭX e_6)} = 0.408 \Delta\lambda_{I (Zn-TФП)} - 3.641, r = 0.973;$$

$$\Delta\lambda_{II (Zn-TMЭX e_6)} = 1.063 \Delta\lambda_{II (Zn-TФП)} - 5.192, r = 0.990;$$

$$\Delta\lambda_{Core (Zn-TMЭX e_6)} = 1.203 \Delta\lambda_{Core (Zn-TФП)} - 5.484, r = 0.998.$$

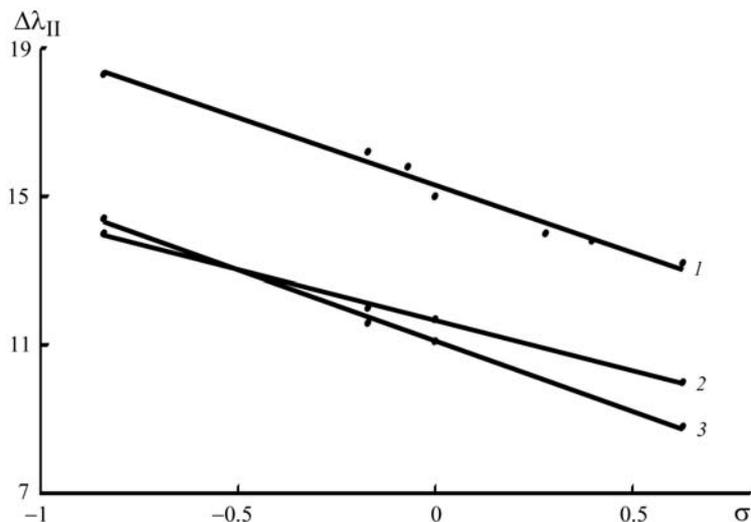


Рис. 1. Зависимость смещений максимумов полос поглощения II ($\Delta\lambda_{II}$) Zn-ТФП [2] ($1 \Delta\lambda_{II} = -3.64 \sigma + 15.30, r = 0.991$), Zn-ДМЭПП IX ($2 \Delta\lambda_{II} = -2.52 \sigma + 10.49, r = 0.999$) и Zn-ТМЭХ e₆ ($3 \Delta\lambda_{II} = -3.81 \sigma + 11.11, r = 0.999$) от σ -констант Гаммета при координации МП с пиридинами в CHCl_3 при 25 °С

Мы сравнили полученные нами значения $\lg K$ для процесса комплексообразования Zn-ТФП с пиридинами в хлороформе с литературными данными. Оказалось, что они линейно очень хорошо коррелируют с определённым спектрофотометрически $\lg K$ координации пиридинов с Zn-ТФП в хлористом метиле и бензоле, Cd-ТФП и Hg-ТФП в хлороформе и бензоле ($r = 0.994-0.999$ [5], рис. 2), Zn-ТФП и Zn(II)-октаэтилпорфирина (Zn-ОЭП) в толуоле ($r = 0.985$ и 0.974 соответственно [6]).

