

## Координационные полимеры на основе металлопорфиринов

О. И. Койфман, Т. А. Агеева

*ОСКАР ИОСИФОВИЧ КОЙФМАН — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии пластических масс, ректор Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ). Область научных интересов: порфирины и родственные соединения, макрогетероциклические соединения (координационные свойства, полимеры, модификация).*

*ТАТЬЯНА АРСЕНЬЕВНА АГЕЕВА — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник Института химии растворов РАН. Область научных интересов: порфирины и их металлокомплексы, их синтез, реакционная способность, координационные свойства, полимеры медицинского назначения, превращения полимераналогов.*

153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7, ИГХТУ, тел. (0932)32-92-41, факс (0932)41-79-95,  
E-mail [koifman@isuct.ru](mailto:koifman@isuct.ru), [ageeva@isuct.ru](mailto:ageeva@isuct.ru).

Металлопорфирины играют важную роль в организации и осуществлении фотосинтетической, дыхательной, ферментативной и других функций живых организмов. Обладая уникальным набором свойств, они способны к образованию супрамолекулярных комплексов с белками и другими компонентами живых организмов. Поэтому интерес к самоорганизующимся структурам на основе металлокомплексов порфиринов как природного происхождения, так и их моделям неизменно возрастает [1–4]. Самопроизвольная сборка сложнейших пространственных структур на основе металлопорфиринов в биологических средах вовлекает все типы связывания: ковалентное, ионное, координационное, за каждое из которых ответственен определенный фрагмент тетрапиррольного комплекса.

Металлопорфирины представляют собой многочисленную группу внутрикомплексных соединений, многообразие структур которых практически неисчерпаемо благодаря возможности варьирования как лиганда, так и центрального иона металла, входящего в координационную сферу макрогетероцикла [5, 6]. Лишь небольшая часть этих соединений имеет природное происхождение: наиболее известны магниевые комплексы феофитинов — хлорофиллы и комплекс двухвалентного железа с протопорфирином IX — гем. Значительно большее число полученных в настоящее время металлопорфиринов относится к синтетическим соединениям [7, 8].

Экстраординация или аксиальная координация, как ее принято называть в зарубежной литературе, — важнейшее свойство металлопорфиринов, которое обеспечивает химическую связь между металлокомплексами и окружающей их средой, включая  $H_2O$ ,  $O_2$ , молекулы растворителя, различные биологически активные соединения. Со способностью металлопорфиринов к экстраординации наряду с возможностью легкого присоединения и потери электронов связана каталитическая активность этих молекул. Экстраординация обеспечивает взаимосвязь реагирующих молекул в экстракомплексе, обратимость его образования, возможность протекания в нем химических и фотохимических превращений.

В связи с этим интерес к процессам экстраординации металлопорфиринами молекул различной природы постоянно растет и находит свое отражение в

многочисленных публикациях и обзорных статьях [9–11]. В последнее десятилетие особое внимание к этим процессам повысилось в связи с интенсивным развитием фундаментальных и прикладных аспектов супрамолекулярной химии [12]. Металлопорфирины представляют исключительно интересный объект для создания супрамолекулярных образований разнообразной структуры, проявляющих уникальные фотофизические и химические свойства. В связи с этим металлопорфирины представляют интерес для создания новых материалов для фото- и электронных проводников, нелинейной оптики, катализа, сенсорных систем, мембранной технологии и медицины [13].

Координационные олигомеры и полимеры, содержащие металлопорфирины, представляют собой особую группу структурно организованных систем, молекулярные компоненты которых обладают уникальной каталитической активностью, селективностью, фотопроводимостью, склонностью к молекулярному распознаванию и другими полезными свойствами. Координационные порфиринопolyмеры образуются только благодаря экстраординационной способности металлопорфиринов, а условия их образования и стабильность зависят от природы металла и свойств исходного металлопорфирина, лежащего в основе супрамолекулы.

Цель обзора — обобщить основные закономерности образования экстракомплексов металлопорфиринов с малыми молекулами и синтеза координационных олигомеров и полимеров [14] и, с учетом особенностей этих процессов, определить стратегию конструирования супрамолекулярных комплексов.

### Общие принципы образования экстракомплексов металлопорфиринов

Металлокомплексы тетраденатных макрогетероциклических лигандов, таких как порфирины и их производные, образуются при взаимодействии свободного лиганда с солью металла. В настоящее время синтезированы комплексы порфиринов практически со всеми металлами периодической таблицы [7]. Координирующие возможности атома металла при образовании металлопорфирина не исчерпываются. Металлокомплекс порфирина способен к дальнейшему присоединению лигандов различной природы (L, X,

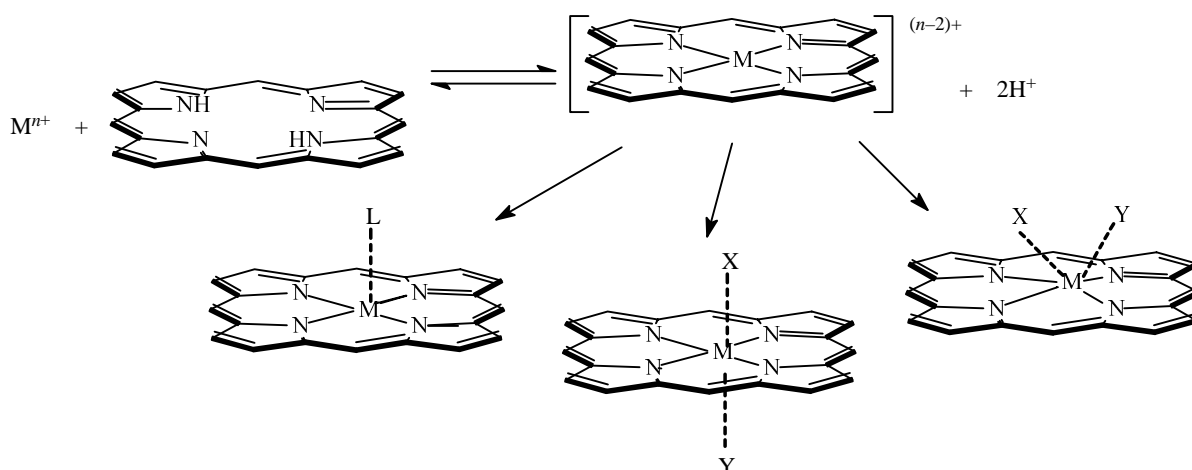


Схема 1

Y), координирующихся у центрального атома металла вне плоскости макроцикла. Это явление и получило название «экстраординация», а присоединяемые лиганды — «экстралигандами».

Термин «экстраординация» переводится как сверх- или дополнительная координация. Экстраординация свойственна многим комплексам, имеющим плоское строение координационного узла, но наиболее ярко она проявляется у металлопорфиринов. Существо ее состоит в том, что плоская или почти плоская молекула металлопорфина присоединяет к центральному атому металла над плоскостью или под плоскостью молекулы один, два или большее количество простых лигандов (схема 1).

К настоящему моменту накоплено большое количество экспериментальных данных по образованию и устойчивости экстракомплексов металлопорфиринов и аналогов, их физико-химическим свойствам [9–11, 15–16].

В общем случае порфирин-лиганд, имеющий координационную полость  $N_4$  радиусом порядка  $2 \text{ \AA}$ , образует с ионами металлов чрезвычайно прочные координационные соединения. Ион металла, попадая в центр полости ароматического макроцикла, образует координационный узел  $MN_4$ . Координационная насыщенность центрального атома металла-комплексообразователя обуславливает склонность металлопорфина координировать дополнительные лиганды, которые занимают 5-е и 6-е координационные положения. В зависимости от природы металлопорфина, природы и концентрации экстралиганда происходит образование моно- или билигандных экстракомплексов металлопорфиринов.

Особенность металлопорфиринов как внутрикомплексных соединений определяется не только полидентатностью лиганда, но и жесткими требованиями, которые предъявляет порфирин-лиганд к геометрическим параметрам иона металла. При этом катион либо занимает центр плоскости  $N_4$ , образуя плоский координационный узел  $MN_4$ , либо оказывается приподнятым над ней (схема 2).

В связи с этим координационные свойства металлопорфиринов определяются свойствами центрального атома металла-комплексообразователя, с одной сто-

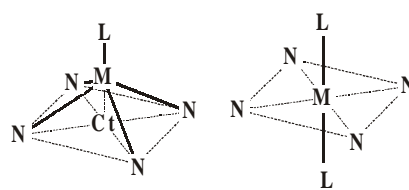


Схема 2

роны, и природой координирующегося лиганда, с другой. В качестве экстралигандов чаще всего выступают молекулы воды, органических растворителей, азотистых гетероциклов, аминов, полипептидов, белков и др.

Устойчивость металлопорфиринов в значительной степени зависит от таких факторов, как размер и формальный заряд атома металла, степень ковалентного связывания с лигандом. Одним из необходимых условий образования стабильных металлопорфиринов является соответствие геометрических параметров атома-комплексообразователя и координационной полости лиганда [1].

Наибольшее соответствие координационной полости порфина проявляют ионы металлов первого переходного ряда. Поэтому координационная химия этих металлопорфиринов в настоящее время наиболее изучена.

С увеличением порядкового номера элемента в ряду  $d$ -элементов размер иона металла уменьшается. Металлы, расположенные в начале ряда, могут быть настолько большими по размеру, что ион металла располагается вне плоскости порфина. Такой металлопорфирин склонен координировать экстралиганды с одной стороны от плоскости порфина и образует смешанолигандные комплексы *цис*-типа. Тогда как ионы металлов, расположенные далее в периоде, хорошо соответствуют размеру полости и склонны координировать экстралиганды с *транс*-расположением.

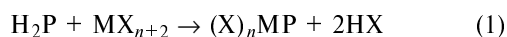
В экстракомплексах как металл-комплексообразователь, так и порфирин-лиганд испытывают существенные изменения электронной плотности. Это отражается на фотофизических, электрохимических и других свойствах. Для контроля процесса экстракоорд-

нации в металлопорфинах пригоден любой метод, воспринимающий эти изменения. Чаще всего для этих целей используют спектральные и термодимические методы.

