



КОРРОЛЫ КАК АРОМАТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ КОРРИНОИДОВ И ВИТАМИНА В₁₂: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ, ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИИ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Д. Р. Каримов, Д. Б. Березин, И. К. Томилова

Каримов Д.Р., канд. хим. наук; Березин Д.Б., д-р хим. наук, профессор
Институт химии макрогетероциклических соединений, кафедра органической химии,
Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский
просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: dmitriy.karimov@list.ru, berezin@isuct.ru

Томилова И.К., д-р мед. наук, доцент
Ивановская государственная медицинская академия, Шереметевский просп., 8, Иваново,
Российская Федерация, 153000
E-mail: tomilovaivanovo@mail.ru

Ключевые слова:

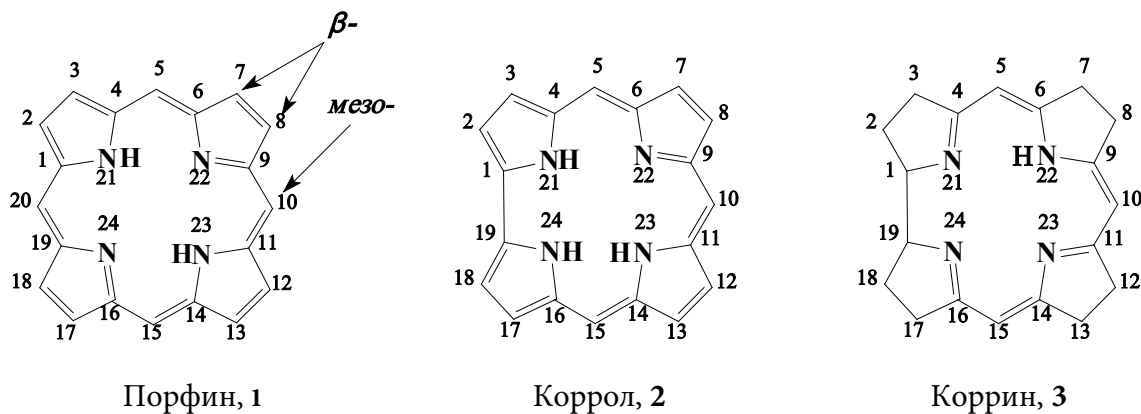
тетрапиррольные макрогетероциклические соединения;
порфирины; корролы; синтез;
спектральные характеристики;
кислотно-основные и координационные свойства;
металлокомплексы; катализ;
фотодинамическая терапия

В обзоре обобщены литературные и собственные экспериментальные результаты по синтезу, особенностям структуры, спектральным, кислотно-основным и координационным свойствам ароматических макрогетероциклов корролов, а также кратко рассмотрены перспективы их практического применения. Продемонстрирована тесная взаимосвязь свойств корролов и особенностей их геометрической и π-электронной структуры. Показано, что при, казалось бы, несущественном изменении структуры по сравнению с наиболее изученным классом тетрапиррольных макрогетероциклических соединений – порфиринами, корролы обладают целым рядом особенностей и уникальных характеристик.



Введение

В последние несколько десятилетий исследователями разных стран мира проводится интенсивное изучение макрогетероциклических соединений различного строения, в первую очередь – порфиринов и их аналогов [1–9]. Молекула простейшего порфирина – порфина (1) – представляет собой 18-электронную ароматическую π -систему, состоящую из четырех пиррольных колец, соединенных между собой метиновыми ($=\text{CH}-$) мостиками. Порфин можно рассматривать как продукт окислительной конденсации четырех молекул пиррола с четырьмя молекулами формальдегида. Он действительно может быть получен из названных соединений, однако образуется с низким выходом всего порядка 1-2% [1–4]. Порфинами (H_2P) называют продукты замещения атомов водорода на периферии макроцикла порфина, по β -положениям (в пиррольных кольцах) или по *мезо*-положениям (по метиновым мостикам между пиррольными кольцами); известны также порфирины смешанного типа замещения, когда заместители имеются и в β -, и в *мезо*-положениях молекулы. В настоящее время известно большое число природных и синтетических порфиринов, а также их аналогов – порфириноидов, соединений, родственных H_2P , отличающихся от, собственно, порфиринов строением внешнего контура макроцикла и/или внутренней координационной полости молекулы [10–14]. Интерес к этим соединениям изначально обусловлен их большой биологической важностью в природе – к порфинам относятся гем крови и хлорофилл зеленого листа, порфириновый фрагмент присутствует в составе некоторых ферментов (например, цитохромов, участвующих в цикле Кребса и обеспечивающих клеточное дыхание) [2, 5–7]. Позднее выяснилось, что не только природные, но и синтетические H_2P обладают интересными прикладными свойствами и могут найти применение в различных областях – катализе, медицине, производстве оптических материалов, сенсоров, полупроводников, пигментов и т.д. [5, 15, 16]. Сложность проведения синтеза H_2P и родственных соединений в промышленном масштабе является фактором, существенно ограничивающим их широкое применение. Однако интерес к порфинам и их аналогам не угасает (рис. 1), и синтезируются новые представители этого класса соединений, обладающие уникальным набором свойств [6, 7].



Порой даже незначительная модификация углеродного скелета макроцикла, внутренней координационной полости или периферии молекулы приводит к весьма



существенному изменению свойств соединения. Одним из наиболее ярких примеров, иллюстрирующих справедливость этого утверждения, является химия корролов [12, 16–33].

Корролы, **2** (H_3Co_9) – это тетрапиррольные макроциклические порфириноподобные соединения, содержащие наряду с тремя *мезо*-метиновыми мостиками одну прямую связь пиррол-пиррол за счет отсутствия атома углерода в одном из *мезо*-положений макроцикла. Фактически, корролы могут рассматриваться как промежуточное по структуре звено между порфиринами и корринами – соединениями, родственными витамину B_{12} . Углеродный скелет молекулы корролов аналогичен таковому у корринов (**3**), однако в отличие от корринов и подобно порфиринам, корролы являются ароматическими соединениями [14, 34].

Исследования β -октаалкилзамещенных корролов были начаты в 1965 г. [35]. Эти соединения вызвали интерес ученых благодаря сходству углеродного скелета молекулы с корриновым ядром в составе молекулы витамина B_{12} . Корролы рассматривались как возможные синтетические предшественники для получения кобаламина. Однако попытки синтеза витамина B_{12} из корролов не увенчались успехом. Более того, получение самих корролов оказалось делом весьма трудоемким в силу отсутствия отработанных, зарекомендовавших себя синтетических методик и коммерчески доступных реактивов. Поэтому вплоть до середины 1990-х годов химия корролов не привлекала к себе большого внимания.

В 1993-1994 гг. были предложены методы синтеза корролов в виде комплексов с кобальтом и трифенилфосфином, обладающих смешанным типом замещения [36, 37], однако коренным образом ситуация изменилась в 1999 г., когда в литературе появились первые сообщения о синтезе *мезо*-замещенных корролов, не содержащих заместителей в β -положениях молекул [38, 39]. Новая структурная группа соединений оказалась гораздо более легкодоступной синтетически, что способствовало новому всплеску интереса к химии корролов. Так, к настоящему моменту по данным международной базы

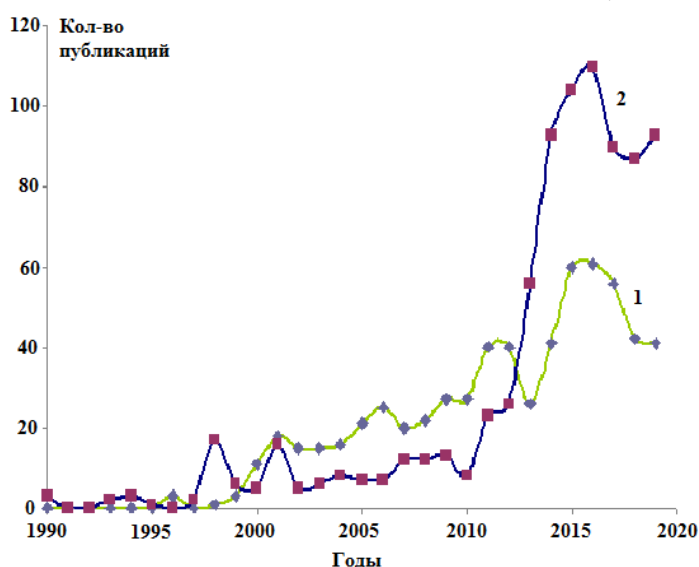


Рис. 1. Ежегодное число публикаций по тематике согласно данным PubMed (1 – поиск по ключевому слову «corrole»; 2 – поиск по ключевому слову «porphyrinoid»)

PubMed ежегодно публикуется как минимум несколько десятков статей по данной тематике (рис. 1), причём эта база учитывает только статьи медицинского содержания (общее количество публикаций на самом деле больше). Выяснилось, что H_3Co_9 превосходят H_2P во многих отношениях, главным образом, по стабильности и реакционной способности комплексов с переходными металлами в высоких степенях окисления [21, 22, 25, 27]. Стабилизацию необычных степеней окисления металлов в комплексах обуславливает такое



свойство корролов-лигандов, как неинноцентность – возможность обратимого обмена электроном между металлом-комплексобразователем и лигандом. Эти электронные переходы приводят к изменению формальной степени окисления металлоцентра и переходу лиганда в радикальную форму [26, 27, 31, 32, 40].

Оказалось, что корролы обладают необычными фотофизическими характеристиками и имеют высокую NH-кислотность, а в виде комплексов проявляют каталитические свойства в ряде процессов, таких как гидрокселирование и эпоксидирование органических субстратов, образование азиридиновых производных, перенос групп с одного субстрата на другой, окисление фосфинов и монооксида углерода и т.д. Созданы модели сенсоров на основе корролов для решения медицинских и экологических задач. Корролы могут использоваться в процессах преобразования световой энергии в электрическую в качестве компонента солнечных батарей. Перспективным является применение корролов для диагностики и фотодинамической терапии опухолей, а также в качестве инактиваторов активного кислорода и его пероксидных форм в организме [13, 15, 16, 22].

Помимо наиболее типичных реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования, для H_3Co_9 обнаружен ряд реакций на периферии макроцикла, малохарактерных для H_2P . Кроме того, даже в общих с порфиринами реакциях поведение корролов имеет массу особенностей. Это обстоятельство в сочетании с повышенной химической активностью корролов делает их одним из наиболее интересных в химии макрогетероциклических соединений объектов исследований.

Отличительные структурные особенности корролов как ароматических макрогетероциклов. Многообразие структурных групп корролов

С применением совокупности спектральных, структурных и других физико-химических методов было выяснено [18, 19, 24, 26-28, 30, 32, 33], что H_3Co_9 обладают рядом особенностей геометрической и π -электронной структуры, отличающих их от H_2P близкого строения.

1. Ввиду отсутствия атома углерода в одном из мезо-положений макроцикла в молекуле H_3Co_9 возникает прямая связь, соединяющая $C_\alpha - C_\alpha$ -положения соседних пиррольных фрагментов. Это приводит к сжатию координационной полости (КП). Результатом является уменьшение размеров и трапецеидальная форма КП. Так, если в случае H_2P усреднённый диаметр координационной полости составляет 2.91 \AA , то кратчайшее расстояние между внутрициклическими атомами азота в молекуле H_3Co_9 равно 2.53 \AA [18]. Сжатие КП влечёт за собой ряд последствий:

- ***π -электроноизбыточный характер макроцикла корролов.*** Количество π -электронов в ароматическом контуре у порфиринов и корролов одинаково, но в последнем случае они распределены между меньшим числом sp^2 -гибридных атомов [18, 41]. При этом за счёт снижения симметрии макроцикла (в случае свободного лиганда) от D_{2h} у порфиринов до C_s у корролов π -электронная плотность в молекулах последних распределена неравномерно, а $C_\alpha - C_\alpha$ -бипиррольный фрагмент молекулы обычно является более электроноизбыточным по сравнению с дипиррометеновым фрагментом, что приводит к возникновению значительного дипольного момента [18, 26]. В свою очередь,



неравномерность π -сопряжения свидетельствует о некотором снижении ароматичности макроцикла H_3CoR по сравнению с H_2P [18, 33];

- **трианионность макроцикла корролов с координационной полостью состава N_4H_3** . Такой атомарный состав координационной полости, необходимый для сохранения ароматичности молекулы, способствует стабилизации более высоких степеней окисления металлов в составе комплексов корролов по сравнению с порфиринами, имеющими двуханионный координационный центр [19, 24, 26-28, 30, 25, 42]. К настоящему времени известны комплексы корролов с Mn^{IV} и Mn^V [28, 33, 43-46], Fe^{III} , Fe^{IV} и Fe^V [19, 27, 42, 43, 47-52], Co^{IV} [36, 53-56], Ni^{III} [18, 27, 57], Cu^{III} [57-62], Ag^{III} [63, 64], Au^{III} [65] и т.д. В тех случаях, когда степень окисления металла в составе комплекса не является стабильной, возможен внутримолекулярный перенос электрона из макроциклической π -системы на d -орбиталь металла – таким образом реализуется так называемая неинноцентность лиганда коррола, т.е. корролы являются редокс-активными лигандами [26, 27, 40, 43, 57, 60, 66];

- **существенное облегчение $N-NH$ -таутомерии** [14]. Оно обусловлено пространственным сближением внутрициклических аза- и имино-центров в молекуле коррола. Если в случае H_2P энергетический барьер между парой наиболее стабильных таутомеров составляет величину порядка 17 ккал/моль, то в случае H_3CoR аналогичная величина не превышает 2,45 ккал/моль [30]. В последнее время было показано, что корролы фактически всегда представляют собой смеси спектрально различимых $N-NH$ -таутомеров (рис. 2), соотношение которых зависит от температуры [67-71]. Поскольку стало известно, что электронная и геометрическая структура таутомеров корролов, а значит, и их реакционная способность существенно отличаются, то большинство количественных характеристик, описывающих реакцию способность этих соединений [26, 32, 68], следует считать условными.

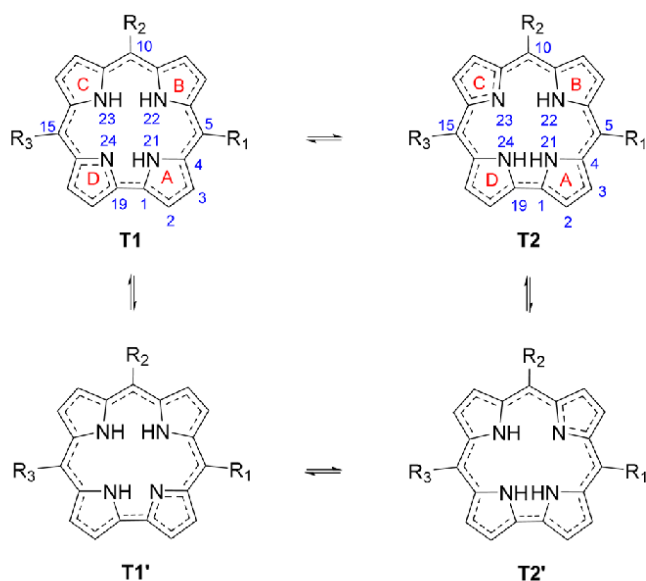


Рис. 2. NH -Таутомерия у свободных лигандов мезо-замещенных корролов [71]

H_3CoR приводит их протонирование, что характерно и для протонированных форм H_2P [18, 73]. Однако и в случае свободных лигандов мезо-замещенных корролов имеются

2. Для металлокомплексов корролов, несмотря на сжатие π -системы и перераспределение в ней электронной плотности, характерна преимущественно плоская структура, слабо зависящая от типа периферического замещения [19, 27, 32]. Сильно седлообразно-неплоскими являются лишь молекулы комплексов корролов с медью(III) [27, 58, 66], а рифление для корролов вообще не характерно [30, 72]. Помимо комплексообразования, к седлообразному искажению структуры молекул



отклонения молекул от планарности, что является результатом влияния двух противоположных тенденций: с одной стороны – сжатия координационной полости макроцикла, с другой – облегчения образования водородных внутримолекулярных NH-N связей [14, 71]. Первый из названных факторов дестабилизирует планарную структуру макроцикла коррола, второй – напротив, способствует ей. В итоге молекулы свободных лигандов мезо-замещенных H_3Co_9 имеют «волнообразное» искажение макроцикла [71] (рис. 3).

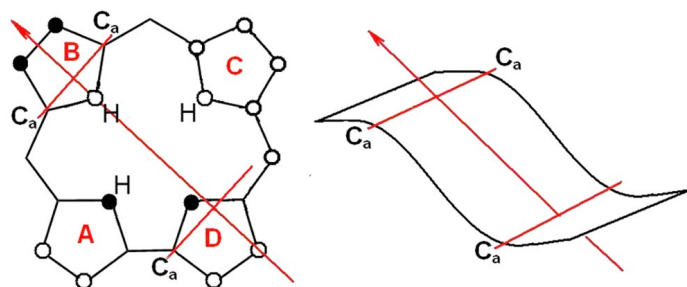
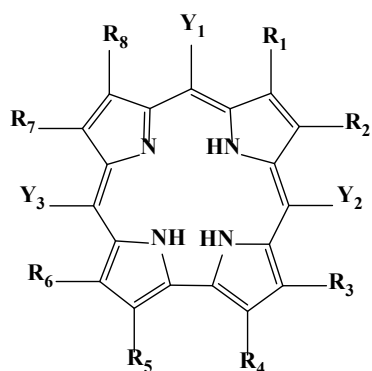


Рис. 3. «Волнообразное» искажение макроцикла коррола [71]

Как и порфирины, корролы можно условно разделить по типу внешнециклического замещения на β - (соед. 4-5), мезо- (соед. 6-10) и многократно (дека-, ундека-) замещённые соединения, например, соед. 11 [29], а по характеру структурного сходства с другими классами H_2P и порфириноидов – на корролазины 12 (сочетание элементов структуры коррола и порфиразина) [42], триазатетрабензокорролы (сочетание элементов структуры коррола и фталоцианина) [74, 75], изокорролы 13 (сочетание элементов структуры коррола и флорина) [76, 77], N-замещённые корролы 14 [78], гетероатомзамещённые корролы, причём возможно как внешнециклическое (по мезо-положению), так и внутрициклическое замещение атомов соответственно углерода или азота различными гетероатомами (O, S, Se) 15 [19], инвертированные корролы [79], корролы с расширенной координационной полостью 16 [80, 81] и т.д.