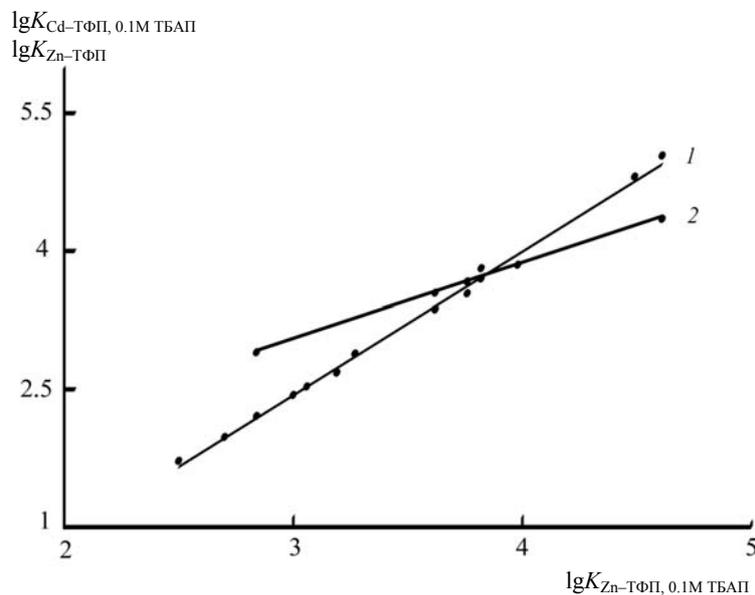


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ / Cd-ТФП ($\lg K_{\text{Cd-ТФП}, 0.1\text{М ТБАП}} = 1.56 \lg K_{\text{Zn-ТФП}, 0.1\text{М ТБАП}} - 0.997, r = 0.998$) в CH_2Cl_2 [5] и 2 Zn-ТФП ($\lg K_{\text{Zn-ТФП}} = 0.822 \lg K_{\text{Zn-ТФП}, 0.1\text{М ТБАП}} + 0.591, r = 0.996$) в CHCl_3 (наши данные [2]) от $\lg K$ Zn-ТФП (X = 4-NMe₂; 4-NH₂; 4-Me; 3-Me; H; 4-CN; 3,5-Cl₂; 3-CN; 3-Cl; 3-Br; 3-MeCO; 4-MeCO; 3,4-Me₂; 0.1M растворы перхлората тетрабутиламмония (ТБАП) [5]) в CHCl_3 для процессов координации с пиридинами

Особо следует отметить тот факт, что использование 0.1 М добавок четвертичных аммониевых солей [5] к апротонным растворителям, требующихся для достаточной электропроводности растворов, не нарушает линейных корреляций описанных выше и может позволить расширить предложенный нами подход на электрохимические процессы.

Таким образом, в случае координационно-ненасыщенных Zn(II), Cd(II) и Hg(II) МП можно на основании предложенной нами шкалы нуклеофильности при наличии корреляционных уравнений рассчитывать константы устойчивости их комплексов с *n*-донорными лигандами в различных апротонных растворителях. К сожалению, мы не нашли литературных данных, касающихся подчинения значений $\Delta\lambda$ уравнениям типа Гаммета и Тафта для растворителей и МП различной природы. Однако, на наш взгляд, линейные корреляции, связывающие их с $\lg K$, pK_a , σ -константами и другими физико-химическими параметрами, зависящими от электронной плотности на нуклеофильном центре, должны быть достаточно универсальными.

В табл. 2 приводятся примеры различных реакций нуклеофильного замещения [7–15], для которых выполняются линейные корреляции ($r = 0.970–0.999$) между $\lg k$ (k – константа скорости реакции), с одной стороны, и $\lg K$ и $\Delta\lambda$ (для процесса комплексообразования 3- и 4-замещённых пиридинов с Zn–ТФП [2], Zn–ДМЭПП IX и Zn–ТМЭХ e_6) – с другой.

Отметим также, что как ранее нами показано [16], смещения максимумов полос ($\Delta\lambda$) поглощения Zn–ТФП в хлороформе при взаимодействии с анилинами, несущими заместители в положениях 3 и 4, линейно коррелируют с $\lg K$

Т а б л и ц а 2

Реакции нуклеофильного замещения с пиридинами, для которых $\lg k$ линейно коррелируют с $\lg K$ и $\Delta\lambda$ процессов координации пиридинов с Zn-, Cd-, Hg–ТФП, Zn–ОЭП [2, 5, 6], Zn–ДМЭПП IX и Zn–ТМЭХ e_6 в CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_6H_6 и PhMe