Если во внутренней сфере комплекса находятся одинаковые лиганды, то такие комплексные соединения называют однородными. Наиболее распространенными являются смешанные комплексы, в которых одним из лигандов является молекула растворителя. Смешанолигандные соединения обладают повышенной устойчивостью в растворах по сравнению с генетически связанными с ними однородными комплексами. Наблюдаются определенные закономерности их образования и признаки совместимости лигандов в этих комплексах. Во внутренней координационной сфере лучше совмещаются близкие по своей электронной природе лиганды, такие как  $\sigma$ -донорные,  $\pi$ -акцепторные. Поэтому в координационную сферу комплексов порфиринов легче будут входить  $\pi$ -лиганды, например, пиридин, имидазол, диметилсульфоксид, СО и другие соединения, обладающие как  $\sigma$ -донорными, так и  $\pi$ -акцепторными свойствами.

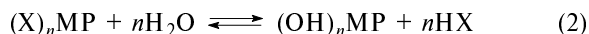
Таким образом, в зависимости от силы координационного взаимодействия металлопорфиринов, которая определяется ковалентностью связей М—N, т.е. электронной структурой порфирина, структурой и зарядом катиона металла, стерическими факторами, металлопорфирины подразделяются на координационно насыщенные и координационно ненасыщенные [6]. Первые имеют на ионе металла заряд  $2+$  и образуют прочные ковалентные комплексы ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ). Эти комплексы не имеют энергетически низких несвязывающих орбиталей, эффективный заряд на них невелик и они мало склонны к экстраординации. Для этой группы металлопорфиринов, например мезопорфирина никеля или тетрафенилпорфина меди, известно об образовании очень непрочных ( $K_1$  порядка  $10^{-2}$ ) монопиперидинатных экстракомплексов [6]. Координационно ненасыщенные металлопорфирины — это металлопорфирины, в которых ионы металлов в координационном центре порфирина при заряде  $2+$  не склонны к  $dsp^2$ -гибридизации ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), имеют нестабильные состояния окисления или обладают зарядом больше двух ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  и т.п.).

Значительную роль в образовании экстракомплексов таких металлопорфиринов играют заряд иона-комплексобразователя и природа экстралиганда. Для порфиринов с высокочarged катионами металлов характерно образование смешанолигандных экстракомплексов, где в качестве одного из экстралигандов выступают анионы (ацидолиганды), занимающие пятое координационное положение центрального иона металла. Образование анионных экстракомплексов порфиринов, в составе которых имеются катионы металла с зарядом больше двух, происходит самопроизвольно в процессе синтеза металлопорфирина из порфирина  $\text{H}_2\text{P}$  и соли металла:

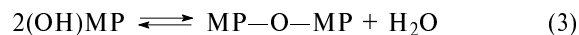


где  $n = 1, 2, 3, 4$ ; X — однозарядный анион.

Анион может быть замещен на любой другой при обработке экстракомплекса  $(\text{X})_n\text{MP}$  растворами солей или кислот. В присутствии воды возможен гидролиз:



В ряде случаев возможно образование  $\mu$ -оксодимеров:



и оксо-экстракомплексов:



По реакции (1) легко образуются комплексы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ . Для  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  предпочтительнее оказалась реакция (3), что связывают с легкостью выхода атома металла из плоскости молекулы порфирина. Однако перечисленные в первом случае металлы при определенных условиях также способны к образованию  $\mu$ -оксо-димеров. По реакции (4) образуются комплексы  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{W}^{5+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{Os}^{5+}$ . Если в качестве исходных реагентов выступают координационно ненасыщенные металлопорфирины, то образование экстракомплекса происходит в гомогенной фазе, при смешивании растворов металлопорфирина и экстралиганда в слабокоординирующем растворителе, причем, как правило, концентрация экстралиганда должна значительно превышать концентрацию металлопорфирина. В зависимости от природы металлопорфирина и экстралиганда время установления равновесия составляет от нескольких минут до нескольких суток. Экстракомплексы металлопорфиринов, содержащие легко окисляющийся атом металла, получают в среде инертного газа; упаривание растворителя с целью выделения твердых комплексов производится медленно, в отдельных случаях под вакуумом. Экстралиганд можно вводить в комплекс в процессе хроматографии. Присутствие воды в используемом для этих целей сорбенте (оксиде алюминия или силикагеле) часто приводит либо к замещению экстралиганда, либо к гидролизу с последующими превращениями по реакциям (2—4).

Таким образом, основные закономерности образования экстракомплексов металлопорфиринов с различными лигандами могут быть обобщены следующим образом. Реакция экстраординации молекулярных экстралигандов в растворе легко обратима. В зависимости от изменения концентрации экстралиганда, природы растворителя и температуры, равновесие реакции можно смещать в сторону образования или разрушения экстракомплекса.

Основной вклад в образование экстракомплекса металлопорфирина вносит природа центрального атома металла. Координационно насыщенные металлы —  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  — в составе металлопорфирина очень слабо координируют азот- и кислородсодержащие лиганды. Координационно ненасыщенные двухзарядные ионы металлов —  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  и другие — легко образуют моно- или билигандные экстракомплексы с различными экстралигандами.

Высокочarged металлопорфирины имеют ковалентно-связанный ацидолиганд, занимающий пятое координационное положение у металла-комплексобразователя. Прочность связывания молекулярных экстралигандов определяется формальным зарядом ме-

талла, его склонностью к изменению степени окисления и природой ацидолиганда.

Прочность образуемых экстракомплексов металлопорфиринов зависит от природы экстралиганда. Наиболее стабильные комплексы образуют азотсодержащие экстралиганды: имидазол и его производные, пиридин и его замещенные, пиразол, амины и др. Менее прочные экстракомплексы образуются с участием кислород- и серосодержащих соединений.

На процесс образования экстракомплекса и его устойчивость существенное влияние оказывает природа реакционной среды. Наиболее легко экстраординация различных молекул металлопорфиринами протекает в среде неполярных растворителей: бензола, толуола, хлороформа. Присутствие полярных растворителей смещает равновесие реакции в сторону исходного металлопорфирина.

Структура порфирина в меньшей степени влияет на образование и устойчивость экстракомплекса металлопорфирина, если только порфирин не относится к группе стерически затрудненных соединений, препятствующих подходу экстралиганда к координационному центру.

Итак, к факторам, благоприятствующим образованию стабильных экстракомплексов металлопорфиринов относятся: наличие координационной ненасыщенности центрального атома металла, рост положительного эффективного заряда на центральном атоме металла,  $\sigma$ -электронодонорная и  $\pi$ -электроноакцепторная способность экстралигандов, снижение сольватационного и кислотно-основного взаимодействия экстралигандов со средой, снижение величины стерических помех экстраординации как со стороны порфирина, так и экстралиганда.

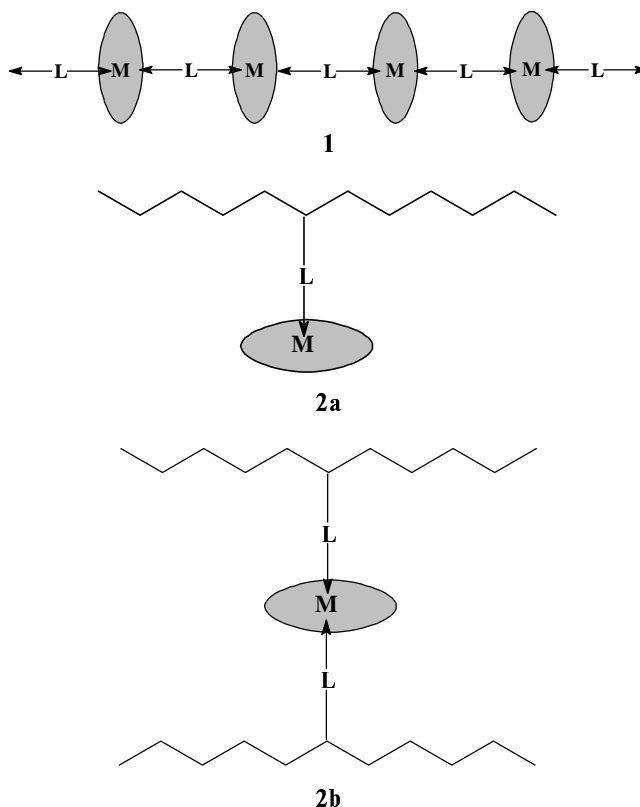
Способность металлопорфиринов к образованию экстракомплексов позволяет получать различные структурные типы металлопорфиринов, среди которых: моно-, би- и полиядерные; димерные, тримерные и сандвичевые структуры; координационные полимеры [16].

Таким образом, последовательно подбирая экстралиганд и металлопорфирин, контролируя направленное взаимодействие донорных лигандов (или фрагментов молекул, обладающих донорными свойствами), можно шаг за шагом конструировать супрамолекулярные системы, усложняя их структуру в направлении мономер  $\rightarrow$  димер  $\rightarrow$  олигомер  $\rightarrow$  полимер.

#### Классификация координационных порфиринполимеров

Координационные полимеры принято разделять на группы в соответствии с положением металла в макромолекуле [17]. Применительно к порфиринполимерам, образованным металлопорфиринами и их аналогами, в основе классификации — положение тетрапиррольного металлокомплекса. В связи с этим среди координационных олигомерных и полимерных металлопорфиринов можно различить две основные группы, имеющие принципиальное отличие в структуре и свойствах. Первую группу образуют полимеры **1**, содержащие тетрапиррольный металлокомплекс в основной цепи, образованной металлопорфирином и сомономером, способным координироваться у центрального атома металла. Ко второй группе относятся полимеры **2a** и **2b**, в которых металлопорфирины входят в боковую цепь и присоединены к макромолекуле

полимера посредством координационной связи центрального атома металла с боковыми заместителями полимера, обладающими донорными свойствами. В зависимости от природы центрального атома  $M$  металлопорфирина и количества активных функциональных групп в полимере могут образовываться как линейные полимеры **2a**, так и слабосшитые **2b**.



Первая группа координационных порфиринполимеров может быть образована металлопорфиринами и бидентатными экстралигандами, способными при координации выполнять роль мостика между центральными атомами металла. Такие олигомерные и полимерные соединения принято называть мостиковыми олиго- или полиметаллопорфиринами.