4 $R_{1-8} = Et, Y_{1-3} = H$;

5 $R_1 = R_8 = Et, R_{2-7} = Me, Y_{1-3} = H$

6 $R_{1-8} = H, Y_{1-3} = C_6F_5$

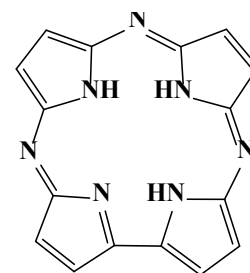
7 $R_{1-8} = H, Y_{1-3} = Ph$;

8 $R_{1-8} = H, Y_{1-3} = 4-NO_2Ph$;

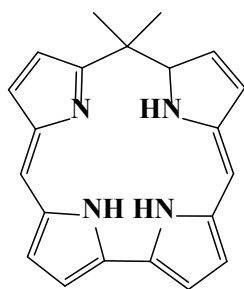
9 $R_{1-8} = H, Y_{1-3} = 4-MeOPh$;

10 $R_{1-8} = H, Y_{1-3} = 4-Py$

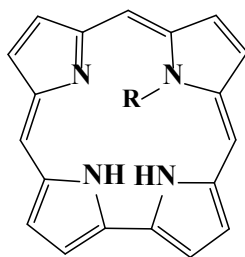
11 $R_{1-8} = Br, Y_{1-3} = Ph$



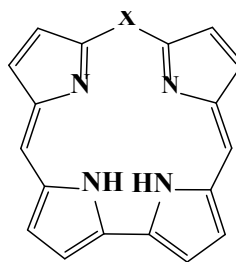
12



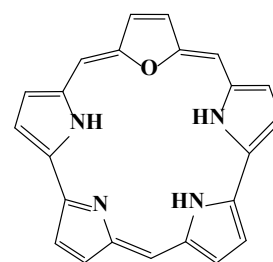
13



14



15 (X=O, S, Se)



16



Синтетические подходы к получению, функционализации и постфункционализации корролов

Синтез β -замещенных корролов. Как уже отмечалось выше, развитие химии корролов может быть разделено на два крупных этапа. Первый начался в 60-х гг. XX в. и связан с синтезом и исследованием свойств β -замещенных корролов; второй – в конце 90-х гг. XX в. и ознаменован получением *мезо*-замещенных макрогетероциклов. Интересно, что второй этап оказался более продуктивным, чем первый, чему в немалой степени способствовала высокая синтетическая доступность *мезо*-замещенных H_3CoR по сравнению с β -замещенными соединениями этого класса [29]. Если для синтеза *мезо*-замещенных корролов исходными веществами являются пиррол или дипирролилметаны и ароматические альдегиды, то при синтезе β -замещенных корролов обычно требуются замещенные пирролы довольно сложного строения, а также би-, три- и тетрапиррольные прекурсоры, предварительный синтез которых сам по себе трудоемок. Кроме того, при получении β -замещенных макроциклов зачастую продуктом является не свободный лиганд, а металлокомплекс, поскольку инициатором процесса их сборки выступает ацетат кобальта(II). Однако если в случае H_2P удаление металла из комплекса не представляет большой сложности, то у корролов эта задача носит нетривиальный характер, поскольку далеко не все металлокорролы образуют при попытке проведения демеаллирования свободный лиганд [82]. Очевидно, что именно эти причины привели к невысокой степени изученности β -замещенных корролов.

Поскольку β -замещенные соединения по сравнению с *мезо*-замещенными гораздо более труднодоступны, ограничимся лишь кратким рассмотрением методов их синтеза. Основными методами получения β -замещенных корролов, описанными в литературе, являются:

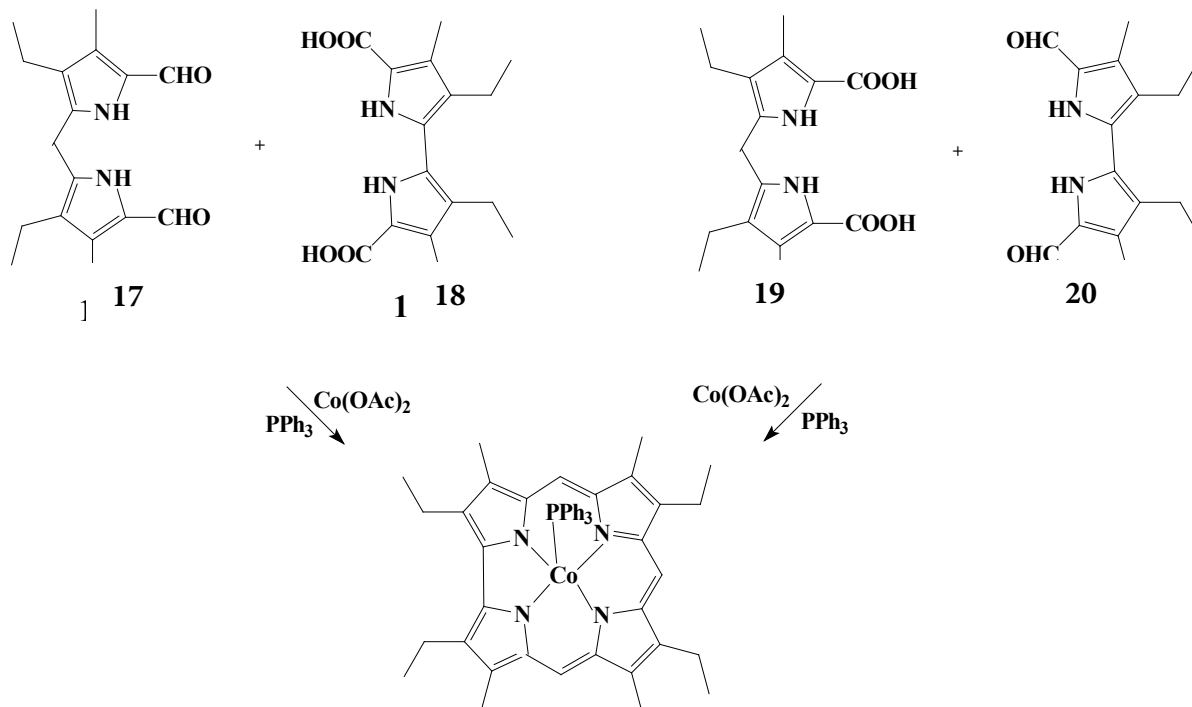
- окислительная циклизация биладиенов-*a,c*;
- [2+2]-циклизация, или конденсация дипирролилметанов с α,α -бипирролами;
- тетрамеризация α -замещенных пирролов;
- сжатие макроцикла тиафлоринов.

Исторически первым и наиболее общим способом синтеза является циклизация биладиенов-*a,c* [35]. Этот метод пригоден не только для получения собственно β -замещенных корролов, но и несимметричных соединений смешанного типа замещения, имеющих заместители как в β -, так и в *мезо*-положениях макроцикла. Процесс циклизации проводится в метаноле, содержащем основные реагенты (аммиак, ацетат натрия) – либо под действием света [35], либо в присутствии окислителей, таких как гексацианоферрат(III) калия или перекись бензоила [83]. Выход коррола на этой стадии составляет 20–60%. Промежуточным продуктом в ходе проведения процесса является билатриен, который и подвергается циклизации, образуя коррол. β -Замещенные корролы могут быть синтезированы также из 1,19-дигалогенбиладиенов-*a,c* [84-88].

Способы, связанные с конденсацией пирролов и бипирролов, осложняются тем, что образование макроцикла коррола происходит только в присутствии иона Co^{2+} , и

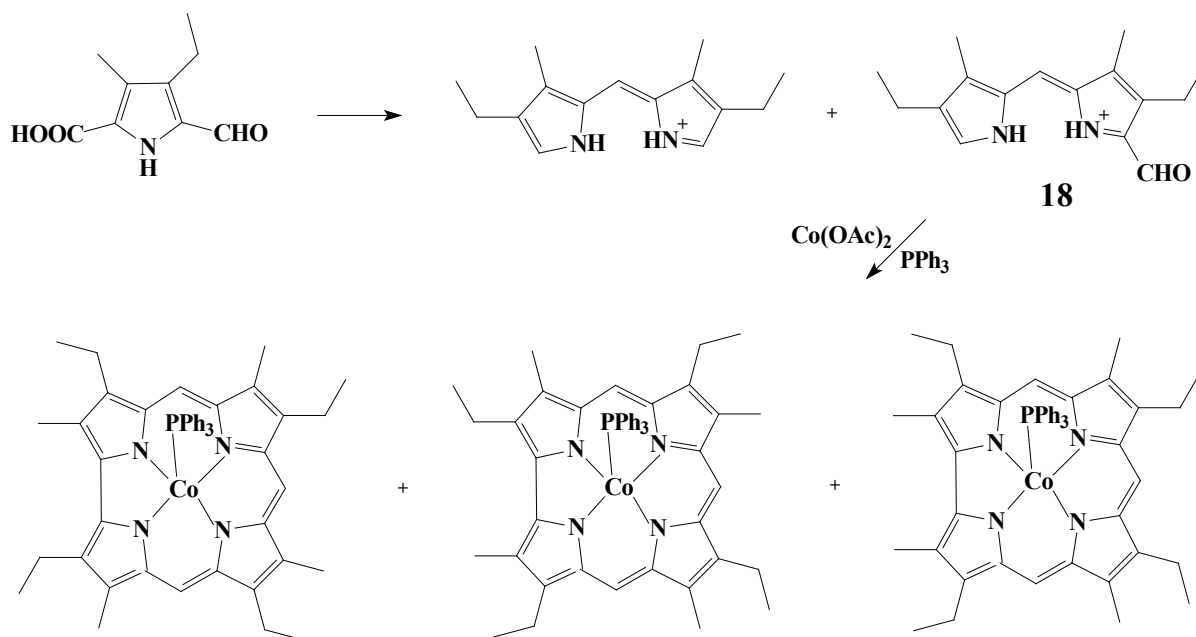


продуктом реакции является не свободный лиганд коррола, а его комплекс с кобальтом [89]. Так, авторы [89] получили коррол методом [2+2]-конденсации при взаимодействии 5,5'-диформил-2,2'-дипирролилметана **17** с 2,2'-бипиррол-5,5'-дикарбоновой кислотой **18** в кислой среде в присутствии ацетата кобальта(II) и трифенилфосфина. Тот же результат наблюдался и при использовании в качестве исходных веществ соединений **19** и **20** [18]:



В отсутствие иона Co^{2+} образования макроцикла коррола не наблюдалось [90]. Предположительно, ион Co^{2+} необходим для стабилизации промежуточного тетрапиррольного продукта, а также как *темплатный центр* для непосредственного построения макроцикла коррола. Сведений же о возможности получения свободных лигандов корролов из их комплексов с кобальтом на данный момент в литературе нет. Таким образом, метод ограничен лишь получением комплексов β -замещенных корролов с кобальтом при невозможности выделения свободных лигандов.

То же можно сказать и о методе тетрамеризации α -замещенных пирролов, исходными веществами для которого являются производные 2-(α -гидроксibenзил)пиррола или 2-формилпиррола. Процесс проводится в среде этанола в присутствии сильных кислот. Так же как и в предыдущем случае, катализатором образования макроцикла коррола является ион Co^{2+} , обычно в виде ацетата кобальта(II) в присутствии трифенилфосфина. При использовании β -дизамещенных 2-(α -гидроксibenзил)пирролов получают ундеказамещенные корролы в виде комплексов с кобальтом [18, 29]. Из производных 2-формилпиррола в этих условиях образуется смесь трех изомерных комплексов, содержащих макроцикл коррола, и комплекса этиопорфирина I [18], которая может быть разделена на компоненты с помощью хроматографии:



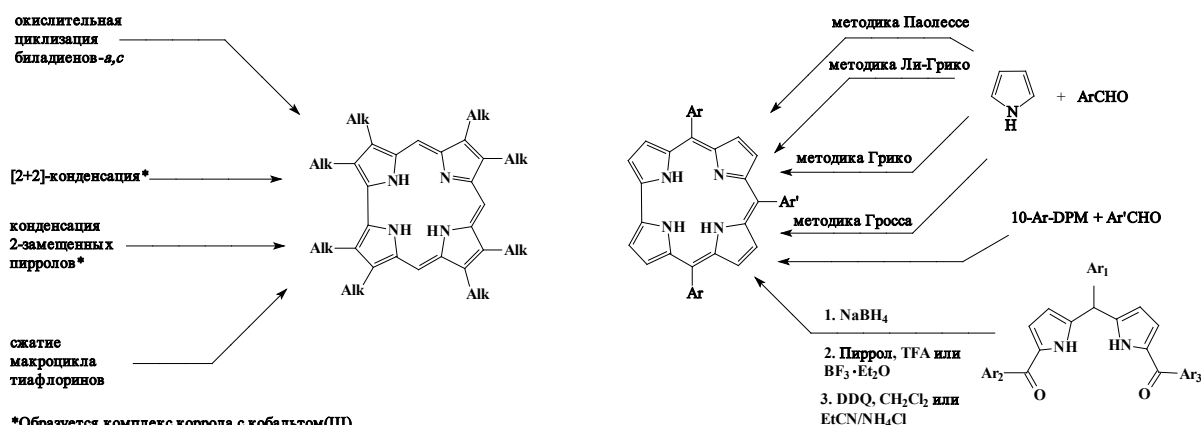
Было выявлено, что промежуточными продуктами в ходе синтеза являются соответствующие дипиррометены [84].

Метод получения из тиафлоринов сопряжен с трудоемким синтезом исходных соединений и их низкой устойчивостью [91]. Известно, что кипячение *мезо*-тиафлоринов в *o*-дихлорбензоле в течение 2 ч приводит к образованию корролов с выходом около 40% [91]. Присутствие в реакционной смеси трифенилфосфина повышает выход корролов до 60%, однако объяснение этому экспериментальному факту не было найдено.

Синтез мезо-замещенных корролов. На методах синтеза и дальнейшей функционализации *мезо*-замещенных корролов следует остановиться более подробно.

Первые сообщения о синтезе собственно *мезо*-замещенных корролов, не содержащих заместителей в β -положениях макроцикла, были опубликованы практически одновременно двумя научными группами независимо друг от друга в 1999 г. Первыми представителями этого класса соединений стали 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррол **6** (З. Гросс, Израиль, [38]) и 5,10,15-трифенилкоррол **7** (Р. Паолессе, Италия, [39]) [33]. В дальнейшем методы синтеза *мезо*-замещенных корролов совершенствовались и дорабатывались другими авторами, из которых особо следует отметить работы группы Д. Грико (Польша).

подавляющее большинство методов получения *мезо*-замещенных корролов основано на реакциях конденсации пиррола или 10-арилдипирролилметанов с ароматическими альдегидами по схеме:



Однако ключевую роль играют условия проведения синтеза, а также структура целевого продукта. В зависимости от характера арильных *мезо*-заместителей один и тот же метод синтеза может давать весьма сильно отличающиеся выходы соединений.

Кроме того, синтез *мезо*-замещенных H_3CoP осложняется образованием значительного количества побочных продуктов, одним из которых обычно является *мезо*-замещенный порфирин (H_2P). Хроматографическое разделение смеси H_3CoP и H_2P довольно трудоемко, поскольку соединения обладают очень близкими значениями времен удержания (R_f). Поэтому зачастую основной задачей при синтезе *мезо*-замещенных корролов является минимизация конкурентного образования порфирина и других побочных продуктов. Именно этим обстоятельством объясняется большое влияние, казалось бы, не слишком значительных синтетических деталей, таких как соотношение и концентрация реагентов, природа растворителя, время проведения процесса и т.д., на конечный результат синтеза, а также сравнительно невысокие выходы корролов (до 20–30%, более высокие выходы бывают крайне редко). Таким образом, не будет большим преувеличением сказать, что условия синтеза для каждого конкретного H_3CoP нужно подбирать индивидуально.

Симметричные корролы A_3B -типа (содержащие три одинаковых заместителя в *мезо*-положениях молекулы) получают обычно конденсацией пиррола с ароматическими альдегидами. По сути, данный метод представляет собой модифицированную реакцию Ротмунда [92], широко используемую и при синтезе *мезо*-замещенных порфиринов. Существует несколько вариантов рассматриваемого метода, причём та или иная модификация синтеза лучше подходит для одной группы соединений и малоприменима – для другой.

Методика Паолессе. Один из вариантов синтеза состоит в кипячении в уксусной кислоте в течение 3–4 ч смеси пиррола и ароматического альдегида в мольном соотношении 3:1 [93]. При больших количествах альдегида в реакционной смеси на первый план выходит образование соответствующего *мезо*-тетраарилпорфирина. Однако при большом избытке пиррола происходит образование смолистых продуктов поликонденсации, что сильно затрудняет очистку целевого продукта и существенно снижает его выход. В зависимости от характера заместителей выход корролов колеблется в интервале 4–22%; наибольшие выходы корролов получаются при использовании альдегидов, содержащих электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце. 2,6-Дизамещенные



бензальдегиды в реакцию не вступают, что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями [93].

Методика Ли-Грико. Авторами [94] была предложена методика синтеза мезо-замещенных корролов, основанная на взаимодействии пиррола и альдегида, катализируемом трифторуксусной кислотой (TFA), и последующем окислении образующегося на первой стадии линейного тетрапиррольного продукта (билана) до коррола при помощи дихлордициан-*n*-бензохинона (DDQ). По оригинальной прописи, этот метод требует сравнительно трудоемкой очистки промежуточных продуктов (биланов), а также использования труднодоступного и токсичного растворителя – пропионитрила.

Авторы [95] усовершенствовали методику [94] и показали, что пропионитрил с успехом может быть заменен дихлорметаном. Детали проведения процесса зависят от реакционной способности альдегида. В случае реакционноспособных альдегидов, содержащих электроноакцепторные заместители, длительность первой стадии процесса составляет 10 минут, а молярное соотношение пиррол – альдегид – 1.5:1. Молярное соотношение TFA – альдегид равно в этом случае 0.012:1. Для проведения процесса с альдегидами средней химической активности было использовано молярное отношение пиррол – альдегид 3:1, первая стадия проводилась в течение 1 часа. Кроме того, использовалась более высокая концентрация трифторуксусной кислоты (молярное отношение кислота – альдегид 0.023:1). Выход корролов составил 8–15%. Для получения корролов из стерически затрудненных альдегидов было значительно увеличено время проведения первой стадии процесса (до 16 часов), использовался избыток пиррола по отношению к альдегиду (молярное соотношение – 5:1), а также повышенная концентрация трифторуксусной кислоты (молярное отношение кислота – альдегид 0.21:1) на первой стадии. Таким способом, в частности, получен 5,10,15-трис-(2,6-дихлорфенил)коррол с выходом 9% и впервые получен мезо-тримезитилкоррол с выходом 7%.

Вторая стадия процесса проводилась одинаково для всех типов соединений и включала в себя также упаривание растворителя, растворение остатка в дихлорметане и добавление раствора DDQ в дихлорметане с целью проведения окислительной циклизации.

Методика Грико. Авторами [96] были предложены следующие условия для синтеза мезо-замещенных корролов: реакционная среда – водный раствор метанола (1:1 по объему), катализатор первой стадии процесса – соляная кислота, время проведения первой стадии процесса – 3 часа, молярное соотношение пиррол – альдегид – 2:1. Образующийся промежуточный продукт – билан – выпадает в этих условиях в осадок, который экстрагируют хлороформом и проводят окислительную циклизацию с помощью DDQ или *пара*-хлоранила при кипячении; длительность второй стадии – 1 час. Этим методом авторам [96] удалось достигнуть достаточно высоких выходов корролов – более 30%. Достоинствами метода являются также его простота, доступность и сравнительно мягкие условия синтеза. Однако 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррол **6** при попытках получения этим методом образуется лишь в следовых количествах, а 5,10,15-трис(4-пиридил)коррол **10** не образуется вовсе.