Реакция	Условия
$\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl} + \text{XC}_5\text{H}_4\text{N} \rightarrow \text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{X} + \text{Cl}^-$ Y = H, 4-Me, 4-MeO, 4-Cl, 4-NO ₂ , 3-Cl, 3-NO ₂ ; X = H, 4-Me, 3-Me, 3-CONH ₂ , 4-CN	Метанол, 35 °C [7]
$\text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{CH}_3\text{COOAc} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AcOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{HN}^+\text{C}_5\text{H}_4\text{X}$ X = H, 4-Me, 4-NMe ₂ , 3-CONH ₂ , 4-CN	Водный раствор, 25 °C [8]
$\text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{RNHSO}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{RNHSO}_2^+\text{NC}_5\text{H}_4\text{X} + ^-\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ R = H, C ₆ H ₅ ; X = H, 3-Me, 4-NMe ₂	CHCl_3 , 37 °C [9]
$\text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{EtI} \rightarrow \text{Et}^+\text{NC}_5\text{H}_4\text{X} \text{I}^-$ X = H, 3-Me, 4-Me, 4-CN	Нитробензол, 60 °C [10]
$\text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{RSO}_3\text{F} \rightarrow \text{RSO}_3^+\text{NC}_5\text{H}_4\text{X} \text{F}^-$ $\text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{RI} \rightarrow \text{R}^+\text{NC}_5\text{H}_4\text{X} \text{I}^-$ R = Me, Et; X = H, 3-Me, 4-Me, 4-CN	Сульфолан, нитробензол, 2-нитропропан, 25 °C [11]
$\text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH} + \text{XC}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ X = H, 3-Me, 4-Me, 3-COOC ₂ H ₅ , 4-CN	Водный раствор, 15–35 °C [12]
$\text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH} + \text{XC}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ X = H, 4-Me, 4-NMe ₂	Ацетонитрил, 25 °C [13]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCl} + \text{XC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}(\text{OH}) + \text{XC}_5\text{H}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ X = H, 4-Me, 4-NMe ₂	Ацетонитрил, 25 °C [14]
$\text{RO}^- + ^-\text{PO}_3 \text{NC}_5\text{H}_4\text{X} \rightarrow \text{RPO}_4^{2-} + \text{NC}_5\text{H}_4\text{X}$ X = H, 4-Me, 3-CONH ₂ (в отсутствие и в присутствии Mg^{2+})	Водный раствор, 25 °C [15]

комплексов, с pK_a лигандов в воде и σ -константами заместителей в бензольном кольце. Оказалось, что константы скорости некоторых реакций нуклеофильного замещения ($\lg k$) с анилинами в различных растворителях также связаны линейными уравнениями ($r = 0.97-0.99$) с константами устойчивости комплексов анилинов с Zn–ТФП в хлороформе при 25 °С и смещениями максимумов полос поглощения МП. Для констант скорости ($k_{\text{кат}}$) каталитического ферментативного окисления анилинов пероксидазой хрена также наблюдаются линейные зависимости между $\lg K$, $\lg k_{\text{кат}}$, pK_a , σ^+ и $\Delta\lambda$ [16].

Следовательно, на основании числовых значений K и $\Delta\lambda$ (в соответствии с введённой нами шкалой нуклеофильности/основности) для процесса координации Zn–ТФП с различными типами лигандов (координационная химия) можно предсказывать скорость как реакций нуклеофильного замещения (органическая химия), так и ферментативных реакций (биологическая химия) в различных органических и водных растворах, и наоборот. В основе этого лежит подобие строения и свойств молекулярных комплексов Zn–ТФП, переходных состояний (активированных комплексов) в реакциях S_N и фермент-субстратных комплексов при использовании лигандов/нуклеофилов/субстратов одного типа. Мы предполагаем, что данный подход можно расширить и на область электрохимии, поскольку, например, для анилинов и фенолов [16] все указанные выше параметры в пределах одного класса соединений линейно связаны с потенциалом полувольты электрохимического окисления ($E_{1/2}$) субстрата, а также потенциалами ионизации высшей занятой молекулярной орбитали.

Для процесса координации Zn–ДМЭПП IX с пиридинами мы определили также и термодинамические параметры (табл. 3).