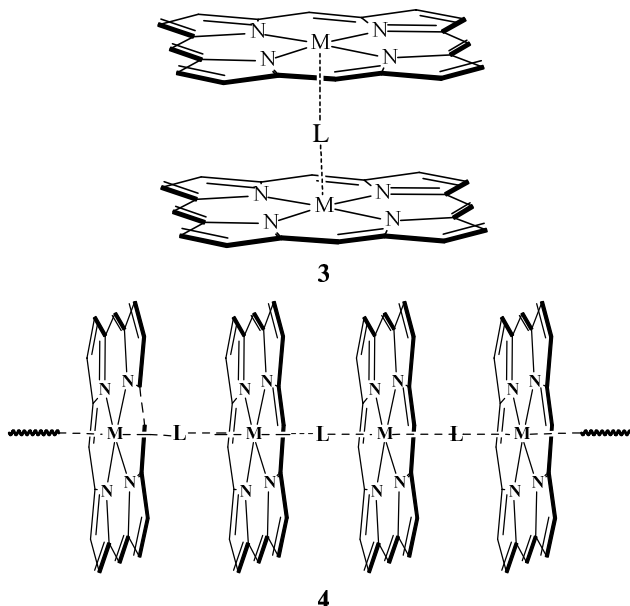
Если молекула металлопорфирина является полифункциональной, т.е. она наряду с координационно ненасыщенным центральным ионом металла имеет электроно-донорные заместители на периферии макроцикла, то такие молекулы способны образовывать гомополимеры, имеющие в качестве мономерного элементарного звена только металлопорфирин.

#### Мостиковые олиго- и полиметаллопорфирины

Исследованию образования олигометаллопорфиринов посвящены работы [2–4, 18, 19]. Необходимым условием образования таких соединений является, во-первых, наличие координационно ненасыщенного иона металла в составе металлопорфирина и, во-вторых, наличие мультидентатного лиганда, способного координироваться металлопорфирином и выступать промежуточным звеном в построении макромолекулярной цепи. Наиболее подходящими комплексами для этих целей являются порфирины цинка, легко и быстро образующие как монолигандные, так и били-

гандные комплексы [10, 20, 21]. В качестве экстралигандов целесообразно использовать бидентатные азотсодержащие лиганды подобные пиразину и его производным.

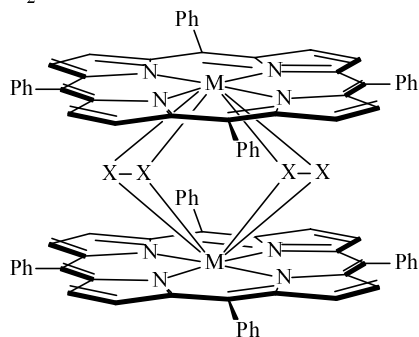
Использование бидентатных лигандов в качестве межмолекулярных мостиков позволяет получать как димеры 3, так и полимерные структуры 4:



Металлопорфирин в этом случае выступает одним из мономеров, роль мостика выполняет экстралиганд. В настоящее время наибольшее число работ посвящено исследованию димерных и олигомерных структур. Особенности их строения и закономерности образования с успехом могут быть перенесены на более высокомолекулярные структуры.

В качестве мостикового лиганда (L) может выступать один атом, как это наблюдается в  $\mu$ -оксо- [22],  $\mu$ -нитридо-[23],  $\mu$ -карбино-[24],  $\mu$ -сульфино-[25] диметаллопорфириновых комплексах.

Авторами [26] были получены необычные димеры тетрафенилпорфиринов Zr(IV) и Hf(IV) 5, у которых две молекулы металлопорфиринов соединены мостиками  $S_2^{2-}$  или  $Se_2^{2-}$ :



5  
M = Zr(IV), Hf(IV); X = S или Se

Расстояние между плоскостями порфирина может изменяться в зависимости от размеров межмолекулярного мостика. Известны  $\mu$ -пероксо-,  $\mu$ -циано-,  $\mu$ -суль-

фато-,  $\mu$ -хромато-,  $\mu$ -алкил-,  $\mu$ -арил-,  $\mu$ -формиато-,  $\mu$ -( $\alpha$ ,  $\omega$ -диамино)- и другие мостиковые димеры [4].

В отдельную специфическую группу супрамолекулярных соединений выделены сэндвичевые комплексы порфиринов и фталоцианинов, содержащие редкоземельные металлы. В димерных  $MP_2$  и тримерных  $M_2P_3$  комплексах порфиринов ион металла выступает в роли мостика между молекулами порфиринов [27–30].

Группа мостиковых олигомерных соединений металлопорфиринов весьма многообразна. Методология синтеза перечисленных выше металлопорфиринов индивидуальна для каждой группы соединений и в значительной мере определяется природой металла.

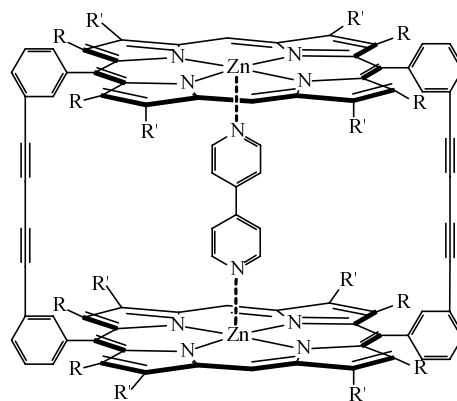
Среди полимеров, образованных с помощью координации, можно выделить следующие группы.

1.  $\mu$ -Оксомостиковые полимеры, имеющие ковалентную связь между мономерными звеньями. Образование этих полимеров характерно для комплексов макрогетероциклических соединений с четырехзарядными элементами в координационном центре Si, Ge, Sn, P. Получают их по реакции поликонденсации дигидроксизамещенных комплексов порфиринов и фталоцианинов в высококипящем растворителе или в твердой фазе [18].

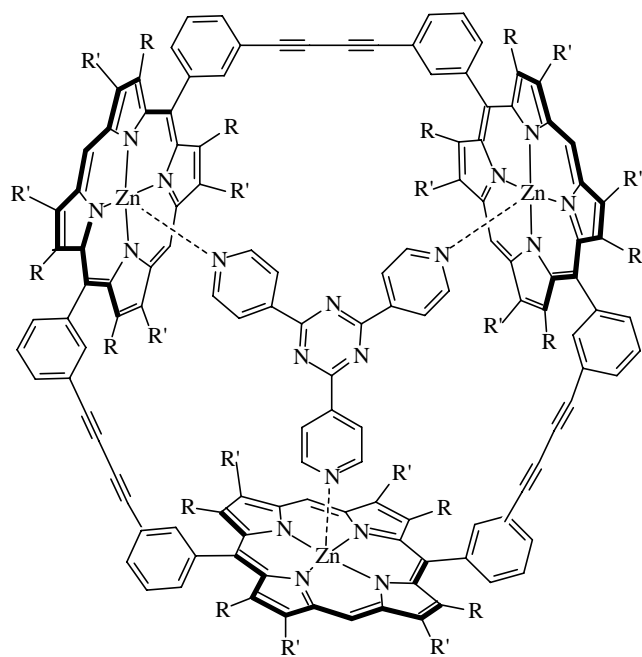
2. Полимеры, в которых мономерные звенья связаны в цепь чередующимися ковалентными и координационными связями. Эту группу полимеров образуют ацидокомплексы порфиринов с трехзарядными Al, Ga и Cr.

3. Полимеры, полученные путем образования только координационной связи между металлопорфирином и бифункциональными лигандами. Они характерны для металлокомплексов двухзарядных металлов. Полимеры образуются в растворах при реакции металлокомплексов с эквимольным количеством бифункциональных донорных лигандов таких как пиразин, тетразин и др. [31].

Использование в качестве мостикового экстралиганда полидентатных азотсодержащих лигандов значительно расширяет возможности конструирования координационных олиго- и полиметаллопорфиринов. Синтезированы олигометаллопорфирины с имидазольными [32], пиразиновыми [33, 34], 4,4'-бипиридинными 6 [35–37], 2,4,6-три(4-пиридил)-триазиновыми 7 [37] и другими мостиками. Гость-экстралиганд встраивается в полость между макроциклами и координационно связывает центральные атомы металла, входящие в структуру макроциклов.



6  
R = CH<sub>3</sub>; R' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>



7  
R = CH<sub>3</sub>; R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Из растворов этих соединений легко приготовить тонкие прозрачные пленки, которые проявляют свойства полупроводников и фотопроводников.

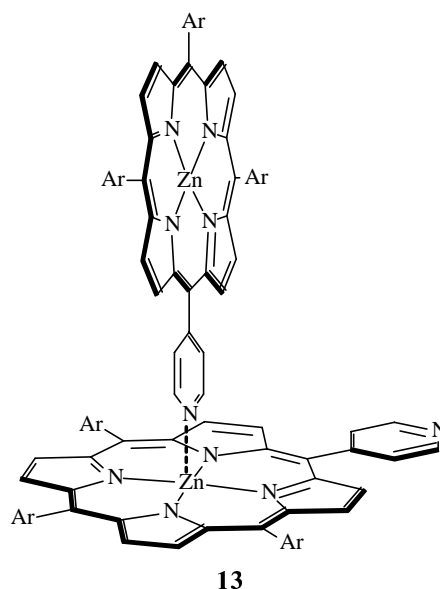
#### Координационные олигомеры и полимеры на основе бифункциональных металлопорфириновых мономеров

Достижения в синтезе порфиринов [39, 40], особенно содержащих функциональные группы [41], привели к практически безграничным возможностям конструирования структуры макрогетероциклического лиганда [38]. В результате было получено большое количество металлопорфиринов, которые содержат одновременно центральный атом металла, способный координировать дополнительные лиганды, и периферические заместители, способные выступать в роли донорной группы. Выступая одновременно и в роли координационного центра и в роли координирующегося лиганда, металлопорфирин **8** может давать как внутримолекулярные **9**, так и межмолекулярные экстракомплексы: димеры **10**, **11**, тримеры **12** и далее полимеры [3, 19, 42] (схема 3).

Ковалентное связывание между донорным заместителем и макрогетероциклом повышает локальную концентрацию экстралиганда в сфере атома-комплексообразователя и увеличивает вероятность его координации внутри той же молекулы металлопорфирина, образуя внутримолекулярный экстракомплекс **9**. В зависимости от концентрации металлопорфирина в растворе наряду с **9** возможно образование межмолекулярных димерных экстракомплексов разомкнутого **10** или циклического строения **11**, а также координационных гомополимеров **12**.

Возможность образования внутримолекулярных или межмолекулярных экстракомплексов обуславливается природой и длиной хелатирующего фрагмента, координирующими свойствами центрального атома металла, донорной способностью экстракоординирующейся группы, концентрацией комплекса в растворе, температурой среды и наличием внешних лигандов.