Методика Гросса в отсутствие растворителя. Сильно электронодефицитные альдегиды (фторпроизводные бензальдегида: пентафторбензальдегид, 2,6-



дифторбензальдегид, а также гептафторбутаналь) могут вступать в реакцию конденсации с пирролом в отсутствие растворителя, на твердой подложке (оксид алюминия) [38] при нагревании до 100 °С в течение 4 ч с последующим вымыванием реакционной смеси с подложки и окислением DDQ. Соотношение альдегида и пиррола эквимолярное или же пиррол берётся в некотором избытке (до двукратного). 5,10,15-Трис(пентафторфенил)коррол **6** образуется при использовании этого метода с выходом около 11%, 5,10,15-трис(2,6-дифторфенил)коррол – с выходом около 6% [38]. Хлорпроизводные бензальдегида либо не вступают в реакцию, либо дают лишь очень низкие выходы продукта (1% – в случае 2,6-дихлорбензальдегида при двукратном мольном избытке пиррола); незамещенный бензальдегид в этих условиях образует только 5,10,15,20-тетрафенилпорфин (с выходом 5-8%) [38].

Корролы А₂В-типа (с одинаковыми заместителями в положениях 5 и 15 макроцикла и другим заместителем – в положении 10) получают конденсацией 10-арилдипирролилметанов с ароматическими альдегидами [95-97]. Условия реакций при этом практически идентичны таковым при конденсации пиррола с альдегидами по методикам Ли-Грико (в дихлорметане или хлороформе в присутствии трифторуксусной кислоты) и Грико (в системе вода-метанол в присутствии соляной кислоты). Так, при проведении процесса по методике Ли-Грико было показано, что наиболее высокие выходы корролов достигаются при небольших добавках кислоты (0.02 от количества вещества альдегида), мольном соотношении дипирролилметан-альдегид 2:1; оптимальное время проведения первой стадии процесса – 5 часов. Вторая стадия – окислительная циклизация промежуточного продукта – проводилась с использованием DDQ в качестве окислителя. Выход корролов – от 6% до 30% при минимальном выходе соответствующего порфирина.

Известны также корролы АВС-типа (все три заместителя в *мезо*-положениях макроцикла различны). Основным методом их получения является конденсация дипирролилметандикарбинолов с пирролом (см. вышеприведенную схему) с последующим окислением DDQ [98-100]. Вместо пиррола может использоваться 2,2'-бипиррол [101]. Иногда такие соединения удаётся получить из А₂В-корролов путем модификации одного из *мезо*-заместителей [102].

Корролы со смешанным типом замещения (имеющие заместители как в β -, так и в *мезо*-положениях молекулы) получают либо с использованием исходных веществ необходимой структуры (*мезо*-фенилзамещенные биладиены или β,β -дизамещенные пирролы), либо модификацией уже имеющегося макроцикла.

Особенности функционализации корролов

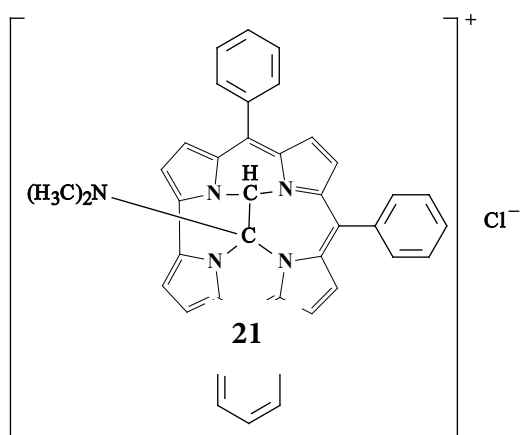
На способах модификации (или, как ещё говорят, функционализации) макроцикла корролов следует остановиться более детально, поскольку они демонстрируют не только синтетические подходы и возможности как таковые, но и дают представление о многообразии и особенностях химии корролов в целом. Если для β -октаалкилкорролов ввиду склонности их макроцикла к раскрытию характерны лишь некоторые виды реакций электрофильного замещения (алкилирование и ацилирование по внутрициклическим атомам азота, формилирование – по *мезо*-положению с образованием неароматических



производных, см. ниже), то круг аналогичных реакций *мезо*-триарилкорролов гораздо более широк и включает в себя помимо названных процессов также галогенирование, нитрование, сульфохлорирование, карбоксилирование и т.д. [29, 33]. Некоторые из отмеченных реакций могут приводить к образованию продуктов необычного строения, не имеющих аналогов в порфириновом ряду, что еще раз подчеркивает своеобразие реакционной способности корролов.

Алкилирование β -замещенных корролов метилиодидом в ацетоне в присутствии карбоната калия приводит к образованию смеси изомерных *N*-монометилкорролов [35]. *N,N'*-диалкилкорролы могут быть получены при алкилировании *N*-незамещенных корролов или *N*-алкилкорролов в жестких условиях, например, из незамещенного коррола и CH_3I при нагревании в запаянной трубке ($100\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 15 часов [18]. Алкилирование *мезо*-замещенных корролов различными агентами (бензилбромид, 2-хлорметилпиридин, этилбромацетат) также приводит к смеси *N*-моноалкилкорролов с преимущественным образованием 21-*N*-алкилкоррола. 21,22-*N,N'*-Диалкилпроизводные *мезо*-триарилкорролов могут быть получены при обработке свободных лигандов H_3Co метилиодидом в кипящем ацетоне в присутствии карбоната калия [103].

Ацилирование β -октаалкилкорролов уксусным ангидридом проходит с образованием 21-*N*-ацетильного производного [18, 104]. При попытках формилирования β -замещенных корролов реактивом Вильсмейера (смесь *N,N*-диметилформамида и оксида-трихлорида фосфора POCl_3) происходит образование неароматических *мезо*-диметиламинометилпроизводных с искаженным макроциклом, однако взаимодействие этих производных с ацетатом кобальта(II) в присутствии трифенилфосфина приводит к отщеплению диметиламинометильной группы, реароматизации макроцикла и образованию комплекса β -октаалкил-*мезо*-формилкоррола с кобальтом [18]. Ацетат цинка подобных превращений не вызывает [105]. Обработка реактивом Вильсмейера 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола (в виде комплекса с галлием) при пониженной температуре (около $0\text{ }^\circ\text{C}$) приво-



26

дит в зависимости от соотношения реагентов к 3-моноформил- или 3,17-диформилпроизводному [106]. 5,10,15-Трифенилкоррол (в виде свободного лиганда) в аналогичных условиях образует смесь 3-моноформилпроизводного и продукта с необычной структурой **21**, не имеющего аналогов в порфириновом ряду и образующегося при взаимодействии реактива Вильсмейера с атомами азота координационной полости коррола [107].

Карбоксилирование *мезо*-замещенных корролов возможно двумя способами [108, 109]. На примере 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** было показано [108], что обработка его галлиевого комплекса фосгеном в толуоле приводит к образованию 3-карбоксипроизводного. При этом действие фосгена на свободный лиганд в аналогичных условиях приводит к образованию 21-*N*- COCl -замещенного коррола [108]. Другой способ карбоксилирования состоит в мягком окислении формильной группы в макроцикле

тиламинометилпроизводных с искаженным макроциклом, однако взаимодействие этих производных с ацетатом кобальта(II) в присутствии трифенилфосфина приводит к отщеплению диметиламинометильной группы, реароматизации макроцикла и образованию комплекса β -октаалкил-*мезо*-формилкоррола с кобальтом [18]. Ацетат цинка подобных превращений не вызывает [105]. Обработка реактивом Вильсмейера 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола (в виде комплекса с галлием) при пониженной температуре (около $0\text{ }^\circ\text{C}$) приво-



(на примере 5,10,15-трифенилкоррол-3-карбальдегида) с помощью гидроксилamina в тщательно осушенном ацетонитриле (MeCN) в присутствии фталевого ангидрида, причем в реакцию могут быть вовлечены как лиганд, так и медный комплекс [109]. При этом известно, что стандартные методики окисления альдегидной (формильной) группы не дают результата применительно к макрогетероциклическим соединениям [108], а использование сильных окислителей типа KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ приводит к образованию сложных смесей продуктов окисления, что характерно также и для формилпорфиринов [109].

Для нитрования корролов в большинстве случаев требуются более мягкие условия, чем для нитрования порфиринов, поскольку классические нитрующие агенты ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, N_2O_4 , AgNO_2/I_2), применяемые в реакциях на порфиринах, в случае корролов малоэффективны, могут приводить к деструкции макроцикла и образованию смеси полинитросоединений. Так, нитрование 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола (в виде галлиевого комплекса) было осуществлено авторами [106] при действии на коррол нитрита натрия в ацетонитриле с последующим добавлением в реакционную смесь гексахлорантимоната трис(4-бромфенил)аминия. Основным продуктом при этом является 3-мононитропроизводное (выход – около 84%), но образуется и 3,17-динитропроизводное (выход – около 8,9%). Повышение содержания гексахлорантимоната трис(4-бромфенил)аминия в реакционной смеси приводит к преимущественному образованию 3,17-динитро- и 3,17,18-тринитропроизводного, хотя выход последнего все же не превышает 27% [106].

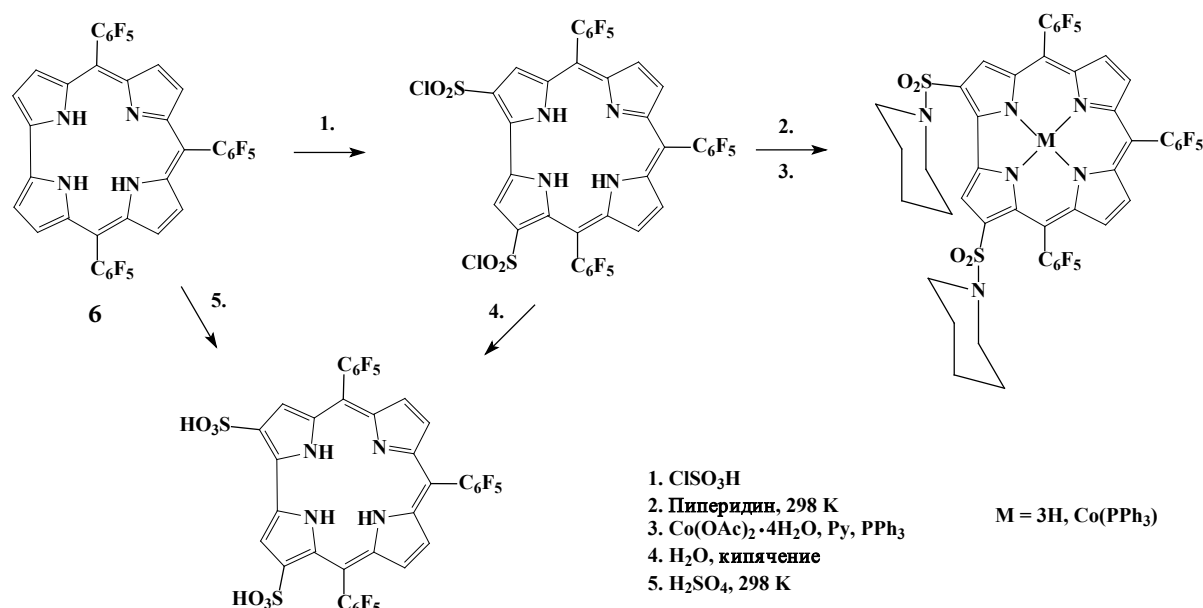
Нитрование корролов может быть проведено также при действии нитрита серебра в DMF на свободный лиганд (образуется комплекс 3-нитрокоррола с серебром) [110], а также действием нитрита серебра и иода, хотя последний способ подходит только для корролов, содержащих электронодонорные заместители, которые благоприятствуют протеканию реакции, в то время как электронодефицитные макрогетероциклы в этих условиях разрушаются с раскрытием макрокольца [29]. Дальнейшие исследования реакции в системе коррол- AgNO_2 - NaNO_2 показали, что соотношение моно- и динитропроизводных 5,10,15-трис(4-толил)коррола определяется изменением стехиометрического состава реагентов [111]. Авторами [111] было установлено, что нитро-замещение оказывает очень существенное влияние на спектральные и редокс-свойства корролов, что связано с высокой степенью сопряжения нитро-групп с π -системой макрокольца. 5,10,15-Трифенилкоррол **7** в виде комплекса с галлием может быть пронитрован смесью $\text{LiNO}_3/\text{As}_2\text{O}/\text{HOAc}$ в дихлорметане до 3-мононитропроизводного; использование вместо LiNO_3 NaNO_3 приводит к образованию смеси 3-моно- и 3,17-динитропроизводных [29]. В работе [112] описано получение β -тринитрозамещенных корролов в виде комплексов с медью из свободных лигандов при одновременном комплексообразовании и нитровании смесью нитритов серебра и натрия. В работе [113] получены β -тетранитропроизводные корролов в виде комплексов с кобальтом при действии нитрита натрия и трифторуксусной кислоты. Введение кобальта было необходимо для перевода первоначально образующихся изокорролов в комплексы корролов [113]. Использование двухфазной системы дихлорметан – водный раствор нитрита натрия и HCl приводит к образованию смеси из 3-мононитропроизводного и 3-нитро-5-



изокоррола, который не реароматизируется при действии солей кобальта, а также исходного соединения [113].

Нитрованию также подвергались комплексы *мезо*-замещенных корролов различного строения с железом(III) [114], германием(IV) [115] и фосфором(V) [116].

На примере 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** изучалась реакция сульфохлорирования корролов [106]. При действии хлорсульфоновой кислоты на коррол-лиганд образуется 2,17-бис(SO₂Cl)-производное с выходом, близким к 100%. При кипячении данного соединения с водой в течение 12 часов получается соответствующая 2,17-дисульфокислота с выходом 71%. Содержание 3,17-изомера не превышает 3-4% [106]:

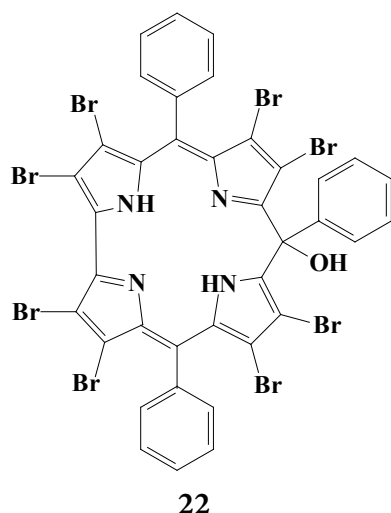


В случае использования в качестве исходного вещества *мезо*-трис(2,6-дифторфенил)коррола селективность процесса заметно снижается.

Сульфирование 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** концентрированной серной кислотой при комнатной температуре дает количественный выход смеси 2,17- и 3,17- изомерных дисульфокислот в соотношении 9:1 [33, 117]. При реакции 5,10,15-трифенилкоррола **7** с хлорсульфоновой кислотой селективно получается 2-сульфопроизводное [118]. Вопросы селективности сульфохлорирования фосфор(V) корролов обсуждаются в работе [119].



Галогенирование. Среди реакций галогенирования *бромирование* корролов используется наиболее часто [29, 33]. В работе [58] предложен метод бромирования комплексов корролов свободным бромом. Процесс проводится с использованием медных комплексов *мезо*-триарилкорролов в среде хлороформа с последующим добавлением пиридина при комнатной температуре. При этом получают комплексы соответствующих β -октабром-*мезо*-триарилкорролов. Из них при действии серной кислоты могут быть получены свободные лиганды [33, 82], хотя процесс осложняется образованием



побочных продуктов (так называемых *изокорролов* – соединений с нарушенным контуром сопряжения, отличающихся от собственно корролов наличием OH-группы в одном из *мезо*-положений макроцикла, например, соед. **22**), а также обратимостью процесса. Октабромпроизводное получается при бромировании избытком брома в метаноле комплекса 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** с иридием [120], а также комплексов этого коррола с другими металлами (Fe, Co, Mn) [121]. При попытках проведения бромирования свободного лиганда 5,10,15-трифенилкоррола **7** N-бромсукцинимидом (NBS) получается соответствующий *изокоррол* – соединение **22** [122]. Свободные лиганды

β -октабром-*мезо*-триарилкорролов (например, соед. **11**) могут быть получены деметаллированием соответствующих комплексов с медью [122, 123]. В литературе также описан ряд примеров частичного бромирования в молекулах корролов и их металлокомплексов [33]. Так, например, в работе [124] по реакции 5,10,15-трис(4-толил)коррола с HBr в уксусной кислоте с последующим прибавлением DDQ была получена смесь монопроизводных (2-бром и 3-бром) с выходом около 15% каждый. При хлорировании этого же коррола в присутствии HCl получались уже 3-хлор- (43%) и 3,17-дихлор- (9%) производные. Результаты бромирования комплексов корролов с различными металлами с помощью NBS существенно различаются между собой. Так, если продуктом в случае комплексов серебра является 2,17-дибромзамещенный комплекс [125], то в случае комплексов Cr(V), Ga(III) и Al(III) – β -октазамещенные соединения [33].

Иодирование комплексов 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** с алюминием и галлием при помощи N-иодсукцинимида приводит к образованию 2,3,17,18-тетраиодзамещенного, а при действии иода – 2,3,17-замещенного продукта [126, 127].

Хлорированием комплекса того же коррола с кобальтом(III) свободным хлором в бензоле с последующим действием NaBH_4 получено β -октахлорзамещенное производное (90%) [128]. В работе [129] также было проведено полное β -хлорирование комплексов *мезо*-пиримидинилкорролов с медью при помощи N-хлорсукцинимида с выходом 46% с последующим деметаллированием комплекса в присутствии восстановителя [130]. Интересные результаты были получены при *мезо*-хлорировании изомерных 5,10- и 5,15-бис(пентафторфенил)корролов реагентом Палаухлор (2-хлор-1,3-бис(метоксикарбонил)гуанидин) в среде хлороформа при комнатной температуре [131]. При этом если



10-хлорпроизводное получалось с выходом 88%, то 5-хлор-изомер – только в следовых количествах, что авторы связывают с высокой реакционной способностью последнего в процессах олигомеризации. Хлорирование кобальтовых и галлиевых комплексов в сходных условиях дает сложные трудноразделимые смеси продуктов [33].

В литературе также описаны β -октафтор-мезо-триарилкорролы, но они получают конденсацией β,β -дифторпирролов с ароматическими альдегидами подобно β -незамещенным триарилкорролам [132].