Согласно данным таблицы 3, во всех случаях ΔH^0 имеют отрицательные значения и линейно зависят от основности лигандов ($\Delta H^0_{\text{Zn-ДМЭПП IX}} = 2320 pK_a - 29168$, $r = 0.999$) и σ -констант Гаммета ($\Delta H^0_{\text{Zn-ДМЭПП IX}} = -12383 \sigma - 17103$, $r = 0.999$), причём их абсолютные значения увеличиваются с уменьшением pK_a лиганда. Это может означать, что процессы сольватации–десольватации лиганда играют очень важную роль в комплексообразовании Zn–ТФП и Zn–ДМЭПП IX с пиридинами в CHCl_3 , способном образовывать как водородные связи, так и комплексы с переносом заряда [21]. Ввиду того, что более основные лиганды должны сольватироваться хлороформом сильнее, их десольватация требует больших затрат энергии.

Т а б л и ц а 3

Термодинамические константы (ΔH^0 , ΔS^0) комплексообразования Zn–ТФП и Zn–ДМЭПП IX с пиридинами в CHCl_3 , σ -константы Гаммета заместителей и pK_a пиридинов в воде при 25 °С

Заместитель в лиганде $\text{XC}_5\text{H}_4\text{N}$	pK_a (H_2O)	σ [19]	Zn–ТФП*		Zn–ДМЭПП IX	
			$-\Delta H^0$, кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	$-\Delta H^0$, кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)
4-Me ₂ N	9.71 [17]	-0.84	8.65 ± 0.11	53.8 ± 0.4	6.92 ± 0.18	57.80 ± 2.6
4-Me	5.98 [17]	-0.17	14.36 ± 0.59	25.0 ± 1.6	14.73 ± 0.26	21.50 ± 1.0
H	5.29 [18]	0	17.29 ± 0.17	8.9 ± 0.6	16.93 ± 0.16	10.55 ± 0.7
4-CN	1.86 [10]	0.628 [20]	24.50 ± 0.56	-27.0 ± 1.6	25.10 ± 0.58	-30.30 ± 1.8

* $\Delta H^0_{\text{Zn-ДМЭПП IX}} = 1.13 \Delta H^0_{\text{Zn-ТФП}} + 2.45$, $r = 0.998$;

$\Delta S^0_{\text{Zn-ДМЭПП IX}} = 1.07 \Delta S^0_{\text{Zn-ТФП}} - 1.60$, $r = 0.998$;

$\Delta H^0_{\text{Zn-ДМЭПП IX}} = 206 \Delta S^0_{\text{Zn-ДМЭПП IX}} - 19000$, $r = 0.9997$.

Термодинамические данные для 4-Me₂NPy, Py и 4-CNPy взяты из нашей работы [2].

Константы ΔS^0 при переходе от наиболее основного 4-диметиламинопиридина к наименее основному 4-цианопиридину изменяют свои значения от положительных к отрицательным и также линейно зависят от значений pK_a лигандов ($\Delta S^0_{Zn-DMЭПП IX} = 11.24 pK_a - 49.3$, $r = 0.998$) и σ -констант Гаммета ($\Delta S^0_{Zn-DMЭПП IX} = -60.0 \sigma + 9.16$, $r = 0.999$) заместителей в соответствии с ожидаемым порядком изменения процессов их сольватации–десольватации. Однако значение $T\Delta S^0$ в этом ряду изменяется несколько быстрее, чем значение ΔH^0 , снижая возможность комплексообразования с Zn–ТФП и Zn–ДМЭПП IX по мере увеличения электроноакцепторных свойств заместителей в пиридиновом кольце.

Таким образом, несмотря на уменьшение отрицательного значения стандартной энтальпии комплексообразования Zn–ТФП и Zn–ДМЭПП IX с увеличением основности лигандов, термодинамическая устойчивость комплексов (ΔG^0) возрастает, что связано с увеличением энтропийного контроля процессов координации.