Так, пиридил в *meso*-положении макроцикла не может образовывать внутримолекулярных экстракомплексов, в то время как межмолекулярные экстракомплексы **13**, **14** легко образуются в неполярных растворителях [43–45].



13

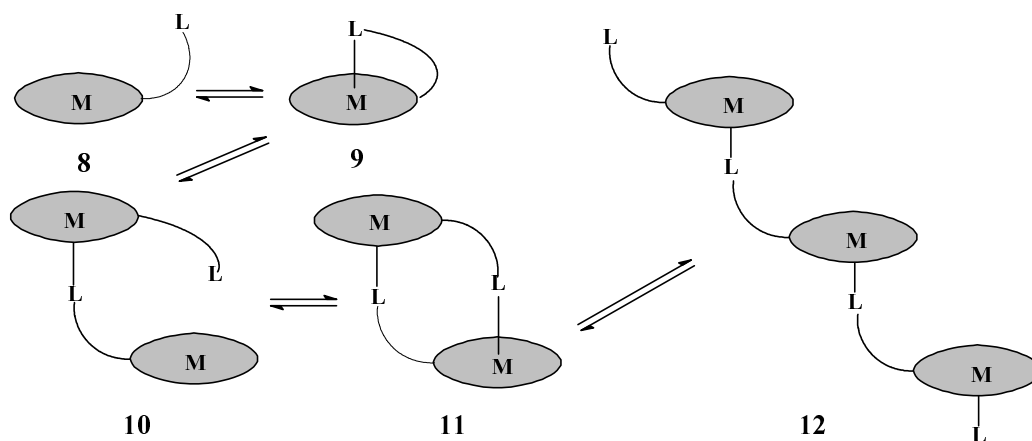
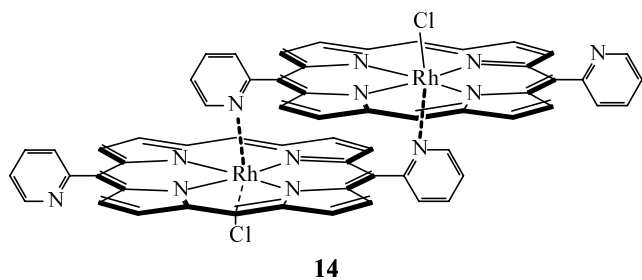


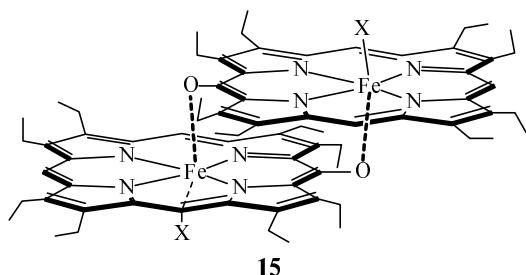
Схема 3



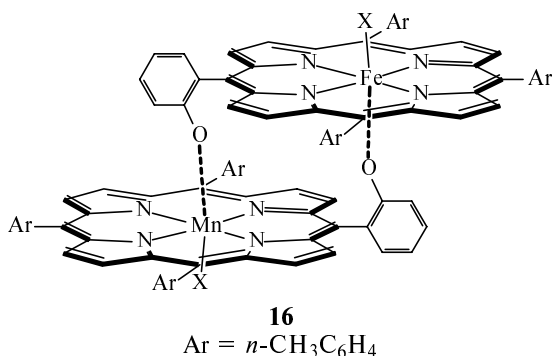
**Олигометаллопорфирины на основе кислородсодержащих мономеров**

Основные закономерности экстраординации малых молекул металлопорфинами показывают, что кислородсодержащие экстралиганды образуют, как правило, менее прочные экстракомплексы, чем азотсодержащие. Однако подобным комплексам отводится важная роль во многих биохимических процессах, протекающих в живой клетке, в том числе в фотосинтетических и метаболических превращениях с участием природных тетрапиррольных комплексов.

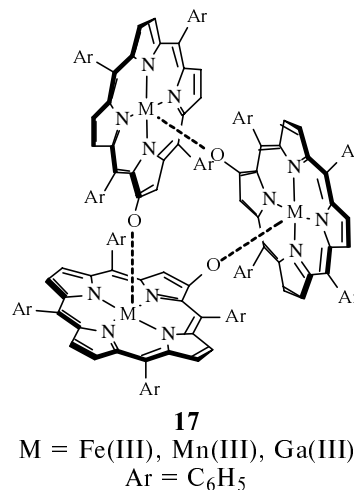
Комплексы Fe-оксофлорина (*мезо*-гидроксипорфина) представляют интерес как интермедиаты в процессе превращения Fe-порфина в биливердин в результате окислительной деструкции гема. Авторы [46] показали, что железо(III) в составе циклического оксо-мостикового димерного комплекса 5-гидрокси-октаэтилпорфина ( $H_2OEP$ ) **15** находится в высокоспиновом состоянии. Методом  $^1H$ -ЯМР установлено, что димер  $[(OEP)Fe^{III}]_2$  подвергается одноэлектронному окислению без разрушения димерной структуры, образуя монокацион  $[(OEP)_2Fe^{III}]_2^+$  [47].



Подобно димеру **15**, Mn(III) и Fe(III) комплексы 5-(2-гидроксифенил)-10,15,20-трифенилпорфина (МТТОР) образуют димер, соединенный через фенольный кислород. Гофф с сотрудниками методом  $^1H$ -ЯМР показали возможность образования (наряду с гомоядерными димерами) гетероядерного комплекса  $[Mn^{III}ТТОР]-[Fe^{III}ТТОР]$  **16** [48].

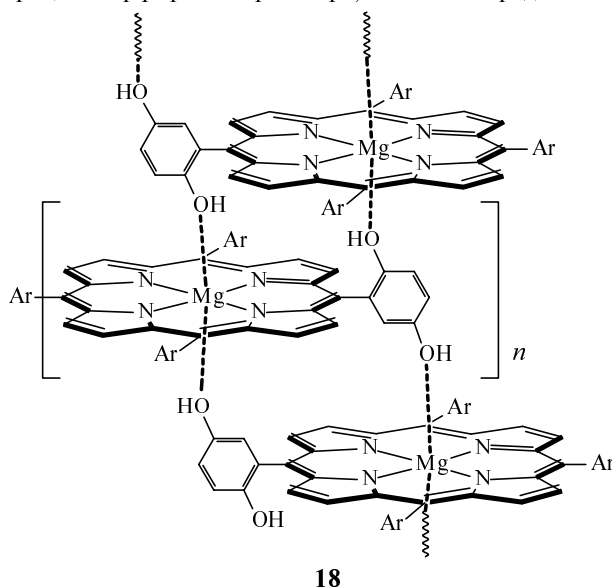


Комплексы трехвалентных металлов с 2-гидрокси-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином образуют тримеры **17**.



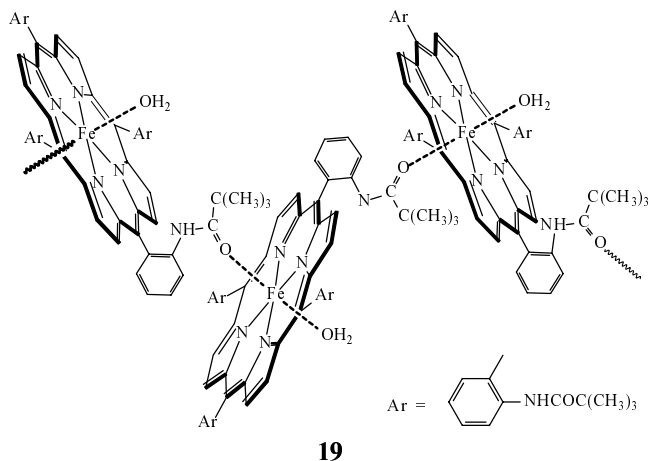
Спектральные исследования показали, что мономерные металлопорфирины соединены в циклический тример так же, как и в димерах **15** и **16**, по типу «голова к хвосту» [49]. Добавка небольших количеств слабой кислоты к раствору тримера приводит к его разрушению до исходного мономерного комплекса, причем разрушение идет через образование линейного димерного комплекса.

По данным  $^1H$  ЯМР 5-(2',5'-дигидроксифенил)-10,15,20-трифенилпорфин самоорганизуется в координационный полимер **18** [50]. Степень его полимеризации, зависящая от температуры и концентрации порфина в растворе, не была определена.



Координационные порфиринполимеры и олигомеры, образующиеся за счет экстраординации атома кислорода периферического заместителя (по  $\beta$ - или *мезо*-положению) одного макроцикла с центральным атомом металла другого, достаточно разнообразны. Наиболее легко образуют олигомерные и полимерные цепочки комплексы порфиринов, содержащие Mg(II), Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(III) и Mn(III). В качестве координирующей кислородсодержащей группы мо-

гут быть как небольшие заместители (гидроксильная группа), так и достаточно объемные, что позволяет регулировать расстояние между макроциклами. Так комплекс Fe(II) мезо- $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -тетракис(*o*-пивалоил-амидофенил)порфирина образует достаточно длинные полимеры **19** [51].



Супрамолекулярные системы играют важную роль в фотосинтетических процессах. Получены различные олигомерные структуры на основе хлорофиллов и бактериохлорофиллов, синтез и исследование которых отражены в обзоре [52].