Присутствие в молекулах корролов определенных функциональных групп позволяет, используя весь арсенал синтетической органической химии, модифицировать их для придания требуемых практически полезных свойств. В качестве примера можно привести, в частности, *реакции нуклеофильного замещения и металл-катализируемые реакции*.

Для 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** характерны реакции нуклеофильного замещения, в которые вступают атомы фтора в *пара*-положениях фенильных колец [38]. Так, данный коррол при действии 2-пиридиллития образует 5,10,15-трис(4-(2-пиридил)-2,3,5,6-тетрафторфенил) коррол, при обработке которого метилиодидом получается соответствующая пиридиниевая соль с растворимостью в воде около 2 мг/мл. При этом при растворении соли не наблюдается явлений агрегации, что послужило мотивом к ее применению при лечении опухолевых заболеваний методом фотодинамической терапии (ФДТ). Было обнаружено, что пентафторфенильные фрагменты в положениях 5- и 15-более реакционноспособны, что в дальнейшем использовалось при разработке стратегии синтеза корролов [102].

Позднее было показано, что и в других корролах, содержащих пентафторфенильный фрагмент, атом фтора в положении 4 может быть нуклеофильно замещен аминами и аминокислотами (с выходом 55–70%) [102, 133]. При этом протекание реакции со стерически затрудненными соединениями, например, диизопропиламином, оказалось невозможным. Нуклеофильное замещение галогена в молекулах корролов, несущих пентафторфенильные фрагменты, позволило осуществить целый ряд реакций с различными N-, O-, S-нуклеофилами и впервые получить конъюгаты коррола с кремниевыми наночастицами, фрагментами BODIPY, галактозы, хитозана, β -циклодекстрина, холестерина и других биологически активных соединений [33]. Замещение галогена проводилось также в 2,6-дихлорпиримидинильном фрагменте [129]. Авторами [134, 135] было установлено, что в β -положениях молекул корролов, соседних с акцепторной группой (например, нитрогруппой), возможно нуклеофильное замещение атомов водорода. Так, при действии 4-амино-1,2,4-триазола на 3-нитрокоррол в форме германиевого или медного комплекса протекает аминирование макроцикла и образуется 2-амино-3-нитрокоррол. Еще одним подобным примером является реакция медного комплекса 3-нитрокоррола с малоновым эфиром, результатом которой является внедрение C-нуклеофила в положение 2 макроцикла коррола [134, 135].

Реакция кросс-сочетания Судзуки-Мияуры также относится к реакциям нуклеофильного замещения у галогенированных корролов и может протекать как по β -положениям, так и при наличии атомов галогена в *мезо*-заместителях. Процесс представляет собой нуклеофильное замещение атомов галогенов, связанных с ароматическим ядром, на



алкильные и арильные радикалы при действии алкил- и арилбороновых кислот в присутствии палладий-содержащих катализаторов. В последние годы эта реакция играет большую роль в химии тетрапиррольных макрогетероциклических соединений в качестве метода, открывающего широкие синтетические возможности для создания новых структур. Фактически она является альтернативой традиционному магнийорганическому синтезу, который малоэффективен в случае галогензамещенных макроциклических соединений. Авторы [136–138] показали применимость реакции Судзуки-Мияуры по отношению к корролам в качестве метода, позволяющего получать ундекаарилзамещенные производные.

При действии на медный комплекс β -октабром-мезо-трифенилкоррола **11** 4-хлорфенилборной кислоты в толуоле в присутствии безводного карбоната калия и комплекса палладия(0) в качестве катализатора авторам [136] удалось получить медный комплекс β -окта(*n*-хлорфенил)-мезо-трифенилкоррола, при демеаллировании которого может быть выделен свободный лиганд. Реакция Судзуки-Мияуры проводилась в инертной атмосфере (азот) при температуре 90 °С в течение 4 часов; в качестве катализатора использовалось соединение [Pd(dmfu)(P-N)] (в количестве 10% мол.), где dmfu – диметилфумарат, а обозначение P-N соответствует структуре 2-(PPh₂)C₆H₄-1-CH=NC₆H₄-4-OMe.

В некоторых случаях реакция Судзуки-Мияуры протекает не по всем атомам галогена в молекуле коррола, а непрореагировавший бром замещается на водород [139]. В литературе имеются также примеры реакции Судзуки-Мияуры с корролами, частично бромированными по β -положениям [123, 138].

Основные физико-химические свойства и реакционная способность коррольных макроциклов

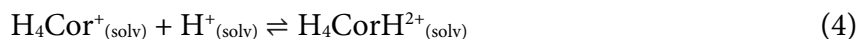
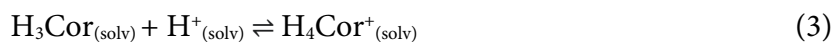
Как и в случае других тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, в случае корролов особую важность имеют процессы, протекающие с участием координационной полости макроцикла, а именно – процессы кислотно-основных взаимодействий и комплексообразования. Удобным инструментом изучения этих процессов является электронная абсорбционная спектроскопия, поскольку, как будет показано ниже, разные формы существования корролов в растворах имеют резко различающиеся по внешнему виду спектры поглощения в видимой области (ЭСР). Поэтому спектральные характеристики корролов и их формы нахождения в растворах удобно рассматривать в совокупности.

Кислотно-основные взаимодействия корролов. Корролы отличаются от H₂P по числу NH-кислотных и N-основных центров в координационной полости молекулы. Один из трех NH-протонов обычно расположен вне плоскости макроцикла, он более пространственно доступен и вступает в спектрально фиксируемые кислотно-основные взаимодействия с электронодонорными молекулами (уравнения (1), (2)) [38, 39, 140-143].





N-Основный центр в молекуле коррола, напротив, единственный, поэтому этот макрогетероцикл может присоединять второй экстра-протон только в средах с высокой кислотностью с локализацией его на *мезо*-углеродном атоме, образуя структуру типа изокоррола; вторая стадия протонирования сопровождается деароматизацией π -системы (уравнения (3), (4)).



Кислотно-основные свойства корролов в значительной степени зависят от положения и электронной природы заместителей в макроцикле [26].

NH-кислотность. Характерной особенностью корролов является их склонность к незавершенным кислотно-основным взаимодействиям с растворителями, в которых корролы могут выступать в роли как донора (чаще) (ур-я 1-2), так и акцептора (ур-я 3-4) протона. Кислотные (протонодонорные) свойства *мезо*-замещенных корролов выражены сильнее, чем у β -замещенных соединений, и значительно сильнее – чем у порфиринов близкого строения, что объясняется увеличением в этом ряду степени планарности нейтральных форм молекул и уменьшением искажения (а следовательно – и пространственной доступности) координационного центра. По этой причине *мезо*-замещенные корролы особенно легко вступают во взаимодействие с электронодонорными растворителями, являясь донорами протона. При такого рода взаимодействиях происходит резко выраженное изменение ЭСП (рис. 4), что обычно в зарубежной литературе трактуется как образование моноанионных форм даже в отсутствие сильных оснований [39, 142, 143]. В наибольшей степени к взаимодействию с электронодонорными растворителями склонны корролы, содержащие электроноакцепторные заместители [143]. Так, по данным работы [38], 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррол **6** вступает во взаимодействие подобного рода даже с этанолом.

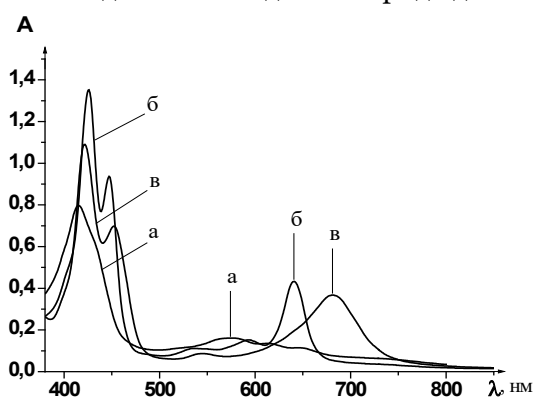


Рис. 4. ЭСП 5,10,15-трифенилкоррола **7** в дихлорметане (а), DMF (б) и уксусной кислоте (в) [39]

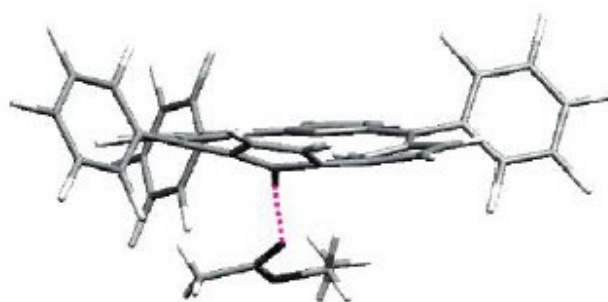


Рис. 5. Данные рентгеноструктурного анализа для 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6**, выделенного из этилацетата (пунктиром показана Н-связь с молекулой растворителя) [141]

Здесь следует несколько более подробно остановиться на характеристиках ЭСП корролов. Электронные спектры поглощения β - и *мезо*-замещенных корролов заметно отличаются как друг от друга, так и от ЭСП соответствующих порфиринов [19, 144].



Кроме того, на вид ЭСП *мезо*-замещенных корролов большое влияние оказывает природа растворителя (рис. 4), а также характер заместителей в макроцикле.

По мнению авторов [14, 57, 144, 145], несмотря на существенное визуальное различие ЭСП H_2P и H_3Cor , четырехорбитальная модель Гоутермана (рис. 6), предложенная для порфиринов, вполне подходит для интерпретации спектров поглощения корролов, однако Q-поглощение H_3Cor (500-700 нм) имеет более сложную природу, чем Q-поглощение H_2P . Орбиталь b_{1g} -ВЗМО макроцикла H_3Cor , так же как и a_{2u} -ВЗМО макроцикла H_2P (рис. 6), вмещает значительный заряд *мезо*-углеродных атомов [57]; его изменение при *мезо*-замещении способно оказывать влияние на соответствующие электронные переходы в области Q-полос.

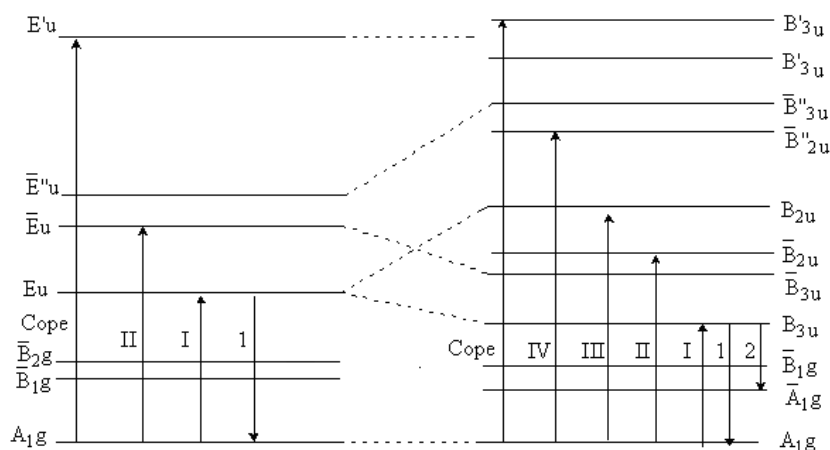


Рис. 6. Схема S-энергетических уровней порфиринового макроцикла в H_2P (D_{2h}), а также MP , H_4P^{2+} и P^{2-} (D_{4h}). Черта над символом означает колебательный спутник электронного перехода (\uparrow и \downarrow - поглощение и испускание молекулой квантов УФ или видимого излучения) [1]

Для нейтральных форм β -октаалкилкорролов характерна интенсивная полоса Core в районе 397–405 нм и менее интенсивное поглощение в области 535–555 нм, а также полоса при 593–597 нм (рис. 7).

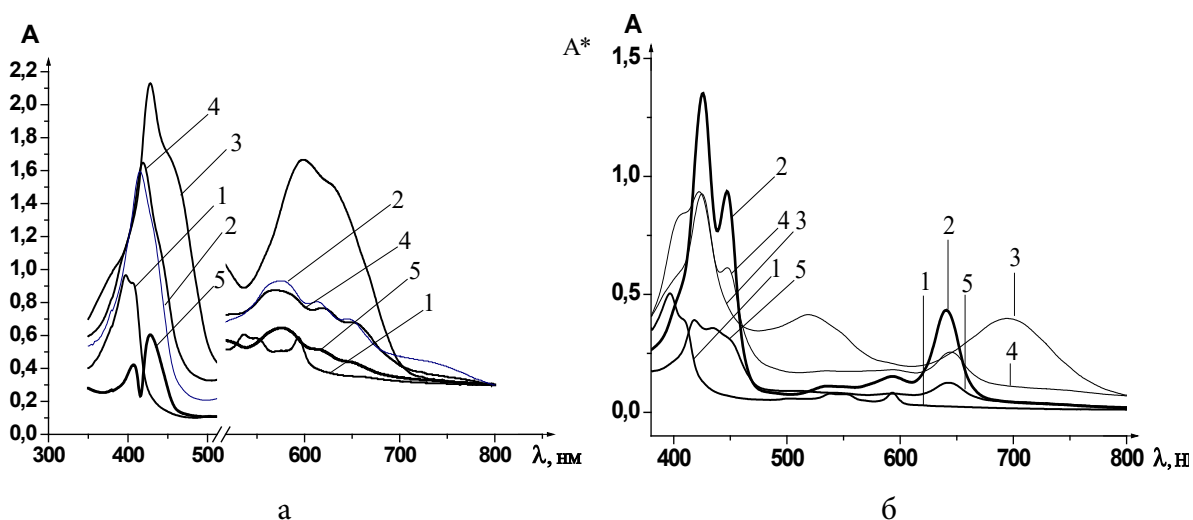


Рис. 7. ЭСП корролов-лигандов в хлороформе (а) и DMF (б): 1 - $H_3(\beta-Me_6Et_2)Cor$ 5; 2 - $H_3(ms-Ph)_3Cor$ 7; 3 - $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Cor$ 8; 4 - $H_3(ms-4-MeOPh)_3Cor$ 9; 5 - $H_3(ms-4-Py)_3Cor$ 10 [26]

Для нейтральных форм *мезо*-замещенных корролов характерна полоса Core в области 413–430 нм, а три размытые полосы убывающей с увеличением длины волны



интенсивности (иногда они сливаются, как у 5,10,15-трис(4-нитрофенил)коррола **8**, или вырождаются в две, как у пентафторфенильных производных) расположены в районе 570–660 нм (рис. 7).

В ЭСП мезо-замещенных корролов в электронодонорных растворителях (пиридин [143], диметилформамид [39]) полоса Core приобретает характерный “расщепленный” вид, а в видимой области возникает интенсивная Q-полоса (в области 620–650 нм, обычно – в районе 640 нм, рис. 7), что объясняется кислотно-основным взаимодействием макроциклического соединения с растворителем. Степень завершенности такого рода взаимодействия может быть различной и зависит, с одной стороны, от природы коррола (типа замещения и электронной природы заместителей), с другой – от полярности и основности среды. Авторы [39, 143] объясняют изменение ЭСП образованием анионных форм корролов, однако, по нашему мнению, имеются основания для более “осторожной” интерпретации этих данных как наличия незавершенного кислотно-основного взаимодействия с образованием так называемых комплексов с неполным переносом протона, или Н-ассоциатов [13, 140, 146, 147].

Следует отметить, что причина изменений ЭСП корролов в зависимости от природы растворителя остается до настоящего времени не выясненной окончательно. В работе [141] рассматриваются три возможные причины этого явления. Первый фактор – это NH-таутомерия корролов, поскольку таутомеры из-за пониженной симметрии макроцикла структурно отличаются между собой. В то же время таутомеры имеют близкие отклонения от планарности, близкие энергии, а скорость обмена протонов в них достаточно высока, поэтому авторы [141] не рассматривают этот фактор как основополагающий. Второй фактор – возможность депротонирования макроцикла в полярных растворителях, однако возникают сомнения в возможности полного отрыва протона в отсутствие сильного основания. Наконец, третья причина – образование водородных связей с участием NH-групп коррола и молекул растворителя. Из данных рентгеноструктурного анализа авторами [141] был сделан вывод, что при выделении 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** из этилацетата фиксируется водородная связь между NH-протоном и молекулой растворителя (рис. 5). Аналогичные выводы были сделаны и в работах [26, 140].

Однако авторы работ [68, 70, 71] придерживаются несколько иной точки зрения и рассматривают NH-таутомерию в качестве основной причины спектральных изменений корролов в различных средах. По их мнению, таутомеры имеют существенно различающиеся кислотно-основные свойства, и изначально в специфическое взаимодействие вступает более активный из них. Если в растворе в этот момент присутствует три типа частиц, например, депротонированная форма и два таутомера, то это может объяснить невысокую чёткость (или даже отсутствие) изобестических точек при соответствующих титрованиях [70]. Авторам [70] не удалось обнаружить корреляции между спектральным поведением коррола в растворе и отдельными параметрами растворителей, поэтому они заключили, что необходимо рассматривать совокупность параметров, главными из которых являются основность и полярность. Именно это сочетание и позволяет объяснить взаимодействие коррол-растворитель, что находится в согласии с данными работы [26]. Авторы [70] пытались также провести корреляцию между состоянием коррола в



растворе и сродством пиррола (в качестве упрощенного модельного соединения) к растворителям при образовании водородной связи. Корреляции обнаружено не было, поэтому авторы [70] выразили сомнения в том, что причиной спектральных изменений корролов в различных средах является образование водородных связей. Несоответствием является то, что в ацетонитриле, сродство пиррольных фрагментов к которому ниже, коррол находится в депротонированной форме, тогда как в диоксане, тетрагидрофуране и пиридине, сродство пиррольных фрагментов к которым выше, коррол присутствует в нейтральной форме [70]. С другой стороны, на свойства ароматических макроциклических соединений большое влияние оказывает макроциклический эффект (МЦЭ) [140], который отсутствует в случае пиррола, поэтому к сравнению свойств макроциклов и пиррола необходимо подходить с большой осторожностью. Кроме того, даже корролы различного строения сильно отличаются по свойствам между собой; ещё более сильны различия между корролами и порфиринами близкого строения, хотя в основе всех этих соединений лежит тетрапиррольная ароматическая π -система. Возможно также, что при взаимодействии пиррола с растворителями основополагающую роль играет какой-то один фактор, а не два, как в случае корролов. Именно поэтому какой-то выраженной корреляции для корролов не наблюдается. В любом случае данный вопрос представляет большой интерес и требует дальнейшего изучения. Авторы настоящего обзора в качестве основной гипотезы рассматривают образование корролами в растворах соединений с водородной связью (Н-ассоциатов) с растворителями.