Значения энтальпии и энтропии образования комплексов Zn–ТФП и Zn–ДМЭПП IX с пиридинами довольно близки, но, принимая во внимание очень высокие коэффициенты корреляции зависимости $\Delta H^0 - \Delta S^0$ (Zn–ТФП, $r = 0.9999$, $n = 6$ [2]; Zn–ДМЭПП IX, $r = 0.9997$), на наш взгляд, можно говорить о достоверном различии в значениях изоравновесной температуры (β 196 и 206 К соответственно) для этих двух процессов.

Между активационными параметрами (ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger [12]) реакции гидролиза бензолсульфохлорида, катализируемого пиридинами, с одной стороны, и ΔH^0 и ΔS^0 координации Zn–ТФП и Zn–ДМЭПП IX с пиридинами (они также линейно коррелируют с ΔH^0 и ΔS^0 [22] процесса диссоциации водных растворов катионов замещённого пиридиния $XC_5H_4N^+$), с другой стороны, также наблюдаются линейные зависимости, из чего можно сделать вывод, что и между термодинамическими параметрами реакций S_N и процессов комплексообразования МП могут соблюдаться простые корреляционные уравнения.

Таким образом, на наш взгляд, процесс координации Zn–ТФП в хлороформе с лигандами (ν -акцепторами), подобными азотсодержащим гетероциклам, является хорошей модельной системой для исследования методом электронной спектроскопии нуклеофильности и основности (а возможно и окислительно-восстановительных свойств) соединений, способных образовывать комплексы n, ν -типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры зарегистрированы на приборе СФ 2000-02. Константы устойчивости Zn–ТФП с пиридинами в хлороформе определены, как описано в работе [1]. Термодинамические константы процесса комплексообразования рассчитаны графическим методом с учётом формулы (первое приближение Улиха, [23])

$$\ln K_T = -\Delta H^0_{298} / RT + \Delta S^0_{298} / R,$$

предполагая, что в исследуемом узком интервале температур (273–313 К) значения ΔH и ΔS остаются постоянными. Пиридин и его производные очищены, как описано в работе [10], их физические константы соответствуют литературным. Zn–ТФП получены по методике, описанной в работе [3]. Диметиловый эфир протопорфирина IX (ДМЭПП IX) синтезирован из протогемина IX, который подвергают одновременному удалению железа и этерификации при действии суспензии сульфата железа(II) в MeOH при пропускании тока газ. HCl в соответствии с методом [24].

Метилловый эфир феофорбида *a*. Суспендируют 200.0 г высушенной биомассы микроводоросли *Spirulina platensis* в ацетоне и подвергают глубокому охлаждению жидким азотом. Нагревают смесь до комнатной температуры и проводят трёхкратную экстракцию (в аргоне без доступа света в течение 2 ч), добавляя каждый раз к отфильтрованной биомассе порцию свежего ацетона. Ацетоновые экстракты объединяют, концентрируют и добавляют воду из расчёта 100 мл воды на 500 мл полученного экстракта. Через 12 ч выпавший осадок, содержащий хлорофилл *a*, отфильтровывают, растворяют в петролейном эфире, раствор пропускают через слой силикагеля Kieselgel 60 (0.063–0.100 мкм) и упаривают досуха. Полученный хлорофилл *a* подвергают реакции переэтерификации в MeOH в присутствии 7.5% H₂SO₄ с одновременным удалением ионов магния. После завершения реакции раствор нейтрализуют, экстрагируют CHCl₃ и очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле Kieselgel 60, элюент CHCl₃. После перекристаллизации из смеси CHCl₃ –петролейный эфир получают 331.3 мг метилового эфира феофорбида *a*.

Данные электронного и ЯМР ¹H спектров соответствуют литературным [25].

Триметилловый эфир хлорина *e*₆ (ТМЭХ *e*₆) получают по методике, описанной в работе [26], из метилового эфира феофорбида *a*.

Цинковые комплексы порфиринов получают при добавлении к раствору исходного безметалльного порфирина в CHCl₃ насыщенного раствора ацетата цинка в MeOH. После перемешивания в течение 30 мин без доступа света в электронном спектре смеси наблюдают образование металлокомплекса. Затем реакцию смесь промывают водой, сушат над Na₂SO₄, фильтруют через слой силикагеля, растворитель удаляют в вакууме и остаток пересаждают из CHCl₃ петролейным эфиром.