#### Олигометаллопорфирины на основе азотсодержащих мономеров

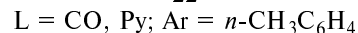
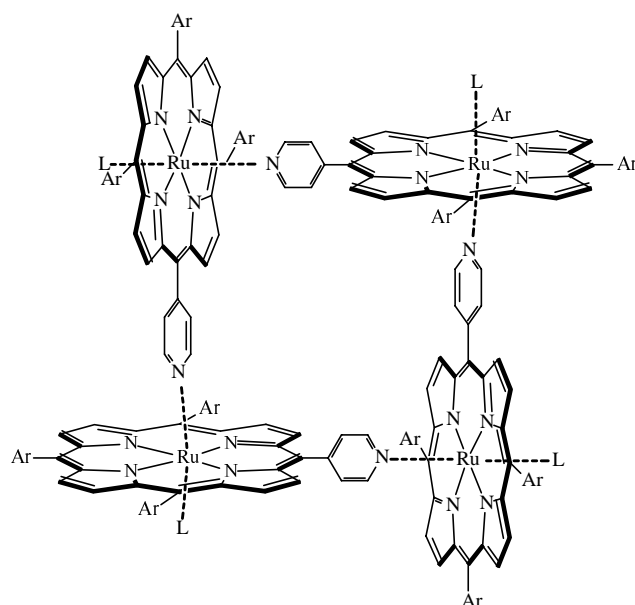
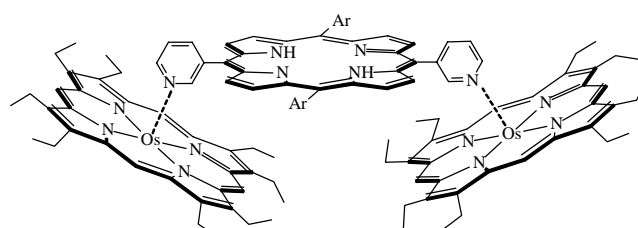
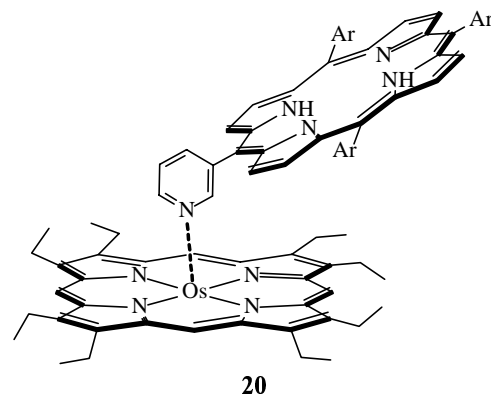
Большое внимание при исследовании процессов самоорганизации супрамолекулярных комплексов привлекают устойчивые экстракомплексы металлопорфиринов, содержащих в качестве периферических заместителей имидазольные, пиразольные, amino- и пиридилные фрагменты [9, 15, 16].

Универсальным экстралигандом для металлопорфиринов является пиридин. Пиридилный фрагмент легко вводится в структуру порфиринов, как правило, по мезо-положениям макроцикла. Синтезу и свойствам самоорганизованных систем на основе пиридилных производных порфиринов посвящено большое число работ, рассмотренных в обзоре [19].

Использование моно-, ди- или тетра-мезо-замещенных порфиринов обеспечивает их координацию с одним, двумя или четырьмя атомами металла, находящихся в координационном центре другого порфирина. Выбор того или иного из  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -пиридилных изомеров значительно расширяет возможности построения супрамолекулярных систем.

Моно- $\alpha$ -пиридилзамещенные комплексы Zn(II), Rh(III), Mg(II) и Ru(II) склонны образовывать стабильные циклические димеры **14** [45], тогда как  $\beta$ -замещенные дают открытые димеры. Так 5-(3-пиридил)-10,15,20-трифенилпорфирин с комплексом Os(II)октаэтилпорфирина образует димер **20**. Соответствующий дипиридилпорфирин образует тример **21**. По данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии тример **21** существует в растворе в виде двух атропизомеров [53].

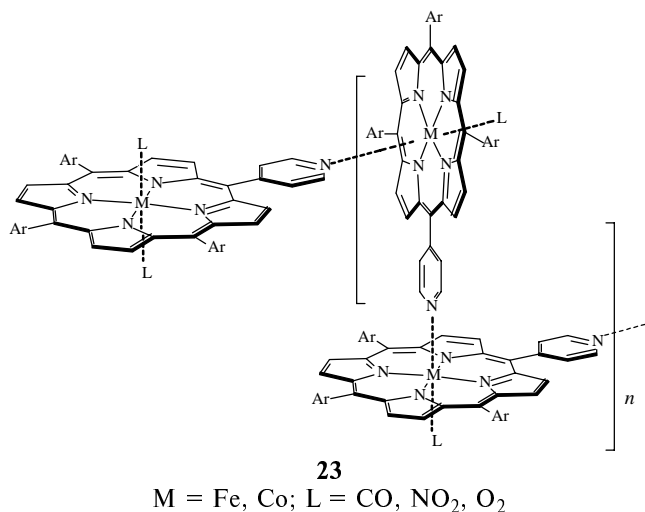
Удобная локализация атома азота в  $\gamma$ -пиридилзамещенных порфиринах позволяет образовывать системы с перпендикулярной ориентации соседних макроциклов: димеры **13**, циклические тетрамеры **22**, полимеры **23** со структурой типа «зигзаг».



Куртиян и сотрудники методом сублимации получили тонкие пленки как Fe(II)-, так и Co(II)-комплексов 5-(4-пиридил)-10,15,20-трифенилпорфирина, имеющих структуру **23**, и исследовали обратимую координацию олигометаллопорфирино молекул CO, NO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> [54–56]. Степень олигомеризации зависит от условий образования олигопорфирина и от природы координирующихся малых молекул. Показано, что тонкие пленки [CoRuTPP]<sub>n</sub> могут селективно связывать кислород из смеси CO–O<sub>2</sub>.

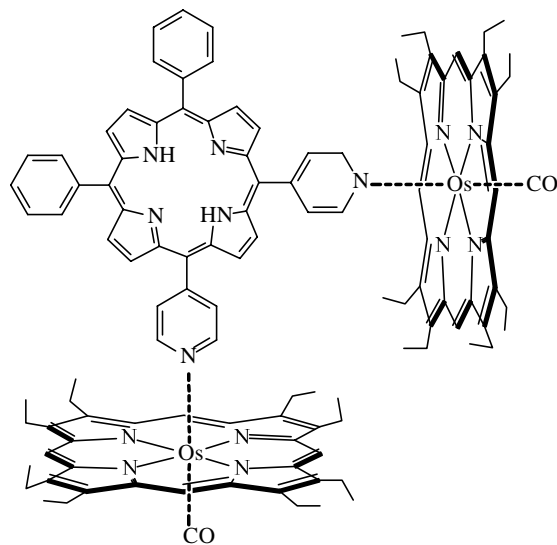
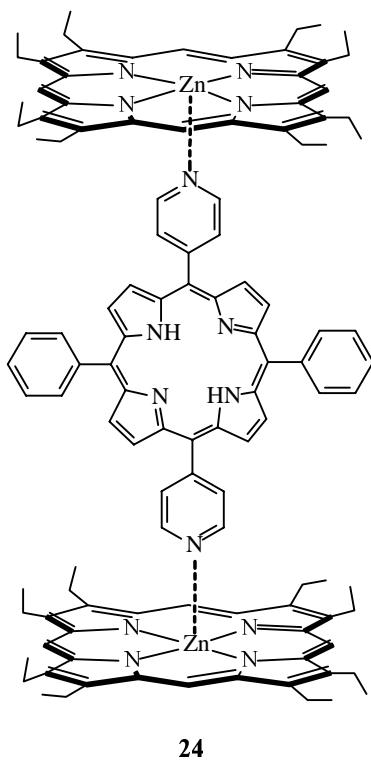
Агрегаты тетра(4-пиридил)порфирина цинка(II) исследованы методом рентгеноструктурного анализа [57]. Эти комплексы образуют два типа координационных полимеров посредством экстраординации периферического пиридила одной молекулы ионом



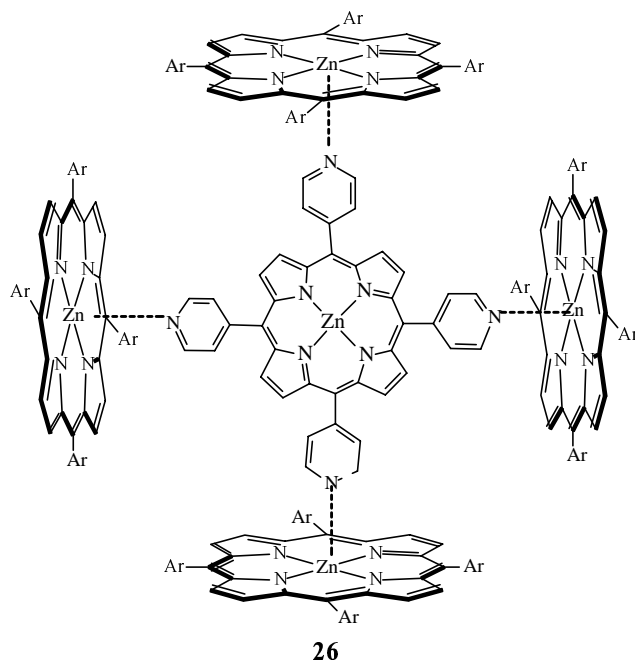


цинка другой. Первый тип представляет собой линейную полимерную цепь с конформацией типа «зигзаг», второй тип — трехмерные полимерные комплексы. Образование того или иного полимера зависит от выбора растворителя для его кристаллизации.

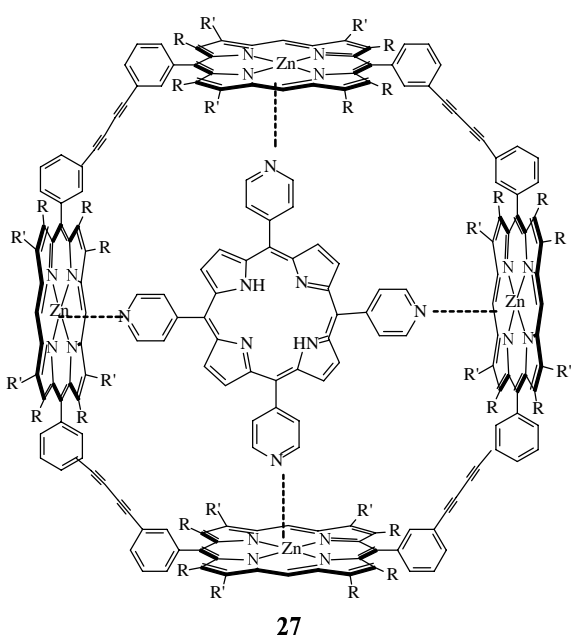
Пиридилзамещенные порфирины представляют интерес как экстралиганды, координирующиеся с Zn(II)-, Ru(II)-, Os(II)-комплексами порфиринов. Наибольший интерес представляют би- и тетрапиридилзамещенные порфирины-экстралиганды, выступающие в качестве мостиковых лигандов между металлокомплексами порфирина. Выбор положения пиридилных заместителей в бипиридилпорфирине позволяет изменять структуру супрамолекулярной системы от линейной **24** до перпендикулярной **25**.