β -Октаалкилкорролы в наименьшей степени склонны к взаимодействию с электронодонорными растворителями. Так, 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-диэтилкоррол ($H_3(\beta-Me_6Et_2)Cor$, **5**) существует в виде нейтральной формы даже в таком полярном электронодонорном растворителе, как диметилформамид (DMF) ($DN=26.6$; $\epsilon=36.7$). Однако при хранении такого раствора в течение двух недель происходит исчезновение полос нейтральной формы в видимой области ЭСП при сохранении полосы Cor_e . Полученный раствор, в отличие от исходного коррола (фиолетово-розового цвета), обладает коричневатой окраской и повышенной реакционной способностью в реакциях комплексообразования с солями металлов. Так, если свежеприготовленный раствор соед. **5** в DMF взаимодействует с ацетатом цинка в кинетическом режиме, то длительно хранившийся раствор того же коррола образует комплекс практически мгновенно при сливании растворов, причем ЭСП продуктов реакции в обоих случаях идентичны. Состав этой формы коррола до сих пор окончательно не выяснен, хотя, по всей видимости, взаимодействие имеет кислотно-основную природу.

В таких растворителях, как диэтиламин и пиперидин ($DN \geq 50$), ЭСП коррола **5** также подвергается изменениям, выражающимся в расщеплении Cor_e и появлением полосы в районе 570 нм (рис. 8). Такой тип ЭСП соответствует Н-ассоциированной форме β -октаалкилкорролов. Моноанион образуется только в полярных средах высокой основности, например, в смеси DMF – диэтиламин (Et_2NH). В смеси ацетонитрил ($MeCN$) – Et_2NH вначале образуется Н-ассоциат, однако со временем он переходит в моноанионную форму. Последняя характеризуется расщепленной полосой Cor_e и двумя полосами (576 и 595 нм) в видимой области (рис. 8).



Мезо-замещенные π -электроноизбыточные корролы $H_3(ms-Ph)_3Co$ **7** и $H_3(ms-4-MeOPh)_3Co$ **9** реагируют также с полярными диметилсульфоксидом (DMSO) (DN=29.8; ϵ =46.7) и DMF (DN=26.6; ϵ =36.7), но не с малополярным пиридином (Py) (DN=33.1; ϵ =12.3). Электронодефицитные макроциклы, например $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Co$ **8**, существуют в виде Н-ассоциатов даже в среде таких слабых электронодоноров, как ацетон $\{(Me)_2CO, DN=17.0; \epsilon=20.7\}$ и ацетонитрил $\{MeCN, DN = 14.1; \epsilon = 36.0\}$. В последнем случае процесс может быть растянут во времени, т.е. при растворении сначала образуется нейтральная форма, а при хранении раствора она переходит в Н-ассоциат. Типичными для ЭСП Н-ассоциатов мезо-замещенных корролов являются расщепленная на две компоненты полоса Соре и выраженная полоса в районе 640–645 нм в видимой области (рис. 9). В случае 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** Q-полоса смещена гипсохромно, а в случае 5,10,15-трис(4-нитрофенил)коррола полоса в видимой области более размыта и расположена в районе 689–696 нм в зависимости от природы растворителя; кроме того, в этом случае имеется размытая полоса в области 512–519 нм (рис. 9). ЭСП анионных форм мезо-замещенных корролов напоминают ЭСП Н-ассоциатов, отличаясь лишь интенсивностью полос.

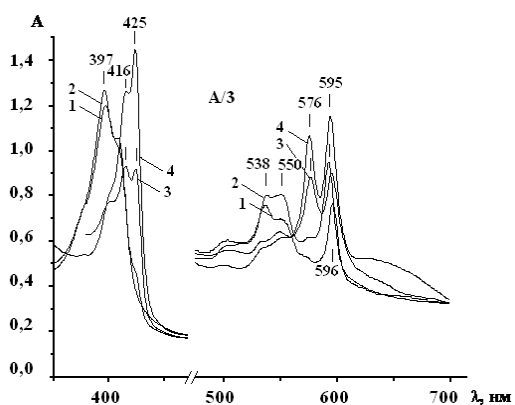


Рис. 8. ЭСП 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-диэтилкоррола $H_3(\beta-Me_6Et_2)Co$ **5** в бензоле (1), DMF (2), 0.13M растворе Et_2NH в DMF (3), 0.01M растворе $[Bu_4N]OH$ в DMF (4) [26]

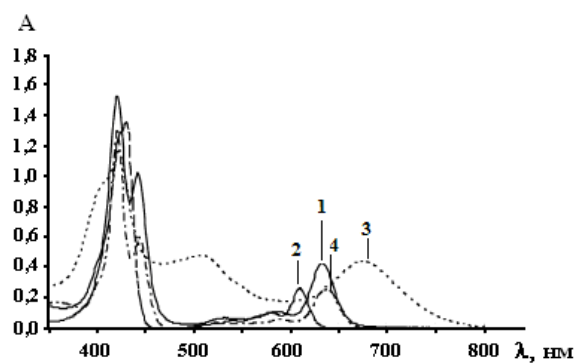


Рис. 9. ЭСП мезо-замещенных корролов в системе дихлорметан-триэтиламин: 1 – 5,10,15-трифенилкоррол **7**, 2 – 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррол **6**, 3 – 5,10,15-трис(4-нитрофенил)коррол **8**, 4 – 5,10,15-трис(4-метоксифенил)коррол **9** [141]

В малополярных низкоосновных средах (C_6H_6 – DMF) тангенсы угла наклона индикаторных зависимостей $\lg Ind = f(C_{soln})$, соответствующие числу молекул электронодонора n , участвующих во взаимодействии, обычно превышают единицу (рис. 10), что свидетельствует о формировании слабосвязанной “сольватной оболочки” макроцикла. В системах с низкой полярностью, содержащих основной компонент (C_6H_6 – Et_2NH), или в полярных средах в отсутствие сильного основания ($MeCN$ – DMF) происходит приближение стехиометрии взаимодействия к 1:1, однако низкие значения констант устойчивости продуктов КОВ свидетельствуют об образовании Н-ассоциатов и в этом случае. В полярных средах, содержащих сильное основание ($MeCN$ – Et_2NH , DMF – Et_2NH), происходит образование спектрально различимых моноанионных (H_2Co^-), а в случае электронодефицитного коррола $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Co$ – и дианионных (HCo^{2-}) форм.

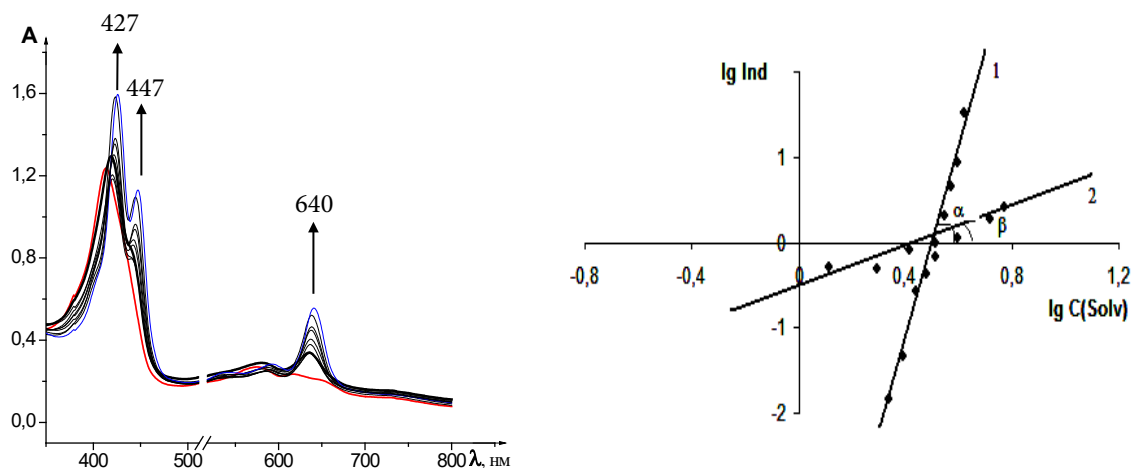


Рис. 10. Спектральные изменения в ходе титрования $H_3(ms\text{-}Ph)_3\text{Cor } 7$ в системе $\text{MeCN} - (0\text{-}6.5\text{M}) \text{DMF}$ при 298 К ($C_{H_3\text{Cor}} = 1.92 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (слева) и индикаторные зависимости для процессов образования Н-ассоциатов $H_3(ms\text{-}Ph)_3\text{Cor } 7$ с DMF : 1) в C_6H_6 ($\text{tg } \alpha = n = 11$) и 2) в MeCN ($\text{tg } \beta = n = 1$) – (справа)

N-Основность. Протонирование корролов проходит в две стадии. При взаимодействии с разбавленными растворами сильных кислот (трифторуксусная кислота, ТФА) или кислотами средней силы (уксусная кислота, HOAc) как β -, так и *мезо*-замещенные корролы образуют однократно N-протонированную форму (ур-е 3) [35, 39], обладающую ароматическим характером. Вторая ступень протонирования протекает под действием достаточно концентрированных сильных кислот (ур-е 4). В случае β -замещенных корролов она затрагивает один из *мезо*-атомов углерода (в положении 5 или 15) и сопровождается нарушением ароматичности макроцикла с исчезновением полосы Cor_e в ЭСП [18]. В случае *мезо*-замещенных корролов полоса Cor_e сохраняется, а положение второго протона в макроцикле точно не установлено, однако наиболее вероятным также является C-протонирование [26]. При этом основные свойства закономерно сильнее выражены у корролов, содержащих электронодонорные заместители [148].

В соответствии с данными [26] как β -, так и *мезо*-замещенные корролы находятся в среде уксусной кислоты в однократно протонированной форме. В случае β -октаалкилкоррола $H_3(\beta\text{-Me}_6\text{Et}_2)\text{Cor } 5$ эта форма характеризуется двумя полосами в видимой области (580 и 599 нм) и полосой Cor_e при 408 нм; в случае *мезо*-замещенных соединений – расщепленной полосой Cor_e и полосой в видимой области в районе 670–700 нм (рис. 11, *слева*).

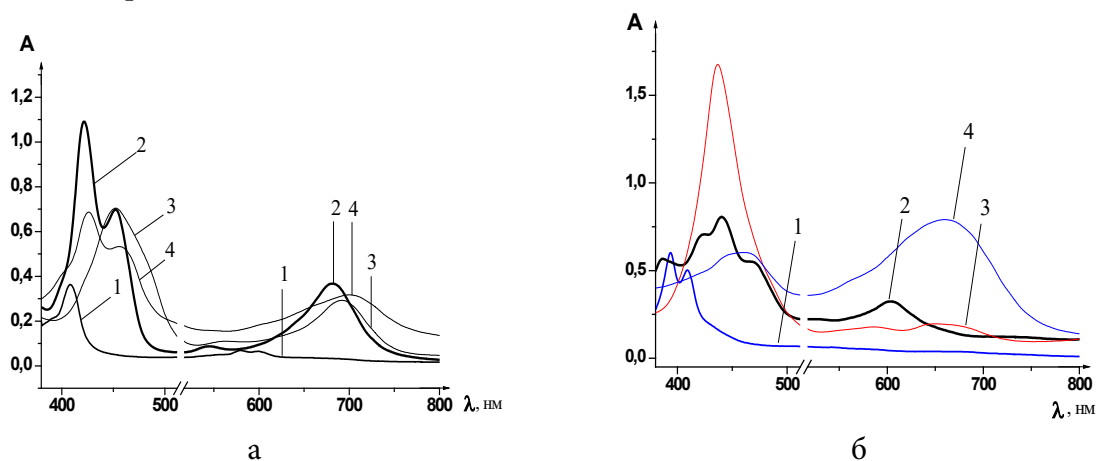
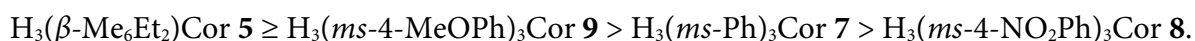




Рис. 11. ЭСП однократно протонированных (а) и двукратно протонированных (б) форм корролов в уксусной и трифторуксусной кислотах, соответственно: 1 – $H_3(\beta\text{-Me}_6\text{Et}_2)\text{Cor } 5$; 2 – $H_3(\textit{ms}\text{-Ph})_3\text{Cor } 7$; 3 – $H_3(\textit{ms}\text{-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor } 8$; 4 – $H_3(\textit{ms}\text{-4-MeOPh})_3\text{Cor } 9$ [26]

В разбавленных растворах взаимодействие корролов с уксусной кислотой в зависимости от типа функционального замещения в макроцикле протекает в интервале ее концентраций от 0.9 до 17.5 моль/л, причем легче идет в полярных растворителях (ацетонитрил) и сложнее – в неполярных (бензол). Однако в случае, если с протонированием конкурирует образование Н-ассоциата, первый из названных процессов протекает значительно хуже, поскольку требует предварительного разрушения Н-ассоциата с электронодонором. Поэтому в случае *мезо*-замещенных корролов могут наблюдаться отклонения от указанной закономерности. По той же причине протонирование корролов сравнительно тяжело проходит в таких полярных, но при этом электронодонорных средах, как DMF и DMSO.

Авторами [68] показано, что таутомеры корролов протонируются с различными скоростями, а характер процесса в целом, в частности, вид кривой титрования, сильно зависит от температуры. Поэтому константы устойчивости монокатионов корролов, полученные для 298К в работах [26, 142], могут рассматриваться лишь как условные величины, которые, тем не менее, позволяют сделать вывод о рядах изменения N-основности соединений, согласующийся с представлениями о природе заместителей в молекулах ароматических макрогетероциклов [11] и величинами протонного сродства, рассчитанными в работе [26] с помощью полуэмпирических методов. N-Основность соединений снижается по мере замены электронодонорных заместителей в молекуле $H_3\text{Cor}$ электроноакцепторными группами, причем основные свойства β -октаалкилзамещенных макроциклов на стадии ^{22}N -протонирования выше, чем у *мезо*-замещенных корролов, изменяясь в ряду корролов:



Показано также, что тангенсы углов наклона tga индикаторных зависимостей, полученных в ходе спектрофотометрического титрования корролов различного строения, характеризующие число молекул кислоты (или число протонов), участвующих в реакции, существенно зависят от природы среды и приближаются к ожидаемым по мере роста силы титранта и полярности растворителя (рис. 12), например, в системе MeCN – TFA. Учет функции кислотности H_0 в системе $\text{C}_6\text{H}_6\text{-HOAc}$ также, где это возможно, позволяет получить тангенсы угла наклона зависимости $\lg(\text{Ind}) = f(\lg \text{H}_0)$, близкие к единице.

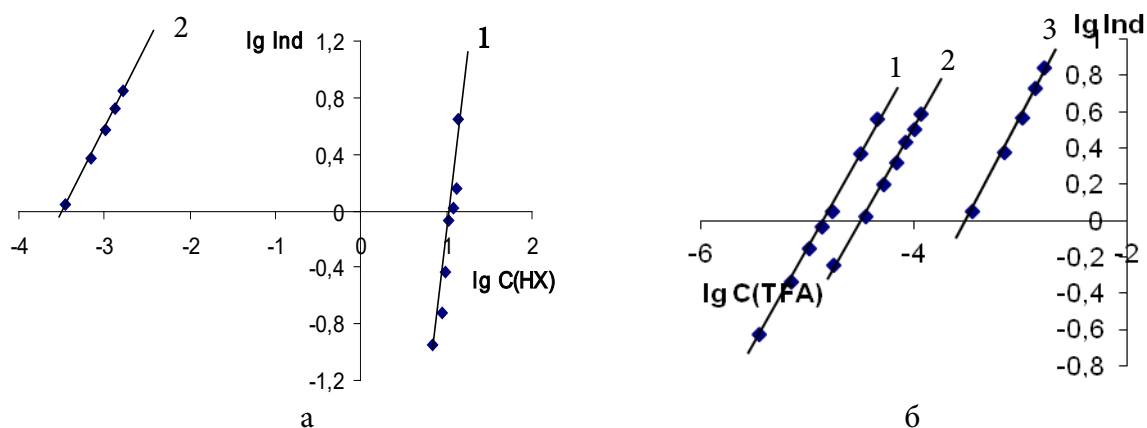


Рис. 12. Индикаторные зависимости процессов спектрофотометрического титрования для $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Cor$ **8** в системах C_6H_6 -HOAc ($tg \alpha = 4.7$) (1) и MeCN-TFA ($tg \alpha = 1.1$) (2) (слева, а) и наложение индикаторных зависимостей для $H_3(ms-4-MeOPh)_3Cor$ **9** (1), $H_3(ms-Ph)_3Cor$ **7** (2) и $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Cor$ **8** (3) в системе MeCN-TFA ($tg \alpha \approx 1$ во всех случаях) (справа, б)

Во всех изученных случаях N-протонирование *мезо*-замещенных корролов сопровождается характерным изменением ЭСП (рис. 11) и bathochromным смещением его Q_x -полосы, которое возрастает в ряду по мере электронодонорного замещения молекулы от 22 до 45 нм [26, 149, 150].

При взаимодействии корролов с чистой трифторуксусной или серной кислотами, а также их концентрированными растворами в органических растворителях (природа растворителя в данном случае не имеет большого значения) ЭСП продуктов соответствует двукратно протонированным формам (рис. 11, *справа*) [26]. Положение второго центра протонирования окончательно не выяснено, однако уже давно считается, что оно затрагивает *мезо*-положения макроцикла [104]. В качестве доказательства приводятся результаты квантово-химических расчетов, а также ЯМР-спектральные исследования, подтверждающие неароматическую структуру образующихся продуктов [26]. Тип ЭСП этих форм корролов индивидуален в случае каждого соединения (рис. 11, *справа*): если С-протонирование β -октаалкилзамещенного коррола приводит к исчезновению полос в видимой области, то в случае *мезо*-замещенных корролов, напротив, в спектре появляются интенсивные полосы в области 600–670 нм. В среде концентрированной серной кислоты процесс образования двукратно протонированных форм корролов осложняется возможностью окисления корролов и других побочных реакций. По этой причине ЭСП одного и того же коррола в TFA и H_2SO_4 могут весьма существенно различаться [26].

С-протонированные, или Н-ассоциативные, формы неоднократно обнаруживались в растворах сильных кислот у собственно порфиринов (или гиперпорфиринов) [151], причем в случае H_2P речь идет о трикатионных частицах типа H_4PH^{3+} . В работе [26] спектрально зафиксированы дикатионы H_4CorH^{2+} *мезо*-замещенных корролов $H_3(ms-4-MeOPh)_3Cor$ **9**, $H_3(ms-Ph)_3Cor$ **7**, $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Cor$ **8**, образующихся, в зависимости от типа функциональной группы в 4.0-13.5М TFA, в среде C_6H_6 или CH_3CN .

Следует отдельно остановиться на протонировании корролов, периферические заместители в молекулах которых также могут присоединять протоны. Так, при протонировании по второй ступени 5,10,15-трис(4-метоксифенил)коррола



$H_3(ms-4-MeOPh)_3Co_9$ образованию двукратно протонированной формы предшествует образование продукта (существует в интервале от $\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ до 4.0М TFA, растворитель – C_6H_6 , MeCN, HOAc), отличающегося по типу ЭСП как от однократно, так и от двукратно протонированной формы (рис. 13), а на кривой титрования этому переходу соответствует отдельная ступень.