Электронные спектры Zn–ТМЭХ *e*₆ (хлороформ, λ_{max}, нм): 412.8, 510.2, 640.2; Zn–ДМЭПП IX (хлороформ, λ_{max}, нм): 410.2, 538.8, 577.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. П. Андреев, Я. П. Нижник, Д. Г. Безручко, А. К. Морозов, *Журн. общ. химии*, **75**, 1379 (2005).
2. В. П. Андреев, В. В. Вапиров, Я. П. Нижник, С. Г. Тунина, П. С. Соболев, *Журн. орган. химии*, **46**, 1556 (2010).
3. В. П. Андреев, Дис. докт. хим. наук, Петрозаводск, 2007.
4. В. П. Андреев, Я. П. Нижник, Н. Ш. Лебедева, *Журн. орган. химии*, **44**, 1201 (2008).
5. K. M. Kadish, L. R. Shiue, *Inorg. Chem.*, **21**, 3623 (1982).
6. G. Szintay, A. Horvath, *Inorg. Chim. Acta*, **310**, 175 (2000).
7. S. W. Hong, H. J. Koh, I. Lee, *J. Phys. Org. Chem.*, **12**, 425 (1999).
8. C. Castro, E. A. Castro, *J. Org. Chem.*, **46**, 2939 (1981).
9. W. J. Spillane, G. Hogan, P. McGrath, J. King, C. Brack, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2099 (1996).
10. A. Fischer, W. J. Galloway, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 3591 (1964).
11. E. M. Arnett, R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5892 (1980).
12. O. Rogne, *J. Chem. Soc. B*, 727 (1970).
13. В. А. Савелова, А. Ф. Попов, Т. Н. Соломойченко, Ю. С. Садовский, Ж. П. Пискунова, О. В. Лобанова, *Журн. орган. химии*, **36**, 1502 (2000).
14. В. А. Савелова, Т. Н. Соломойченко, Т. В. Ведь, Ю. С. Садовский, Ю. С. Симаненко, *Журн. орган. химии*, **29**, 666 (1993).
15. D. Herschlag, W. P. Jenks, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1951 (1990).
16. В. П. Андреев, П. С. Соболев, Д. О. Зайцев, Н. А. Галибина, Н. С. Зыкина, Л. Ю. Плясунова, М. И. Романова, *Уч. зап. ПетрГУ, Сер. естеств. и техн. науки*, № 6 (119), 7 (2011).

17. K. M. Kadish, L. R. Shiue, R. K. Rhodes, L. A. Bottomley, *Inorg. Chem.*, **20**, 1274 (1981).
18. R. G. Garvey, J. H. Nelson, R. O. Ragsdale, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 375 (1968).
19. Г. Беккер, *Введение в электронную теорию органических реакций*, Мир, Москва, 1977.
20. Р. В. Хоффман, *Механизмы химических реакций*, Химия, Москва, 1979.
21. Л. Эндрюс, Р. Кифер, *Молекулярные комплексы в органической химии*, Мир, Москва, 1967.
22. I. R. Bellobono, M. A. Monetti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 790 (1973).
23. *Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов*, под ред. акад. Б. П. Никольского, Химия, Ленинград, 1987.
24. J. E. Falk, *Porphyrins and Metaloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam–London–New York, 1964, vol. 2, p. 266.
25. A. S. Brandis, A. N. Kozurev, A. F. Mironov, *Tetrahedron*, **48**, 6485 (1992).
26. S. Lötjönen, P. H. Hynninen, *Synthesis*, 541 (1980).

Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, Петрозаводск 185910, Россия
e-mail: andreev@psu.karelia.ru

Поступило 21.03.2011

^a Московская государственная академия тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова,
пр. Вернадского, 86, Москва 119571, Россия
e-mail: elenatkachevskaya@yandex.ru