В пентамере **26** четыре молекулы Zn-тетрафенилпорфирина ортогональны по отношению к центральному тетрапиридилпорфиру и при этом легко подвижны. Авторы [58] установили, что в твердом состоянии пентамер образует бесконечные колонны вдоль оси, перпендикулярной центральному фрагменту — тетрапиридилпорфиру цинка(II). 5,15-Бис-(пиридил)порфирин и 5,10,15,20-тетраakis(4-пиридил)порфирин могут выступать в роли экстралиганда цинковых комплексов ковалентно-связанных олигопорфиринов, образуя мостики между порфириновыми фрагментами внутри полости олигомера.

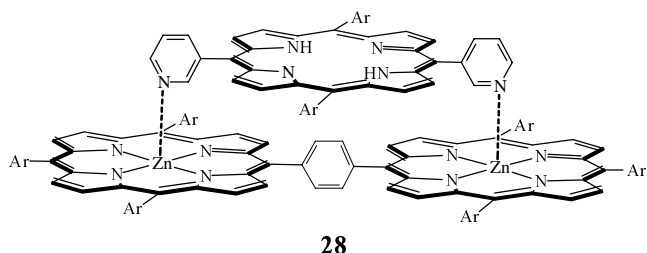


Серия таких соединений получена Андерсоном и соотр. [59–60]. Константа устойчивости пентамера **27** при 30 °C в дихлорметане равна  $2 \cdot 10^{10}$  моль<sup>-1</sup> [50]. Комбинация бис-порфиринов цинка(II), ковалентно связанных *para*-фениленовыми мостиками, и порфиринов, содержащих две или четыре пиридилных

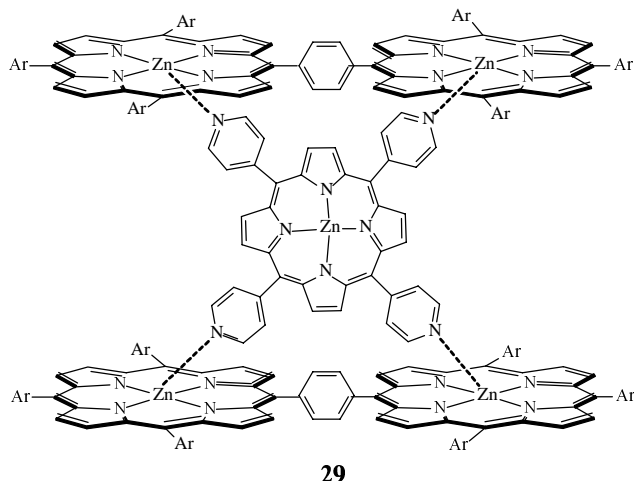


27

группы, позволяет получить супрамолекулярные образования, объединяющие три (28) или пять (29) порфириновых макроциклов, соответственно триады и пентады [13, 61].



28



29

Формирование мультимолекулярных самособирающихся олигомерных систем на основе тетрапиррольных макроциклов с направленно изменяемой структурой и контролируемым числом взаимодействующих частиц в растворах осуществлено за счет комбинации методов химического синтеза ковалентно-связанных димеров и экстраординарных взаимодействий. Константы равновесия образования триад находятся в диапазоне  $10^6$ – $10^7$  моль<sup>-1</sup> [1].

Введение фрагмента N-метилимидазола в положения 5,15 металлокомплекса 2,8,12,18-тетраэтил-3,7,13,17-тетраметилпорфирина дает удобный бифункциональный мономер для конструирования координационных олигомеров и полимеров [62, 63]. Цинковый и магниевый комплексы этого порфирина существуют в виде двух атропоизомеров, различающихся положением N-метильных групп относительно плоскости макроцикла (схема 4). *цис*-Атропоизомеры димеризуются, образуя соединения типа 30. *транс*-Атропоизомеры образуют как димеры 31 так и тетрамеры

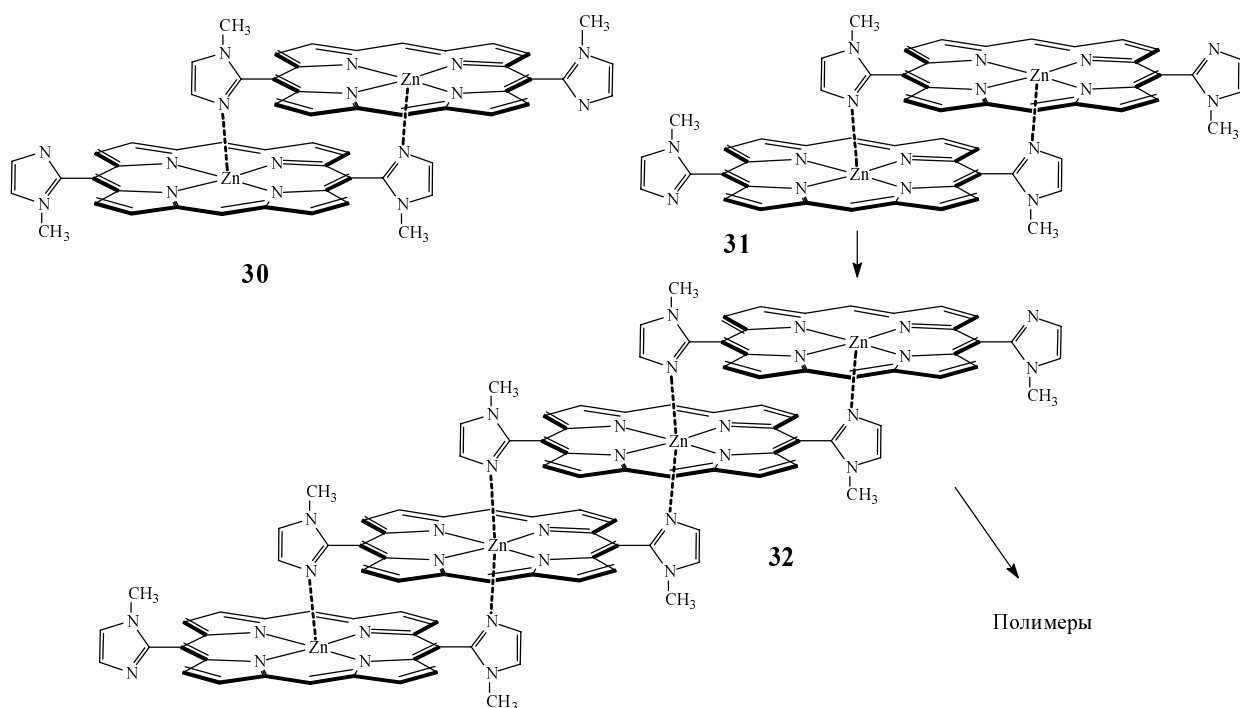
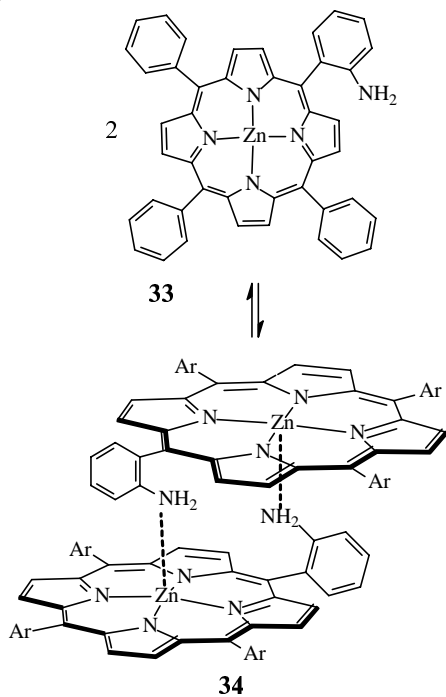


Схема 4

32, которые склонны к дальнейшей полимеризации, приводящей к образованию в неполярных растворителях гомополимеров, содержащих от 150 до 800 порфириновых фрагментов в цепи.

Комплексы NH<sub>2</sub>-содержащих порфиринов также способны к самоорганизации, но в значительно меньшей степени, чем пиридилпорфирины. Цинковый комплекс *o*-аминофенил-трифенилпорфирина **33** в растворах образует циклический димер **34** [64]. Рутениевый(II) и осмиевый(II) комплексы образуют наряду с димерами тримерные супрамолекулярные структуры.

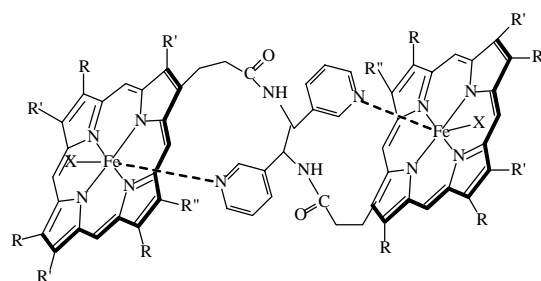


Возможности конструирования супрамолекулярных систем на основе металлопорфиринов значительно расширяются за счет изменения структуры и подвижности ковалентно-связанной донорной группы, коор-

динующейся центральным атомом металла. Пиридинные заместители могут быть разделены с макроциклом спейсерами определенной длины.

Цинковый комплекс тетрафенилпорфирина, содержащий в  $\beta$ -положении 4-пиридинную группу, связанную с макроциклом посредством винилового мостика может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Изомеры образуют разные супрамолекулярные комплексы: *транс*-изомер — координационный полимер **35**, *цис*-изомер — циклический димер **36**. Под действием ультрафиолетового облучения координационный полимер превращается в димер [65] (схема 5).

С целью создания функциональных и спектральных моделей гемоглобина авторы [66] синтезировали димер **37**, в котором два порфириновых макроцикла ковалентно связаны друг с другом мостиком, содержащим два пиридинных фрагмента, обеспечивающие координационные связи с ионами Fe(III), находящимися в координационном центре порфирина.



**37**  
X = CO, O<sub>2</sub>; R = CH<sub>3</sub>; R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R'' = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>

Хюнтер и сотр. синтезировали серию стабильных супрамолекулярных комплексов, основу которых составляет цинковый комплекс порфирина, имеющий в одном из *мезо*-заместителей удаленный пиридинный фрагмент [67, 68]. Самоорганизация мономера, строение которого очевидно, приводит к существованию его в растворах в равновесии с димерной **38** и тримерной **39** супрамолекулярными структурами.