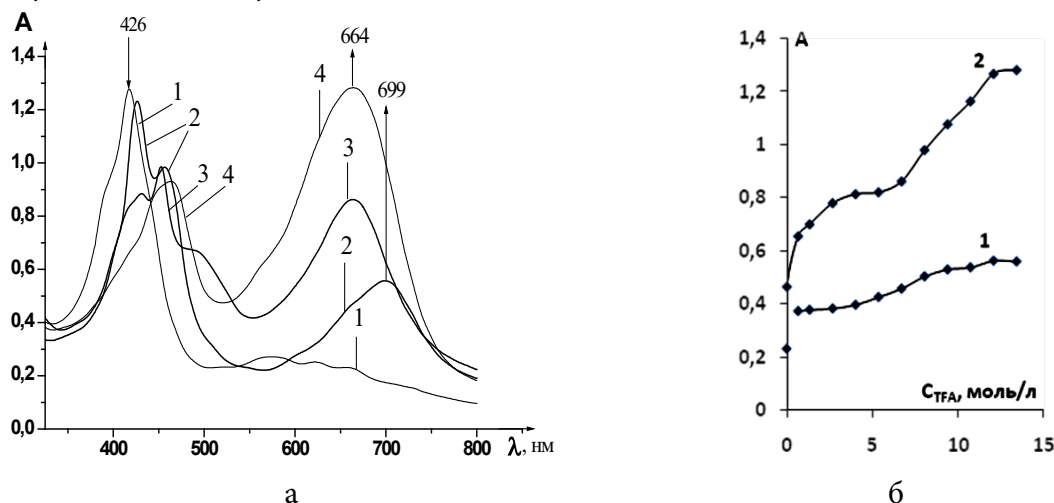


Рис. 13. ЭСП 5,10,15-трис(4-метоксифенил)коррола $H_3(ms-4-MeOPh)_3Co_9$: H_3Co_9 (1), $H_4Co_9^+$ (2), MeO-протонированный $H_4Co_9^+$ (3), дикатион $H_4Co_9H_2^+$ (4) (слева, а) и кривые титрования для $H_3(ms-Ph)_3Co_7$ (1) и $H_3(ms-4-MeOPh)_3Co_9$ (2) (справа, б) в системе MeCN – TFA

Логично предположить, что этот процесс представляет собой протонирование периферических метоксигрупп, которые меняют при этом свой характер с электронодонорного на электроноакцепторный. Последнее обстоятельство объясняет сравнительно низкую склонность коррола **9** к образованию двукратно протонированной формы (ниже, чем у незамещенного 5,10,15-трифенилкоррола **7**) вопреки теоретическим ожиданиям [26].

Дикатионные формы корролов характеризуются очень существенными стоксовыми сдвигами полос в спектрах флуоресценции, что, вероятно, объясняется неплоским строением образующихся неароматических молекул [11]. Так, если в случае $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Co_8$ величина $\Delta\nu_{ст}$ составляет в среде TFA 895 см^{-1} , то у $H_3(ms-Ph)_3Co_7$ и $H_3(ms-4-MeOPh)_3Co_9$ она возрастает до 1767 и 2420 см^{-1} соответственно.

Комплексообразование H_3Co_9 и реакционная способность металлокорролов. Одним из важнейших свойств тетрапиррольных макрогетероциклических соединений является их способность к образованию металлокомплексов. При протекании реакций этого типа обычно во взаимодействие вовлекается вся главная координационная полость (КП) макроцикла, что у симметрично замещенных ароматических молекул сопровождается выравниванием “ковалентных” и “координационных” связей “металл - азот” [152].

Порфирины и родственные МГЦ образуют комплексы с большинством металлов Периодической системы Д.И. Менделеева, в том числе с некоторыми неметаллами [6]. При этом свойства комплексов сильно зависят не только от природы комплексообразователя, но и от свойств и особенностей строения макроциклического лиганда. Как показывает практика, зачастую макрогетероциклические соединения проявляют практически значимые свойства, именно находясь в виде комплексов с металлами.



Круг химических элементов, с которыми корролы образуют комплексы (MCor), также достаточно широк и включает в себя главным образом *d*-металлы и некоторые неметаллы (фосфор, мышьяк) [19]. Известны также комплексы корролов с *p*-элементами (алюминий, галлий, германий, олово) [19, 25, 106], а также с редкоземельными элементами (рис. 14).

H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*Ln			Ln	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**Ac			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рис. 14. “Периодическая система” металлокорролов (по состоянию на начало 2017 г.) [33]

Отсутствие атома углерода в одном из *мезо*-положений макроцикла корролов приводит к уменьшению размера их координационной полости по сравнению с порфиринами. Наличие трех NH-протонов обуславливает “треханионный” характер лигандов H_3Cor , хотя, как и H_2P , корролы являются тетраденатными лигандами за счет образования четвертой донорно-акцепторной связи. В результате корролы стабилизируют в составе комплексов необычно высокие степени окисления металлов, начиная от +3 и выше. В то же время сжатый характер координационной полости способствует вмещению в координационный центр катионов меньшего радиуса, т.е., если говорить об одном химическом элементе, – катионов в более высокой степени окисления. Этим объясняется существование комплексов корролов, содержащих Cu(III), Ag(III), Fe(IV), Cr(V), Mn(VI) и т.д. [49, 58, 153 и др.].

Говоря о склонности корролов к стабилизации высоких степеней окисления металлов в составе комплексов, нельзя не остановиться на явлении, которое иностранные авторы называют «*non-innocence*» (неинноцентность) [58, 60, 66, 154 и др.]. Речь идет о том, что ввиду своего электроноизбыточного характера корролы легко образуют катион-радикальные формы. Поэтому на первый взгляд выглядит необычным то, что сравнительно легко окисляющиеся соединения – корролы – стабилизируют металлы в высоких степенях окисления, явно обладающие окислительной способностью. Объяснение этого феномена состоит в том, что корролы в составе комплексов часто существуют в катион-радикальной форме, а катионы металлов лишь *формально* имеют необычно высокую степень окисления, поскольку между макроциклом и катионом металла имеется равновесие (5), заключающееся в переносе электрона с макроцикла на металл:



В литературе этому вопросу уделяется довольно большое внимание [49, 58, 154 и др.], однако единого мнения относительно нейтрального («*innocent*») или катион-радикального («*non-innocent*») характера лигандов в составе MCor не достигнуто. Поскольку устойчивость корролов к окислению и окислительные свойства катионов



металлов различаются между собой, то даже в однотипных комплексах состояние лиганда может отличаться.

Металлокомплексы корролов склонны к экстраординации молекул электронодонорных растворителей, что также может сопровождаться изменением степени окисления металла и выраженным изменением электронного спектра поглощения.

Комплексы *мезо*-замещенных корролов с металлами в высоких степенях окисления {Cr(V), Mn(V), Fe(IV) и т.д.} представляют большой интерес в качестве новых эффективных катализаторов различных процессов – окисления-восстановления, переноса групп и др. [17, 22, 155]. Аналогичные комплексы с порфиринами неизвестны {Cu(III)}, необычны {Co(IV)} или стабильны лишь при низких температурах {Fe(IV), Ni(III)} [17, 155].

Существует два основных метода синтеза комплексов корролов – циклизация биладиенов-*a,c* в присутствии соли металла и непосредственное взаимодействие коррола-лиганда с металлосодержащим соединением. Природа иона металла при синтезе по первому из этих способов имеет решающее значение: в присутствии ионов некоторых металлов образования макроцикла коррола не наблюдается (как в случае Zn^{2+}) [18], или же коррол получается в виде лиганда (Cr^{3+} и др.) [18, 155]. Первый способ применим для получения комплексов β -замещенных корролов, второй – для комплексов как β -, так и *мезо*-замещенных соединений. Очевидно, что второй путь синтеза дает более высокие выходы комплексов.

Одной из нетривиальных задач координационной химии корролов является подбор условий для проведения диссоциации комплексов корролов в протонодонорных средах до свободного лиганда [82]. Процесс осложняется протеканием побочных реакций, и часто при действии сильных кислот комплексы корролов образуют не протонированную форму лиганда, а совершенно иные продукты. Кроме того, даже в случае диссоциации комплекса до лиганда выделение последнего из реакционной смеси, например, в случае комплексов меди(III), зачастую весьма затруднительно ввиду его склонности к повторному взаимодействию с образующейся при диссоциации солью металла при попытках проведения разбавления или экстракции реакционной массы. На этом направлении сделаны лишь первые шаги [25]. Очевидно, что данная проблема требует дальнейшего всестороннего изучения.

Металлокомплексам корролов посвящено большое количество работ [19, 23-25 и др.], поэтому подробное рассмотрение типов этих соединений, их спектральных характеристик и реакционной способности в рамках одного обзора довольно затруднительно. Стоит лишь отметить, что различий в физико-химических характеристиках и химическом поведении металлокомплексов корролов иногда имеется даже больше, чем сходства, поэтому каждое соединение заслуживает отдельного рассмотрения. Общими же свойствами комплексов корролов являются: ещё большая размытость электронных спектров поглощения по сравнению со свободными лигандами (вплоть до полного отсутствия выраженных полос в видимой области спектра); большая склонность к экстраординации (главным образом – электронодонорных молекул), что сопровождается выраженным изменением ЭСП и возникновением в нём новых полос; редкость диссоциации в протонодонорных средах до свободного лиганда (в подавляющем большинстве

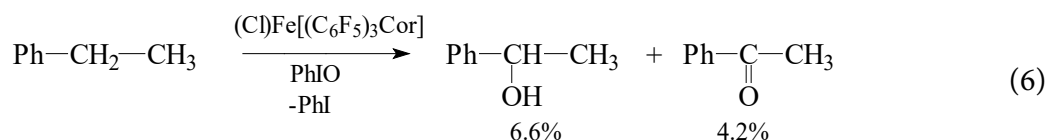


случаев образуются другие продукты). Рассмотрим более подробно некоторые перспективы практического использования этих соединений.

Основные направления практического использования корролов

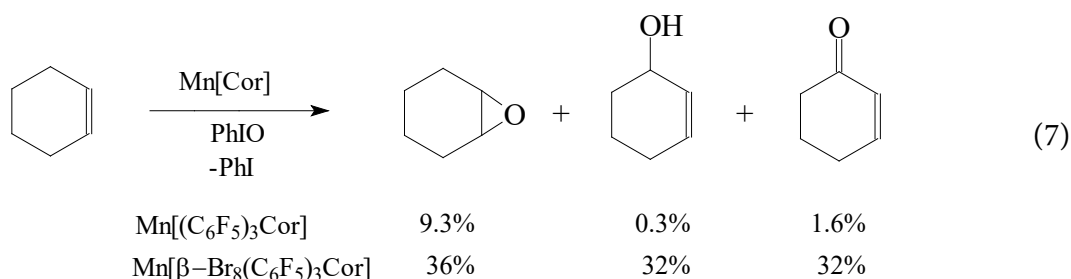
Большинство исследований в области практического применения корролов было выполнено с использованием высокостабильного 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** и его производных, в частности, комплексов с различными металлами (см. [22, 24]). Однако и другие корролы являются не менее интересными соединениями в аспекте возможностей их практического применения. Основными сферами потенциального использования корролов и их металлокомплексов являются катализ, производство сенсоров и солнечных батарей, а также биомедицина.

Катализ, фото- и электрокатализ металлокорролами. Комплексы 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** с железом и марганцем ($\text{ClFe}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ и $\text{Mn}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$) катализируют окисление этилбензола иодозобензолом с образованием смеси спирта и кетона [156, 157] (уравнение (6)):



Комплексы порфиринов, однако, дают более высокие выходы продуктов (15,7% и 8,9% соответственно).

Комплексы β -октагалоген-мезо-трис(пентафторфенил)корролов с марганцем(III) изучались в качестве катализаторов окисления циклогексена иодозобензолом [44, 158]. Эти комплексы показали хорошую каталитическую активность, однако селективность процесса оказалась невысокой: в итоге образовывалась трудноразделимая смесь спирта, кетона и эпоксида (уравнение (7)):

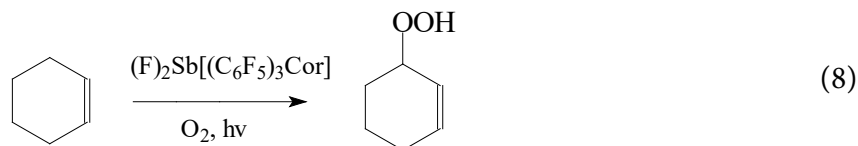


По причине невозможности на данном этапе повысить селективность процесса, систематических исследований каталитического окисления углеводородов кислородом фактически не проводилось, однако было показано, что скорость переноса атома кислорода в случае металлокорролов выше, чем в случае металлопорфиринов [159].

Возможен и другой подход к эффективному и селективному проведению процесса окисления углеводородов: окисление с помощью синглетного кислорода $^1\text{O}_2$, который образуется при фотовозбуждении диамагнитных комплексов корролов с металлами. В частности, было показано, что комплексы корролов с сурьмой являются эффективными катализаторами фотоокисления органических молекул кислородом воздуха [160]. Углеводороды в этих условиях селективно окисляются до гидропероксидов, причем

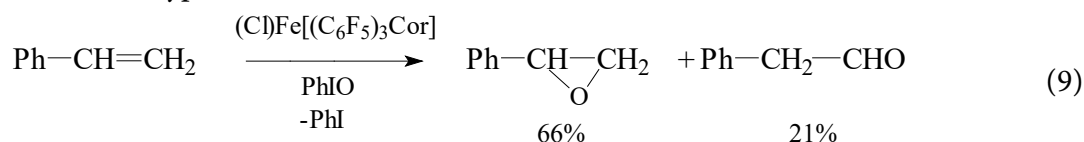


окисление не затрагивает двойные связи: стирол в реакцию не вступает, а окисление циклогексена и циклооктена идет исключительно по аллильному положению (уравнение (8)):



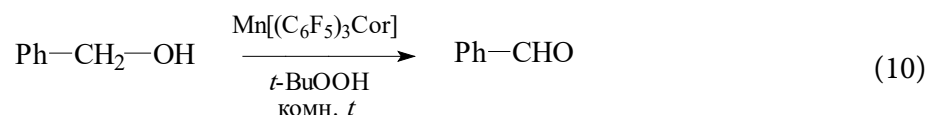
Наиболее эффективным катализатором является комплекс $(\text{F})_2\text{Sb}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$; комплексы $(\text{Py})\text{Sb}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ и $\text{O}=\text{Sb}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ менее эффективны [160]. Наиболее действенный из катализаторов обладает наиболее длительным временем жизни триплетного состояния [161], что является одним из определяющих факторов, благоприятствующих повышению выхода синглетного кислорода.

Металлокомплексы корролов могут быть катализаторами эпоксилирования алкенов. Так, стирол при окислении иодозобензолом в присутствии 1 мол. % комплекса $(\text{Cl})\text{Fe}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ образовывал смесь оксида стирола (выход - 66%) и фенилацетальдегида (выход - 21%) (уравнение (9)):

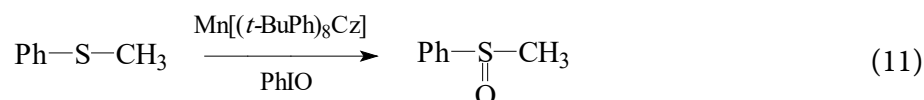


Каталитическими свойствами в реакциях такого типа обладают также комплексы 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** и его β -октагалогенпроизводных с марганцем [157, 44, 158, 159, 162, 163].

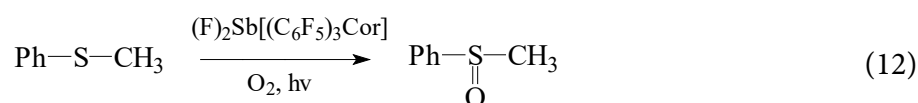
В работе [164] продемонстрирована возможность селективного окисления спиртов до карбонильных соединений с помощью *трет*-бутилгидропероксида в присутствии комплексов электронодефицитных корролов с марганцем(III) (уравнение (10)), например:



В работе [163] изучалось окисление тиоанизола иодозобензолом и оксидом *n*-цианодиметиланилина в присутствии комплекса окта-(4-*трет*-бутилфенил)корролазина с марганцем(III) (уравнение (11)):



Хорошими катализаторами фотоокисления тиоанизола синглетным кислородом в спиртовых растворах являются уже упоминавшиеся ранее комплексы 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** с сурьмой [160]. Единственным продуктом окисления при этом является сульфоксид; дальнейшего окисления в сульфон не наблюдается (уравнение (12)):



В соответствии с тем, что корролы стабилизируют высокие степени окисления металлов в составе комплексов [24], комплексы корролов с металлами в низких степенях

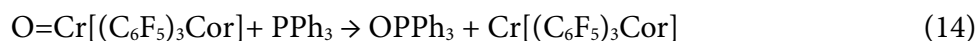


окисления должны быть очень реакционноспособными. В этой связи разумно ожидать, что они будут демонстрировать уникальные свойства, связанные с активацией малых молекул. Однако пока эта область относительно мало исследована.

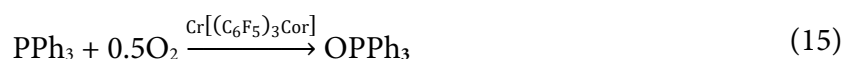
В работе [165] получены комплексы корролов с хромом в четырех степенях окисления и показано, что комплекс хрома(III) $\text{Cr}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ способен окисляться кислородом воздуха до оксокомплекса хрома(V) $\text{O}=\text{Cr}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ (уравнение (13)):



Вдохновленные эти результатами, авторы [166] совершили успешную попытку использования комплексов корролов с хромом в качестве катализаторов окисления органических субстратов кислородом воздуха. В частности, трифенилфосфин окислялся до оксида трифенилфосфина оксокомплексом $\text{O}=\text{Cr}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$, который при этом восстанавливался до комплекса хрома(III) $\text{Cr}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ (уравнение (14)):



Суммирование уравнений двух последних реакций (ур-я 13-14) даёт уравнение окисления трифенилфосфина кислородом воздуха в присутствии комплекса $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]\text{Cr}$ в качестве катализатора (уравнение (15)):



Соответствующий β -бромированный оксокомплекс хрома(V) способен окислять реакционноспособные олефины типа норборнена до эпоксидов, однако восстановленная форма комплекса с трудом окисляется кислородом воздуха.

В работе [167] проводились электрохимические исследования комплексов корролов с кобальтом и железом и было показано, что восстановление молекулярного кислорода всегда идет до воды по четырехэлектронному механизму, без накопления менее восстановленных пероксидных интермедиатов (уравнение (16)):



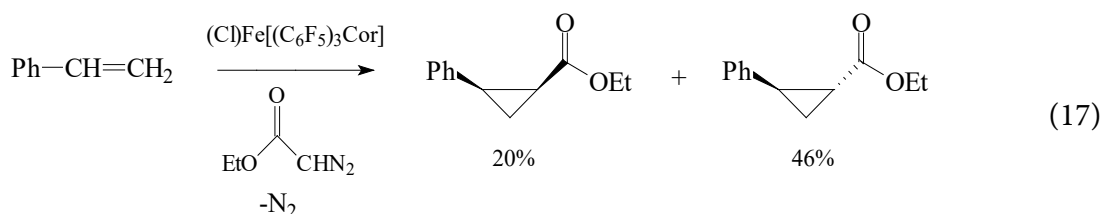
Очевидно, что данные [167] указывают на высокую эффективность использования металлокорролов в электрокатализе и находятся в согласии с также изучавшейся способностью этих соединений катализировать разложение пероксида водорода [168, 169].

В работах [26, 32, 170-173] было проведено изучение электрохимических свойств мезо-замещенных корролов и их комплексов с d -металлами (Cu(II) , Zn(II) , Co(III) , Mn(III) , Fe(IV)) в инертной атмосфере, а также каталитической активности этих соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в 0.1M водном растворе гидроксида калия, насыщенном O_2 . Заметим, что интерес к каталитическим свойствам соединений в реакции электровосстановления кислорода обусловлен возможностью создания на их основе новых низкотемпературных источников тока. В соответствии с практическими задачами была выбрана и система, в которой проводятся измерения, а именно – водно-щелочной раствор, по аналогии с уже широко используемыми щелочными элементами питания.



Сопоставление электрокаталитической активности комплексов одного и того же металла с корролами, содержащими заместители различной электронной природы, позволяет сделать заключение о том, что в большинстве случаев наличие электронодонорных заместителей в молекуле способствует повышению электрокаталитических свойств. Если говорить об электрокаталитической активности комплексов в зависимости от металла, то наибольшей активностью обладают комплексы корролов с марганцем и железом. По сравнению с аналогичными комплексами порфиринов электрокаталитическая активность комплексов корролов несколько выше.

Было показано, что комплексы железа с 5,10,15-трифенилкорролом **7** и 5,10,15-трис(пентафторфенил)корролом **6**, а также комплексы родия с N-замещенными корролами являются эффективными катализаторами реакции “циклопропанирования” стирола этилдиазоацетатом. Это уже не первый пример реакции, в которой корролы более эффективны в качестве катализаторов, чем соответствующие порфирины, где выход продуктов несколько ниже и составляет 7 и 40 % соответственно [24, 156] (уравнение (17)):



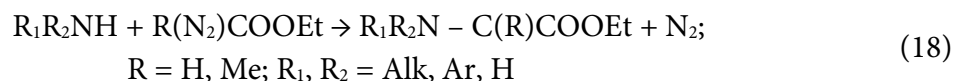
Одной из причин более высокой каталитической активности корролов в данной реакции по сравнению с порфиринами является отсутствие одной из арильных групп, что пространственно благоприятствует образованию интермедиатов. Кроме того, имеет значение степень окисления железа в комплексах: в случае порфиринов необходимо первоначальное восстановление комплексов железа(III), в то время как комплексы корролов с железом(III) сами являются непосредственными катализаторами процесса. В случае комплексов корролов с железом(IV) необходимо их первоначальное восстановление до комплексов железа(III). Заметим, что при использовании в качестве катализаторов комплексов железа как с порфиринами, так и с корролами имеет место побочный процесс димеризации этилдиазоацетата с образованием главным образом диэтилмалеата. В случае комплексов родия протекание побочного процесса выражено слабее [174]. Однако комплексы родия со стерически затрудненными корролами оказываются менее эффективными катализаторами, чем комплексы, содержащие небольшие по объему заместители. Комплексы родия дают высокие выходы продуктов, однако соотношение *транс*- и *цис*-продуктов в этом случае меньше, чем в случае комплексов железа, и сопоставимо со значениями, наблюдаемыми в случае порфиринов.

Авторами [22] описана возможность введения фрагмента карбена (из этилдиазоацетата) по аллильному положению циклогексена, дигидронафталина и индена. При использовании в качестве катализатора комплекса $(PPh_3)Rh[(C_6F_5)_3Cor]$ выходы желаемых продуктов были не слишком высокими, а основными продуктами процесса были соответствующие производные циклопропана, образовавшиеся в результате протекания реакции по двойной связи [22]. При этом комплекс родия оказался более подходящим



катализатором процесса по сравнению с комплексами железа, в случае использования которых образуются только продукты димеризации этилдиазоацетата.

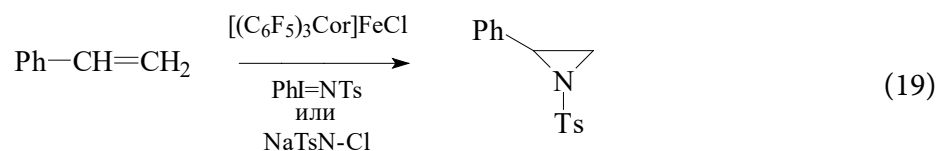
В то же время комплексы железа $(\text{Cl})\text{Fe}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ и $(\text{OEt}_2)_2\text{Fe}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ эффективно катализируют присоединение диазоацетата (с отщеплением азота) по NH-связям аминов [175]. При этом образуются соответствующие N-замещенные этиловые эфиры глицина (или аланина) (уравнение (18)):



Данные комплексы катализируют данную реакцию лучше, чем другие металлокорролы и другие ранее изучавшиеся катализаторы. Реакция в присутствии комплексов 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола с железом протекает селективно по NH-связям даже в присутствии олефинов.

Следует отметить, что подобное явление наблюдается и для комплексов порфиринов с железом, но последние дают несколько меньшую селективность процесса, а для первичных аминов образуются следы дизамещенного продукта. Однако при использовании аммиака [176] в присутствии комплекса $(\text{OEt}_2)_2\text{Fe}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$ образовывались лишь следы эфиров аминокислот, в то время как комплекс железа(III) с тетрафенилпорфином дает более высокий выход.

В литературе изучались также реакции олефинов и, в частности, стирола с соединениями $\text{PhI}=\text{NTs}$ и $\text{NaTsN}-\text{Cl}$ с образованием азиридинов [177-179] (уравнение (19)):



Было показано, что комплексы железа с корролами являются более эффективными катализаторами реакции стирола с $\text{PhI}=\text{NTs}$ по сравнению с соответствующими комплексами порфиринов, обладая, в частности, более высокой селективностью. В обоих случаях побочными продуктами являются продукты окисления стирола – оксид стирола и фенилацетальдегид.

В случае реакции с хлорамином Т ($\text{NaTsN}-\text{Cl}$) только комплекс $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]\text{FeCl}$ проявляет каталитическую активность, причем побочных продуктов окисления олефина не образуется. Реакция образования азиридина из олефина при действии хлорамина Т, катализируемая $(\text{Cl})\text{Fe}[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cor}]$, является первым примером подобного процесса, где переходным металлом в составе катализатора является не атом меди [178, 179].

В работе [180] продемонстрировано, что комплексы мезо-замещенных корролов с железом катализируют сополимеризацию эпоксидов с диоксидом углерода с образованием кристаллических полимеров.

Хемосенсорика. Предпринимались попытки изучения металлокомплексов корролов в качестве сенсоров. Например, было обнаружено [181], что комплексы корролов с кобальтом(III) способны связывать монооксид углерода CO (угарный газ). Кроме того, оказалось, что комплексы кобальта(III) инертны по отношению к молекулярному кислороду. Все это стимулировало исследователей к изучению



комплексов в качестве потенциальных сенсоров на угарный газ. Было продемонстрировано, что эффективность связывания CO зависит от электронной плотности на атоме металла: чем она выше, тем хуже связывается CO. В частности, комплекс кобальта(III) с электроноизбыточным β -октаэтилкорролом **4** вообще не реагирует с CO, в то время как комплекс с 5,10,15-трис(пентафторфенил)корролом **6** показывает наиболее высокое сродство к монооксиду углерода [181]. Сравнение металлокомплексов корролов с порфириновыми аналогами в отношении эффективности связывания CO позволяет сделать вывод об очень высокой селективности комплексов корролов по отношению к угарному газу в присутствии кислорода, чего не наблюдается для других макроциклов. В работе [182] сообщается об удачных попытках иммобилизации комплексов корролов с кобальтом на силикагель с целью создания химических сенсоров на CO.

Комплексы корролов с марганцем изучались в качестве потенциальных сенсоров на фосфорорганические соединения. Было показано, что эти комплексы образуют с органическими фосфонатами продукты присоединения по типу экстраординации состава 1:1, что легко обнаруживается по изменениям ЭСП [183].

Корролы представляют собой весьма перспективные материалы для создания оптических pH-сенсоров (оптодов), поскольку при различных значениях pH они могут существовать в виде различных протонированных форм, отличающихся между собой по интенсивности флуоресценции [184]. В работе [185] была предпринята попытка создания флуоресцентного оптического pH-сенсора на основе 10-(4-аминофенил)-5,15-димезитилкоррола. Мембрана оптода, на которой был иммобилизован коррол, демонстрировала линейный отклик в диапазоне pH 2.2–10.3, при этом присутствие неорганических ионов в растворе слабо влияло на точность определения pH. Оптод сохранял свои свойства во влажном состоянии длительное время, обнаруживая хорошую воспроизводимость результатов и высокую фотоустойчивость. Диапазон значений pH, измеряемых с помощью данного оптода на основе 10-(4-аминофенил)-5,15-димезитилкоррола, оказался существенно шире, чем при использовании 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола **6** (5.0–9.2) или тетрафенилпорфина (3.3–5.0).

В той же научной группе изучалась возможность использования поливинилхлоридной мембраны, содержащей 5,10,15-трис(пентафторфенил)коррол **6**, в качестве чувствительного элемента серебряного электрода [186]. Электрод на основе коррола показал заметно лучшие характеристики по сравнению с аналогом на основе тетрафенилпорфина: в частности, линейный отклик в диапазоне концентраций Ag^+ $5.1 \cdot 10^{-6}$ – $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, быстрое время отклика (менее 30 с), рабочий диапазон pH 4.0–8.0. Электрод продемонстрировал высокую селективность, оказался весьма легким в изготовлении и использовании, в частности, для определения серебра в реальных образцах руды. Аналогичный электрод может быть использован для определения ртути(II) [187]. Он имеет линейный отклик в диапазоне концентраций Hg^{2+} $1.2 \cdot 10^{-7}$ – $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рабочий диапазон pH 5.0–8.0 и время отклика около 5 мин.

Возможность использования корролов в жидкостных мембранных электродах может использоваться при потенциометрическом определении фенолов в водно-органической среде [188]. Ключевым фактором распознавания фенолов здесь служит высокая NH-кислотность корролов. Как оказалось, чувствительность электрода к фенолам



уменьшается в ряду *n*-нитрофенол – *m*-нитрофенол – *o*-нитрофенол и 2,4-динитрофенол – 2,5-динитрофенол – 2,6-динитрофенол. Поскольку фенолы распознавались в неионизированной форме, это говорит об образовании между ними и корролом молекулярных комплексов. В работе [189] было изучено влияние добавок солей, а также кислотно-основных свойств фенолов и корролов на силу молекулярного комплексообразования и, как следствие этого, эффективность определения фенолов в различных условиях.

В литературе имеются данные об использовании корролов для создания ион-селективных электродов. В частности, авторы [190] сообщают о первом потенциометрическом сенсоре, чувствительном как к салициловой кислоте, так и к салицилат-иону. Минимальная определяемая концентрация салицилата порядка 10^{-5} моль/л позволяет использовать ион-селективные электроды на основе корролов в различных системах, а довольно широкий диапазон концентраций и малое влияние других ионов дает возможность определять салицилаты непосредственно в биологических жидкостях.

2,17-Дисульфо-5,10,15-трис(пентафторфенил)коррол, а также его комплексы с галлием(III) и оловом(IV) были испытаны в качестве активных компонентов для создания солнечных батарей [191]. Хотя комплекс с оловом продемонстрировал меньшую активность по сравнению с галлиевым комплексом и свободным лигандом, было показано, что корролы в целом более эффективны в качестве фотопреобразователей, чем другие тетрапиррольные макрогетероциклические соединения.

Биомедицина. Следует отметить также перспективность применения корролов и их металлокомплексов в медицине. Они могут использоваться в качестве ингибиторов хронического окислительного стресса, приводящего к таким пока слабо поддающимся лечению нейродегенеративным патологиям, как болезнь Альцгеймера или Паркинсона [24, 192]. При этом использование корролов в этой области медицины пока лишь достаточно отдаленная перспектива, хотя соответствующие патенты на использование данных веществ уже получены (см., в частности, [193]). Наибольшее же внимание исследователей привлекает использование макрогетероциклов и, в частности, корролов в качестве средств флуоресцентной диагностики (ФД), химио- (ХТ) и фотодинамической терапии (ФДТ) различных неопластических процессов и бактериальных инфекций [194–205]. Было обнаружено, что металлокомплексы (в частности, с галлием) упоминавшихся выше корролов с анионными группами, в частности, амфифильного 2,17-дисульфо-5,10,15-трис(пентафторфенил)коррола, обладают выраженным цитотоксическим и/или цитостатическим действием на целый ряд линий атипичных клеток (линии клеток меланомы, рака груди и рака яичников) [197]. В работах [203, 204] изучалась возможность использования катионных и анионных корролов для подавления с помощью ФДТ жизнедеятельности различных микроорганизмов, в частности, для уничтожения плесневых грибов и их спор, а также для эффективного фотоингибирования роста культур зеленых водорослей и биопленок на их основе. ФДТ в этом случае служит хорошей альтернативой использованию различных антибиотиков и антисептиков. Важно, что у микроорганизмов не вырабатывается механизмов устойчивости к действию генерируемых ФС активных форм кислорода, а биопленки, существенно суживающие возможности антибиотикотерапии, подвергаются эффективной элиминации [205].



Таким образом,

1. Корролы являются тетрапиррольными макрогетероциклическими соединениями, промежуточными по структуре между порфиринами и корринами. С корринамиorroлы объединяет строение углеродного скелета молекулы, с порфиринами – ароматичность. Строение координационного центра молекул корролов описывается схематичной формулой N_4H_3 , что способствует стабилизации этими соединениями ионов металлов высоких степеней окисления.

2. Как и в родственном ряду порфиринов, в ряду корролов существуют различным образом модифицированные соединения. Сами жеorroлы в зависимости от типа замещения в макроцикле (β - или мезо-замещенные соединения) и характера заместителей в макроцикле (электронодефицитные или электроноизбыточные соединения) демонстрируют довольно большой разброс физико-химических характеристик и реакционной способности.

3. Имеются различные синтетические подходы к получению корролов, причём метод синтеза конкретного соединения нужно выбирать, исходя из его структуры. Один и тот же метод может хорошо подходить для синтеза корролов одного структурного типа и быть малоприменимым – для другого. Существуют методы модификации уже имеющих в молекуле коррола функциональных групп, что дополнительно расширяет возможности получения корролов с заранее заданными свойствами.

4. По сравнению с порфиринамиorroлы обладают рядом особенностей (суженный характер координационной полости при наличии в ней трёх NH-протонов, π -электроноизбыточность макроцикла), что приводит к выраженному изменению свойств H_3Co по сравнению с H_2P . Корролы в виде свободных лигандов являются NH-активными соединениями, склонными к незавершенным кислотно-основным взаимодействиям как с электронодонорными, так и с протонодонорными растворителями, причем NH-активность зависит от типа замещения в макроцикле и электронной природы заместителей.

5. Корролы стабилизируют высокие степени окисления металлов в составе комплексов, однако при этом возможны обратимые электронные переходы между атомом металла и π -системой макроцикла, приводящие к образованию катион-радикальных форм лиганда. Металлокомплексыorroлов склонны к экстраординации электронодонорных молекул, а при действии кислот лишь в редких случаях диссоциируют до свободного лиганда, образуя по большей части совершенно другие продукты.

6. Корролы и их металлокомплексы перспективны как новые катализаторы в процессах разложения пероксидов, окисления (алканы и алкены, сульфиды, фосфины и т.д.) и восстановления (кислород, CO_2) различных субстратов, реакциях переноса групп, в качестве сенсоров (амины, CO и т.д.) и компонентов ионоселективных электродов, преобразователей световой энергии в электрическую, а также средств для фотодинамической терапии в медицине.

Работа поддержана грантом РФФИ Бел_а № 20-53-00038.



Литература

1. **Гуринович Г.П., Севченко А.А., Соловьев К.Н.** Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника. 1968. 520 с.
2. The porphyrins. Ed. by D. Dolphin. Acad. Press: London. 1978–1979. V. 1-7.
3. **Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. J. Wiley Publ.: Toronto. 1981. 314 p.
4. Порфирины: структура, свойства, синтез. Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1985. 334 с.
5. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. 384 с.
6. The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press: New York. 2000–2003. V. 1-20.
7. Handbook of porphyrin science. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press: New York, World Scientific. 2010–2016. V. 1-35.
8. Успехи химии порфиринов. Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: изд-во НИИ Химии СПбГУ. 1997–2007. Т. 1-5.
9. **Койфман О.И., Агеева Т.А., Базанов М.И., Березин Д.Б. и др.** Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Москва: Ленанд, 2019. 848 с.
10. The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. Acad. Press: New York. 2000. V. 2. P. 1-200.
11. **Березин Д. Б.** Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд. 2010. 424 с.
12. **Paollesse R.** Synthesis and modifications of porphyrinoids. Topics in heterocyclic chemistry. Springer-Verlag: Berlin. 2014. V. 33. P. 1–34.
13. **Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Кустов А.В.** Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения. Под ред. О.И. Койфмана. М.: Ленанд. 2018. 304 с.
14. **Крук Н.Н.** Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: изд. БГТУ. 2019. 223 с.
15. The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. Acad. Press: New York. 2000. V. 6. 350 p.
16. **Paollesse R.** Applications of porphyrinoids. Topics in heterocyclic chemistry. Springer-Verlag: Berlin. 2014. 184 p.
17. **Sessler J.L., Weghorn S.J.** Expanded, contacted and isomeric porphyrins. In: Tetrahedron Org. Chem. Series. Pergamon. Oxford. 1997. V. 15. P. 11.
18. **Paollesse R.** Synthesis of corroles. The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press, New York, 2000. V. 2. P. 201-232.
19. **Erben Ch., Will S., Kadish K.M.** Metalloporroles: molecular structure, spectroscopy and electronic states. The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press, New York. 2000. V. 2. P. 235–300.
20. **Guillard R., Barbe J.-M., Stern Ch., Kadish K.M.** New developments in corrole chemistry: special emphasis on face-to-face bismacrocycles. The porphyrin handbook. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Acad. Press, New York. 2003. V. 18. N. 116. P. 303–349.
21. **Walker F.A., Licoccia S., Paollesse R.** Iron corrolates: Unambiguous chloroiron(III) (corrolate)²⁻. π -cation radicals. *J. Inorg. Biochem.* 2006. V. 100. P. 810–837.
22. **Aviv I., Gross Z.** Corrole-based applications. *Chem. Commun.* 2007. P. 1987–1999.
23. **Paollesse R.** The little big porphyrinoid. *Synlett.* 2008. N.15. P. 2215–2230.
24. **Aviv-Harel I., Gross Z.** Aura of corroles. *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. N 34. P. 8382 – 8394.
25. **Aviv-Harel I., Gross Z.** Coordination chemistry of corroles with focus on main group elements. *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. P. 717 – 736.
26. **Каримов Д. Р.** Синтез, спектральные характеристики и реакционная способность корролов с различным типом функционального замещения: дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ. 2011. 180 с.
27. **Palmer J.H.** Transition metal corrole. Molecular electronic structure of transition metal complexes. / Ed. by D.M.P. Mingos, P. Day, J.P. Dahl. Springer: Berlin. 2012. V. 142. P. 49-90.
28. **Liu H.-Y., Mahmood M. H. R., Qiu Sh.-X., Chang Ch. K.** Recent developments in manganese corrole chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. P. 1306–1333.