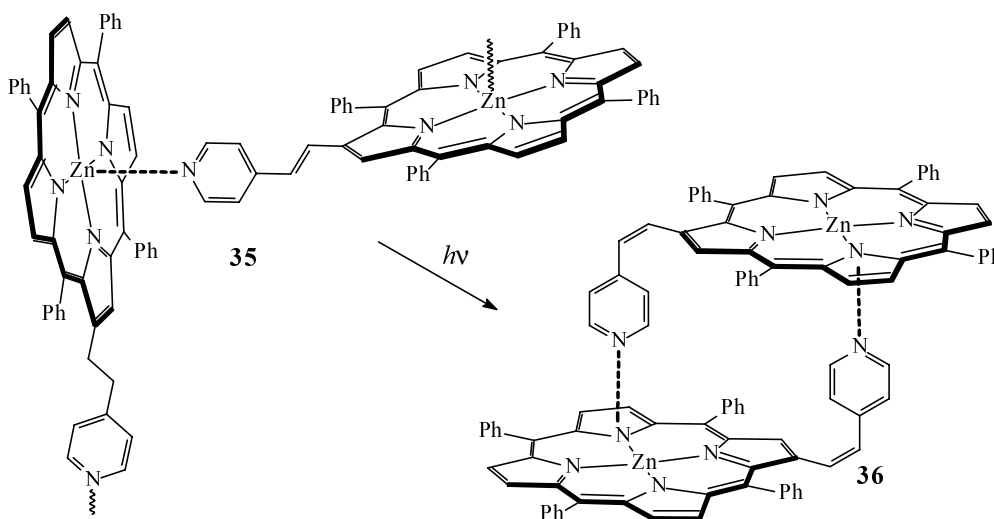
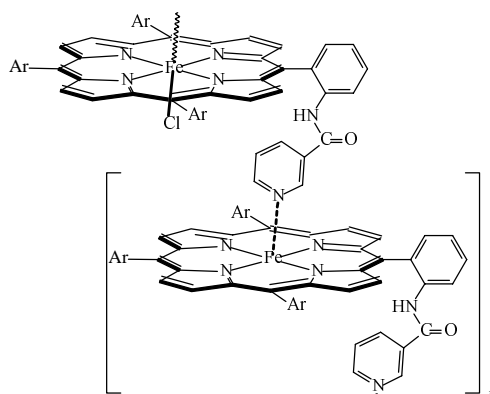
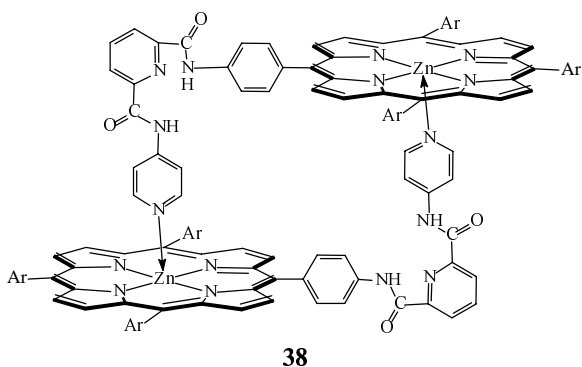
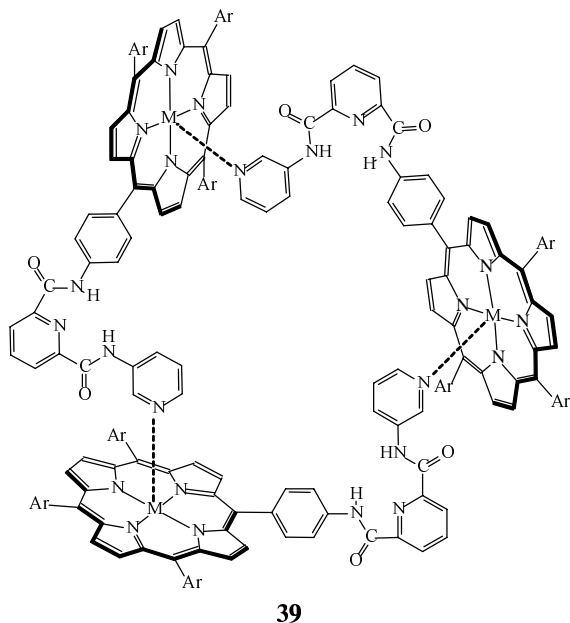


Схема 5



Ar = *o*-никотиनाмидофенил



Используя реакцию экстраординации *мезо*- $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -тетракис(*o*-никотиноамидофенил)порфирина железа(III), получили один из первых координационных гомополимеров **40**, степень полимеризации которого оказалась тем выше, чем выше концентрация мономера [69].

Искусство конструирования супрамолекулярных систем с использованием экстраординарирующей способности металлопорфиринов демонстрирует работа [70], в которой синтезирован удивительный по красоте макроциклический додекамер **42**, исходя из бис-*o*-никотиноамидофенильного производного порфирина кобальта **41**. В сравнении с тетразамещенным *мезо*- $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -тетракис(*o*-никотиноамидофенил)порфирином железа(III), который в растворах равновесно превращается в открытый гомополимер **40**, порфирин **41** образует супрамолекулярный додекамер, дополнительно стабилизированный за счет циклизации (схема 6).

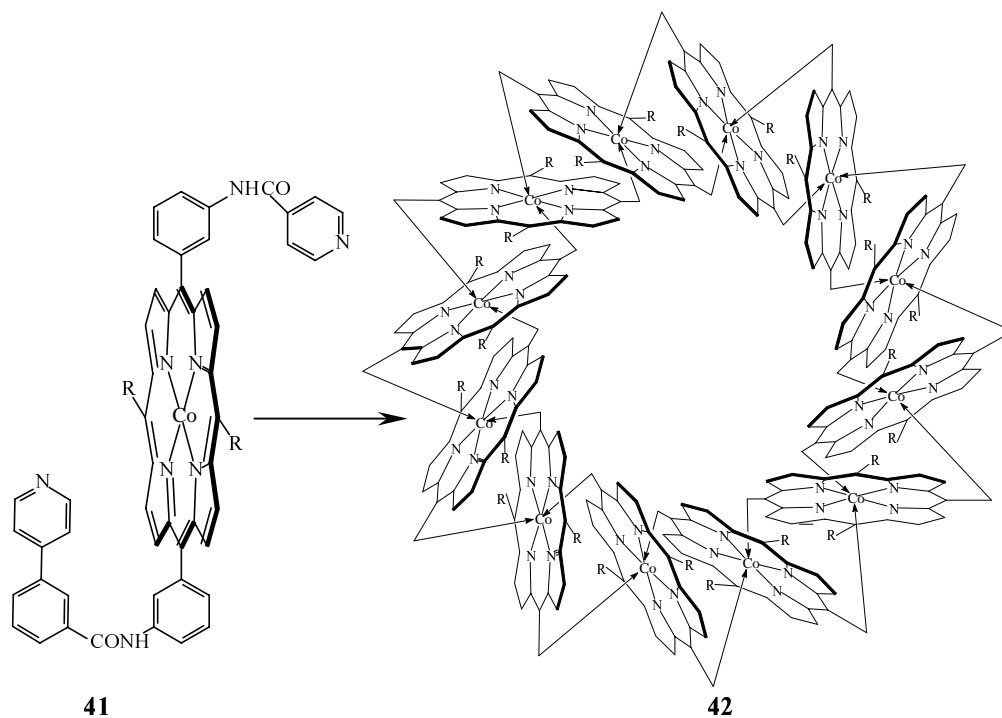
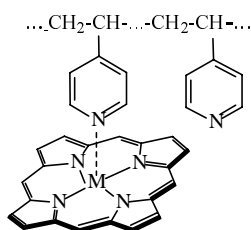


Схема 6

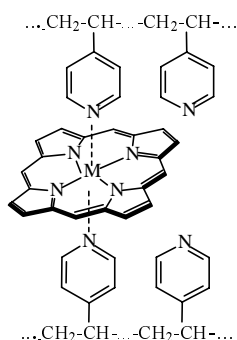
### Полимеры, содержащие координационно присоединенные металлопорфирины

В противоположность координационным полимерам металлопорфиринам первой группы, содержащим тетрапиррольный комплекс металла в основной цепи и обладающим сравнительно низкой стабильностью, полимеры второй группы имеют прочную основную макромолекулярную цепь, образованную ковалентными связями, а тетрапиррольный металлокомплекс присоединен к ней посредством координационной связи центрального атома металла с донорными функциональными группами полимера-носителя, например структура **43**. Это позволяет значительно расширить области использования координационно присоединенных металлопорфиринопolyмеров.



**43**

К полимерам-носителям, способным образовывать экстракомплексы с металлопорфиринами, относятся азотсодержащие гомополимеры (поливинилпиридины, поливинилпирролидон, поливинилимидазолы, поливиниламин) и сополимеры соответствующих им мономеров; кислородсодержащие (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт); фосфор- и серосодержащие полимеры (например, полиалкилфосфаты). Если в координационном центре порфирина находится ион металла, способный координировать две молекулы экстралиганда, то образуются слабо сшитые полимеры, например **44**:



**44**

Свойства выбранного полимера-носителя в основном определяют свойства полученного координационного полимера. В первую очередь это относится к растворимости полимерного комплекса, которая определяется исходным полимером. Этот факт дает возможность перевести в раствор, в том числе и водный, трудно растворимые тетрапиррольные металлокомплексы. Влияние полимерного окружения на Cd-, Zn-, Ag- и Cu-комплексы *n*-замещенных тетрафенилпорфиринов и свойства образованных на их основе полиметаллопорфиринов изучены в работе [71].

Координационно закрепленные на полимерах металлопорфирины и их аналоги проявляют значительно большую каталитическую активность и селективность во многих химических и биохимических процессах, чем соответствующие незакрепленные металлокомплексы [72, 73].

Координация металлопорфирином одного экстралиганда оставляет свободным шестое координационное место во внутренней сфере металлокомплекса. Это повышает его реакционную способность и позволяет легко координироваться с ним различным газом, включая молекулярный кислород. Таким образом на основе координационно присоединенных металлопорфиринов были получены высокоэффективные газоразделительные мембраны. Изменение природы полимера-носителя и структуры порфирина-лиганда дает возможность регулировать селективность синтезируемой мембраны [74].

Координационная иммобилизация тетрапиррольных металлокомплексов может быть осуществлена как в массе полимера, так и на поверхности твердого полимера-носителя. Для создания новых функциональных материалов на основе металлопорфиринов и металлофталоцианинов все чаще вызывает интерес второй вариант. Модификация только поверхности полимера позволяет значительно повысить эффективность катализаторов, сенсоров, фотопроводников на их основе.

В качестве модифицируемой поверхности используют как минеральные носители, так и синтетические полимеры различной природы. Так, например, авторы [75, 76] для закрепления макрогетероциклических комплексов на полипропилене предварительно активировали поверхность полимера в неравновесной плазме пониженного давления или в системе «плазма—раствор электролита». Затем проводили прививку на поверхность виниловых мономеров, имеющих активные функциональные группы (гидроксильные, амидные, пиридинные и др.). На модифицированной таким образом поверхности полимера легко закрепляются металлопорфирины, имеющие координационно ненасыщенный центральный атом металла.

### Заключение

Таким образом, склонность металлопорфиринов к экстраординации молекул различной природы позволяет конструировать координационные олигомеры и полимеры как на основе только металлопорфиринов, выполняющих одновременно и функции комплексообразователя и функции донора, так и в сочетании металлопорфиринов с другими лигандами. Полученные в настоящее время координационно-связанные димерные, олигомерные и полимерные системы являются не только хорошими моделями фотосинтетических центров, но и проявляют прекрасные каталитические, полупроводниковые, нелинейные оптические, фотохимические и другие свойства.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Zenkevich E.I., von Boreczkowski C.* Handbook of Polyelectrolyte and Their Applications. Ed. S.K. Tripathy, J. Kumar, H. S. Nalwa. 2002, v. 1, p. 1.
2. *Sanders J.K.M.* The Porphyrin Handbook. V. 3. Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. New York: Academic Press, 2000, p. 347.

3. *Śliwa W.* Transition Metal Chemistry, 2000, v. 25, p. 491.
4. *Wojaczyński J., Latos-Grazynski L.* Coord. Chem. Rev., 2000, v. 204, p. 113.
5. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1979, 280 с.
6. *Березин Б.Д., Ениколопан Н.С.* Металлопорфирины. М.: Наука, 1988, 160 с.
7. *Ломова Т.Н., Березин Б.Д.* Коорд. химия, 1993, т. 19, № 3, с. 171.
8. *Ломова Т.Н., Березин Б.Д.* Там же, 2001, т. 27, № 2, с. 96.
9. *Березин Б.Д., Койфман О.И.* Успехи химии, 1980, т. 49, №12, с. 2390.
10. *Sanders J.K.M., Vampos N., Clude-Watson Z. e. a.* The Porphyrin Handbook. V. 3. Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Academic Press, 2000, p. 1.
11. *Березин Б.Д., Березин М.Б.* В кн.: Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. Под ред. А. М. Кутепова. М.: Наука, 2001, с. 254.
12. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. РАН, 1998, 334 с.
13. *Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Сагун Е.И. и др.* В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 1. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997, с. 270.
14. *Койфман О.И., Агеева Т.А.* В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 3. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2001, с. 260.
15. *Izatt R.M., Bradshaw J.S., Pawlak K. e.a.* J. Chem Rev., 1992, № 6, p. 1261.
16. *Mashiko T., Dolphin D.* In: Comprehensive Coordination Chemistry. Ed. G. Wilkinson, R.G. Gillard, J.F. McCleverty. New York: Pergamon Press, 1987, v. 2, p. 813.
17. *Kaliyappan T., Kannan P.* Progr. Polym. Sci., 2000, v.25, p. 343.
18. *Kobayashi T., Furukawa C., Ogawa T., Isoda S. J.* Porph. Phthaloc., 1997, v. 1, № 3, p. 297.
19. *Imamura T., Fukushima K.* Coord. Chem. Rev., 2000, v. 198, p.133.
20. *Королева Т.А., Койфман О.И., Березин Б.Д.* Коорд. химия, 1981, т. 7, № 11, с. 1642.
21. *Карманова Т.В., Койфман О.И., Березин Б.Д.* Там же, 1983, т. 9, № 7, с. 919.
22. *Fleisher E.B., Srivastava T.S.* J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 9, p. 2403.
23. *Summerville D.A., Cohen I.A.* Ibid., 1976, v. 98, p. 1747.
24. *Kienast A., Galich L., Murray K. S. e. a.* J. Porph. Phthaloc., 1997, v. 1, p. 141.
25. *Yee G.T., Noll B.C., Williams D.K.C., Sellers S.P.* Inorg. Chem., 1997, v. 36, № 13, p. 2904.
26. *Ryu S., Whang D., Kim H.-J., Kim K.* Ibid., 1997, v. 36, № 20, p. 4607.
27. *Buchler J. W., De Cian A., Fisher J. e. a.* Inorg. Chem. 1988, v. 27, № 2, p. 339.
28. *Tashiro K., Konishi K., Aida T.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, v. 36, p. 856.
29. *Ломова Т.Н., Соколова Т.Н.* В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 2. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1999, с. 167.
30. *Цивадзе А.Ю.* В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 4. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2004, с. 262.
31. *Kim S.-J., Matsumoto M.M., Shigehara K.* J. Porph. Phthaloc., 2000, v. 4, № 1, p. 136.
32. *Landrum J.T., Hatano K., Scheidt W.R., Reed C.A.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, № 22, p. 6729.
33. *Kuroda Y., Kiwashima A, Hayashi Y., Ogoshi H.* Ibid., 1997, v. 119, № 21, p. 4929.
34. *Wolowiec S.* Polyhedron, 1998, p. 1295.
35. *Anderson S., Anderson H.L., Sanders J.K.M.* Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1992, v. 31, p. 902.
36. *Anderson S., Anderson H.L., Sanders J.K.M.* J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1995, p. 2255.
37. *Anderson H.L., Sanders J.K.M.* J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1989, p. 1714.
38. *Койфман О.И., Агеева Т.А.* В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 1. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997, с. 6.
39. *Семейкин А.С.* В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 1. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997, с. 52.
40. *Семейкин А.С., Койфман О.И.* Современный органический синтез. М.: Химия, 2003, с. 361.
41. *Сырбу С.А., Семейкин А.С., Койфман О.И.* Химия гетероцикл. соедин., 1987, № 6, с. 781.
42. *Raschak D.M., Johnson S.A., Waraksa C.C. e. a.* Coord. Chem. Rev., 1999, v. 185—186, p. 403.
43. *Fleisher E.B., Shachter A.M.* Inorg. Chem., 1991, v. 30, № 19, p. 3763.
44. *Funatsu K., Imamura T., Ichimura A., Sasaki Y.* Ibid., 1998, v. 37, № 19, p. 4986.
45. *Gerasimchuk N.N., Mokhir A.A., Rodgers K.R.* Ibid., 1998, v. 37, № 21, p. 5641.
46. *Masioka N., Itano H.A.* Biochemistry, 1987, v. 26, № 12, p. 3672.
47. *Baleh A.L., Latos-Grazynski L., Claire T.N.S.* Inorg. Chem., 1995, v. 34, № 6, p. 1395.
48. *Godziela G.M., Tilotta D., Goff H.M.* Ibid., 1986, v. 25, № 113, p. 2142.
49. *Wojaczyński J., Latos-Grazynski L.* Ibid., 1995, v. 34, № 5, p. 1044.
50. *Miyaji H., Kobuke Y., Kondo J.* Chem. Lett., 1996, p. 497.
51. *Jameson G.B., Robinson W.T., Collman J.P., Sorrell T.N.* Inorg. Chem., 1978, v. 17, № 4, p. 858.
52. *Tamiaki H.* Coord. Chem. Rev., 1996, v. 148, p. 183.
53. *Kariya N., Imamura T., Sasaki Y.* Inorg. Chem., 1998, v. 37, № 7, p. 1658.
54. *Kurikyan T.S., Ogden J.S., Kazaryan R.K., Madakyan V.N.* Eur. J. Inorg. Chem., 2003, p. 1861.
55. *Kurikyan T.S., Ogden J.S., Kazaryan R.K., Madakyan V.N.* J. Porph. Phthaloc., 2003, v. 7, № 9—10, p. 623.
56. *Kurikyan T.S., Marduykov A.N., Kazaryan R.K., Goodwin J.A.* Ibid., 2003, v. 7, № 11—12, p. 775.
57. *Goldberg I.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1996, v. 278, p. 57.
58. *Anderson H.L.* Inorg. Chem., 1994, v. 33, № 5, p. 972.
59. *Anderson S., Anderson H.L., Bashall A. e. a.* Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1995, v. 34, № 10, p. 1096.
60. *Taylor P.N., Huuskonen J., Rumbles G. e.a.* Chem. Commun., 1998, № 8, p. 909.
61. *Zenkevich E.I., von Borzyskowski C., Shulga A.M.* J. Porph. Phthaloc., 2003, v. 7, № 11—12, p. 731.
62. *Kobuke Y., Miyaji H.* J. Amer. Chem. Soc., 1994, v. 116, № 9, p. 4111.
63. *Kobuke Y., Miyaji H.* Bull. Chem. Soc. Jpn., 1996, v. 69, № 12, p. 3563.
64. *Gardner M., Guerin A. J., Hunter Ch. A. e. a.* New J. Chem., 1999, v. 23. № 3, p. 309.
65. *Burrell A.K., Officer D.L., Reid D.C.W., Wild K.Y.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, v. 37, № 1—2, p. 114.
66. *Traylor T.G.* Acc. Chem. Res., 1981, v. 14, № 4, p. 102.
67. *Hunter C.A., Sarson L.D.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, v. 33, № 22, p. 2313.
68. *Chi X., Guerin A.J. e. a.* Chem. Commun., 1996, p. 885.
69. *Gunter M.J., McLaughlin G.M., Berry K.J. e. a.* Inorg. Chem., 1984, v. 23, № 3, p. 283.
70. *Haycock R.A., Hunter C.A., James D.A. e. a.* Organic Letters, 2000, v. 2, № 16, p. 2435.
71. *Vinodu M.V., Padmanabhan M. J.* Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., 2001, v. 39, p. 326.
72. *Mansuy D.* Coord. Chem. Rev., 1993, v. 125, № 1—2, p. 129.
73. *Meunier B.* Chem Rev., 1992, v. 92, № 6, p. 1411.
74. *Suzuki Y., Nishide H., Tsuchida E.* Macromolecules, 2000, v. 33, № 7, p. 2530.
75. *Ageeva T.A., Titov V.A., Vershinina I.A. e.a.* J. Porph. Phthaloc., 2004, v. 8, № 4—6, p. 588.
76. *Клюева Е.С., Горнухина О.В., Агеева Т.А. и др.* IV Всероссийская конференция по химии кластеров «Полиядерные системы и активация малых молекул», Иваново, 2004, с. 124.