29. **Barata J.F.B., Santos C.I.M., Graca M., Neves P.M.S., Faustino M.A.F., Cavaleiro J.A.S.** Functionalization of corroles. *Topics in heterocyclic chemistry*. Springer-Verlag: Berlin. 2013. V. 33. P. 79-141.
30. **Thomas K.E., Alemayehu A.B., Conradie J., Beavers Ch.M., Ghosh A.** The structural chemistry of metallo-corroles: combined X-ray crystallography and quantum chemistry studies afford unique insights. *Acc. Chem. Res.* 2012. V. 45. N. 8. P. 1203–1214.
31. **Mack J., Kobayashi N., Shen Z.** The effect of structural modifications on the properties of porphyrinoids. *Handbook of porphyrin science*. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. World Scient. Publ.: Singapore. 2013. V. 23. Ch. 109. P. 281-371.
32. **Ву Тхи Тхао** Металлопорфириноиды: устойчивость в растворе и твердой фазе, особенности электрокатализа и тонкопленочные материалы на их основе: дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ. 2016. 206 с.
33. **Barata J.F.B., Graca M., Neves P.M.S., Faustino M.A.F., Tome A.C., Cavaleiro J.A.S.** Strategies for corrole functionalization. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. N 4. P. 3192–3253.
34. **Stepień M., Latos-Grazyński L.** Aromaticity and tautomerism in porphyrins and porphyrinoids. In: *Topics in Heterocyc. Chem.* 2008. V. 19. P. 83-153.
35. **Johnson A.W., Kay I.T.** Corroles. Part I. Synthesis. *J. Chem. Soc.* 1965. P. 1620–1629.
36. **Paollesse R., Licoccia S., Fanciullo M., Morgante E., Boschi T.** Synthesis and characterization of cobalt(III) complexes of meso-phenyl-substituted corroles. *Inorg. Chim. Acta.* 1993. V. 203. P. 107–114.
37. **Paollesse R., Licoccia S., Bandoli G., Dolmella A., Boschi T.** First direct synthesis of a corrole ring from a monopyrrolic precursor. Crystal and molecular structure of (triphenylphosphine)(5,10,15-triphenyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylcorrolato)cobalt(III)-dichloromethane. *Inorg. Chem.* 1994. V. 33. N. 6. P. 1171–1176.
38. **Gross Z., Galili N., Saltsman I.** The first direct synthesis of corroles from pyrrole. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V.38. N. 10. P.1427–1429.
39. **Paollesse R., Jaquinod L., Nurco D.J., Mini S., Sagone F., Boschi T., Smith K.M.** 5,10,15-Triphenylcorrole: a product from a modified Rothemund reaction. *Chem. Commun.* 1999. N. 14. P.1307–1308.
40. **Бутин К. П., Белоглазкина Е.К., Зык Н.В.** Металлокомплексы с неинноцентными лигандами. *Успехи химии.* 2005. Т. 74. В. 6. С. 585-609.
41. **Mashiko T., Dolphin D.** Porphyrins, hydroporphyrins, azaporphyrins, phthalocyanines, corroles, corrins and related macrocycles. *Comprehensive coordination chemistry*. Ed. by G. Wilkinson, R.D. Guillard, J.A. McCleverty. Pergamon Press: Oxford. 1984. V. 2. P. 813–898.
42. **McGown A.J., Badiel Y.M., Leeladee P., Prokop K.A., DeBeer S., Goldberg D.P.** Synthesis and reactivity of high-valent transition metal corroles and corrolazines. *Handbook of porphyrin science*. 2011. V. 14. N. 66. P. 525–599.
43. **Steene E., Wondimagegn T., Ghosh A.** Electrochemical and electronic absorption spectroscopic studies of substituent effects in iron(IV) and manganese(IV) corroles. Do the compounds feature high-valent metal centers or noninnocent corrole ligands? Implications for peroxidase compound I and II intermediates. *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 11406–11413.
44. **Golubkov G., Bendix J., Gray H.B., Mahammed A., Goldberg I., DiBilio A.J., Gross Z.** High-valent manganese corroles and the first perhalogenated metallo-corrole catalyst. *Angew. Chem.* 2001. V. 113. N. 11. P. 2190–2192.
45. **Ou Zh., Erben C., Autret M., Will S., Rosen D., Lex J., Vogel E., Kadish K.M.** Manganese(III) and manganese(IV) corroles: synthesis, spectroscopic, electrochemical and X-ray structural characterization. *J. Porph. Phthaloc.* 2005. V. 9. P. 398–412.
46. **Broring M., Hell Ch., Brandt C.D.** Iodomanganesecorrole – a stable MnIV–I species. *Chem. Commun.* 2007. V. 18. P. 1861–1862.
47. **Vogel E., Will S., Schulze Tilling A., Neumann L., Lex J., Bill E., Trautwein A.X., Wieghardt K.** Metallo-corroles with formally tetravalent iron. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994. V. 33. N. 7. P. 731–735.
48. **Cai Sh., Walker F.A., Licoccia S.** NMR and EPR investigations of iron corrolates: iron(III) corrolate π cation radicals or iron(IV) corrolates? *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. N. 16. P. 3466–3478.



49. **Simkhovich L., Goldberg I., Gross Z.** Iron(III) and iron(IV) corroles: synthesis, spectroscopy, structures, and no indications for corrole radicals. *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. N. 21. P. 5433–5439.
50. **Simkhovich L., Gross Z.** Halogeno-coordinated iron corroles. / *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. N. 20. P. 6136–6138.
51. **Walker F.A., Licocchia S., Paolesse R.** Iron corrolates: unambiguous chloroiron(III) (corrolate)²⁻ π-cation radicals. *J. Inorg. Biochem.* 2006. V. 100. P. 810–837.
52. **Ye Shengfa, Tuttle T., Bill E., Simkhovich L., Gross Z., Thiel W., Neese F.** The electronic structure of iron corroles: a combined experimental and quantum chemical study. *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. N. 34. P. 10839–10851.
53. **Will S., Lex J., Vogel E., Adamian V.A., Van Caemelbecke E., Kadish K.M.** Synthesis, characterization and electrochemistry of σ-bonded cobalt corroles in high oxidation state. *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. N. 19. P. 5577–5583.
54. **Kadish K.M., Shao J., Ou Zh., Gros C.P., Bolze F., Barbe J.-M., Guillard R.** Alkyl- and aryl-substituted corroles. 4. Solvent effects on the electrochemical and spectral properties of cobalt corroles. *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. N. 13. P. 4062–4070.
55. **Maiti N., Lee J., Kwon S.J., Kwak J., Do Y., Churchill D.G.** Synthetic, crystallographic and electrochemical studies of thienyl-substituted corrole complexes of copper and cobalt. *Polyhedron.* 2006. V. 25. P. 1519–1530.
56. **Huanga Sh., Fanga Yu., Lüa A., Lua G., Ou Zh., Kadish K.M.** Synthesis, characterization and solvent/structural effects on spectral and redox properties of cobalt triphenylcorroles in nonaqueous media. *J. Porph. Phthaloc.* 2012. V. 16. P. 958–967.
57. **Ghosh A., Wondimagegn T., Parusel A.B.J.** Electronic structure of gallium, copper and nickel complexes of corrole. High-valent transition metal centers versus noninnocent ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. N. 21. P. 5100–5104.
58. **Wasbotten I. H., Wondimagegn T., Ghosh A.** Electronic absorption, resonance Raman and electrochemical studies of planar and saddled copper(III) *meso*-triarylcorroles. Highly substituent-sensitive Soret bands as a distinctive feature of high-valent transition metal corroles. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. N. 27. P. 8104–8116.
59. **Brückner C., Brinas R.P., Krause-Bauer J.A.** X-ray structure and variable temperature NMR spectra of [*meso*-triarylcorrolato]copper(III). *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. P. 4495–4497.
60. **Pierloot K., Zhao H., Vancoillie S.** Copper corroles: the question of noninnocence. *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. N. 22. P. 10316–10329.
61. **Alemayehu A., Conradie J., Ghosh A.** A First TDDFT study of metallocorrole electronic spectra: copper *meso*-triarylcorroles exhibit hyper spectra. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. P. 1857–1864.
62. **Lu G., Lin W., Fang Y., Zhu W., Ji X., Ou Zh.** Synthesis and electrochemical properties of *meso*-phenyl substituted copper corroles. Solvent effect on copper oxidation state. *J. Porph. Phthaloc.* 2011. V. 15. P. 1265–1274.
63. **Stefanelli M., Shen J., Zhu W., Mastroianni M., Mandoj F., Nardis S., Ou Zh., Kadish K.M., Fronczek F.R., Smith K.M., Paolesse R.** Demetalation of silver(III) corrolates. *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 6879–6887.
64. **Sinha W., Sommer M.G., Deibel N., Ehret F., Sarkar B., Kar S.** Silver corrole complexes: unusual oxidation states and near-IR-absorbing dyes. *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 15920–15932.
65. **Thomas K. E., Alemayehu A.B., Conradie J., Beavers Ch., Ghosh A.** Synthesis and molecular structure of gold triarylcorroles. *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 12844–12851.
66. **Alemayehu A.B., Hansen L.K., Ghosh A.** Non-planar, noninnocent and chiral: a strongly saddled metallocorrole. *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. N. 17. P. 7608–7610.
67. **Ding T., Harvey J.D., Ziegler Ch. J.** N-H tautomerization in triaryl corroles. *J. Porph. Phthaloc.* 2005. V. 9. P. 22–27.
68. **Ivanova Yu.B., Savva V.A., Mamardashvili N.Z., Starukhin A.S., Ngo T.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.** Corrole NH Tautomers spectral features and individual protonation. *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. P. 10683–10694.
69. **Kruk M., Ngo Th. H., Verstappen P., Starukhin A., Hofkens J., Dehaen W., Maes W.** Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers. *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. P. 10695–10703.



70. **Kruk M., Ngo Th. H., Savva V., Starukhin A., Dehaen W., Maes W.** Solvent-dependent deprotonation of meso-pyrimidinylcorroles: absorption and fluorescence studies. / *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. P. 10704–10711.
71. **Beenken W., Presselt M., Ngo Th.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.** Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers. / *J. Phys. Chem. A*. 2014. V.118. P. 862–871.
72. **Thomas K.E., Conradie J., Hansen L.K., Ghosh A.** Corroles cannot ruffle. *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 3247–3251.
73. **Senge M.O.** Highly substituted porphyrins. In: *The porphyrin handbook*. Ed. by Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. Acad. Press: New York. 2000. V. 1. P. 239–347.
74. **Zhang X.-F., Huang J., Zhao H., Zheng X., Junzhong Z.** Photophysical properties of nonperipherally and peripherally substituted triazatetrabenzocorrole phosphorous dihydroxy and singlet oxygen generation. *J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry*. 2010. V. 215. P. 96–102.
75. **Zhang X.-F., Rong Y.** Silicon tetrabenzotriaza corrole and silicon phthalocyanine: synthesis, photophysics and singlet oxygen generation. *J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry*. 2011. V. 222. P. 141–145.
76. **Pomarico G., Xiao X., Nardis S., Paolesse R., Fronczek F.R., Smith K.M., Fang Yu., Ou Zh., Kadish K.M.** Synthesis and characterization of free-base, copper and nickel *isocorroles*. *Inorg Chem.* 2010. V. 49. N. 12. P. 5766–5774.
77. **Nardis S., Pomarico G., Fronczek F.R., Vicente M.G.H., Paolesse R.** One-step synthesis of *isocorroles*. *Tetrahedron Letters*. 2007. V. 48. P. 8643–8646.
78. **Hill J.P., Ishihara Sh., Ariga K.** Structures and properties of non-planar tetrapyrroles. *Handbook of porphyrin science*. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard. World Scient. Publ.: Singapore. 2013. V. 18. N. 81. P. 123–167.
79. **Fujino K., Hirata Y., Kawabe Y., Morimoto T., Srinivasan A., Toganoh M., Miseki Y., Kudo A., Furuta H.** Confusion and neo-confusion: corrole isomers with an NNNC core. *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 6987–6991.
80. **Narayanan S.J., Sridevi B., Chandrashekar T.K.** Core-modified smaragdyrins: first examples of stable *meso*-substituted expanded corrole. *Org. Lett.* 1999. V. 1. N. 4. P. 587–590.
81. **Misra R., Kumara R., PrabhuRaja V., Chandrashekar T.K.** Modified push–pull expanded corroles: Syntheses, structure and nonlinear optical properties. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2005. V. 175. P. 108–117.
82. **Mandoj F., Nardis S., Pomarico G., Paolesse R.** Demetalation of corrole complexes: an old dream turning into reality. *J. Porph. Phthal.* 2008. V. 12. P. 19 – 26.
83. **Dolphin D., Johnson A.W., Leng J., van den Broek P.** The base-catalysed cyclisations of 1,19-dideoxybiladienes-*a,c*. *J. Chem. Soc. C*. 1966. P. 880–884.
84. **Engel J., Gossauer A., Johnson A.W.** Synthesis of tetrahydrocorrins, corroles and corrologens related to 12-decarboxyuroporphyrin III and uroporphyrin III. *J. Chem. Soc., Perkin 1*. 1978. P. 871–875.
85. **Harris R.L.N., Johnson A.W., Kay I.T.** A stepwise synthesis of unsymmetrical porphyrins. *J. Chem. Soc. C*. 1966. P. 22–29.
86. **Pandey R.K., Zhou H., Gerzevske K., Smith K.M.** Stepwise synthesis of 1,19-dibromo-*a,c*-biladienes and their conversion into biliverdins, corroles and azaporphyrins. *Chem. Commun.* 1992. N. 2. P. 183–185.
87. **Pandey R.K., Gerzevske K.R., Zhou H., Smith K.M.** New synthesis of biliverdins, corroles and azaporphyrins from 1,19-dibromo-*a,c*-biladiene salts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. N. 8. 1994. P. 971–977.
88. **Neya S., Ohyama O., Funasaki N.** An improved synthesis of corrole. *Tetrahedron Lett.* 1997. V. 38. N. 23. P. 4113–4116.
89. **Conlon M., Johnson A.W., Overend W.R., Rajapaksa D., Elson C.M.** Structure and reactions of cobalt corroles. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1973. P. 2281 – 2288.
90. **Vogel E., Broring M., Fink J., Rosen D., Schmickler H., Lex J., Chan K.W.K., Wu Y.D., Plattner D.A., Nendel M., Houk K.N.** From porphyrin isomers to octapyrrolic “figure eight” macrocycles. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. N. 22. P. 2511–2514.



91. **Broadhurst M.J., Grigg R., Johnson A.W.** Sulphur extrusion reactions applied to the synthesis of corroles and related systems. *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1.* 1972. P.1124 – 1135.
92. **Vicente M.G.H., Smith K.M.** Synthesis and functionalizations of porphyrin macrocycles. *Curr. Org. Synth.* 2014. V. 11. N. 1. P. 3 – 28.
93. **Paollesse R., Nardis S., Sagone F., Khoury R.G.** Synthesis and functionalization of *meso*-aryl-substituted corroles. *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. N. 2. P.550 – 556.
94. **Ka J.-W., Cho W.S., Lee C.-H.** Expedient synthesis of corroles by oxidant-mediated, direct α - α' coupling of tetrapyrromethanes. *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. N. 42. P. 8121–8125.
95. **Gryko D.T., Koszarna B.** Refined methods for the synthesis of *meso*-substituted A₃- and *trans*-A₂B-corroles. *Org. Biomol. Chem.* 2003. V. 1. P. 350–357.
96. **Koszarna B., Gryko D.T.** Efficient synthesis of *meso*-substituted corroles in a H₂O – MeOH mixture. *J. Org. Chem.* 2006. V.71. N. 10. P. 3707–3717.
97. **Gryko D.T., Jadach K.** A simple and versatile one-pot synthesis of *meso*-substituted *trans*-A₂B-corroles. *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. N. 12. P.4267–4275.
98. **Guilard R., Gryko D.T., Canard G., Barbe J.M., Koszarna B., Brandes S., Tasior M.** Synthesis of corroles bearing up to three different *meso* substituents. *Org. Lett.* 2002. V. 4. N. 25. P. 4491–4494.
99. **Egorova O.A., Tsay O.G., Khatua S., Huh J.O., Churchill D.G.** A chiral *meso*-ABC-corrolatochromium complex. *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. N. 11. P. 4634 – 4636.
100. **Gryko D.T., Tasior M., Koszarna B.** Parallel synthesis of *meso*-substituted corroles and *meso*-substituted [22]pentaphyrins(1.1.1.0.0) from diacyldipyrromethanes. *J. Porph. Phthaloc.* 2003. V. 7. P. 239-248.
101. **Decreau R.A., Collman J.P.** Corrole synthesis by dipyrromethane-dicarbinol and 2,2'-bipyrrole condensation. *Tetrahedron Lett.* 2003. V. 44. P. 3323-3327.
102. **Hori T., Osuka A.** Nucleophilic substitution reactions of *meso*-5,10,15-tris(pentafluorophenyl)-corrole; synthesis of ABC-type corroles and corrole-based organogels. *Eur. J. Org. Chem.* 2010. P. 2379–2386.
103. **Naito W., Yasuda N., Morimoto T., Shigeta Y., Takaya H., Hisaki I., Maeda H.** Doubly N-methylated porphyrinoids. *Org. Lett.* 2016. V. 18. P. 3006-3009.
104. **Broadhurst M.J., Grigg R., Shelton G., Johnson A.W.** Protonation, alkylation and acetylation of corroles and 21,24-dioxacorroles. *J.C.S. Perkin I.* 1972. P. 143-151.
105. **Paollesse R., Jaquinod L., Senge M.O., Smith K.M.** Functionalization of corroles: formylcorroles. *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. N. 18. P. 6193-6198.
106. **Saltsman I., Mahammed A., Goldberg I., Tkachenko E., Botoshansky M., Gross Z.** Selective substitution of corroles: nitration, hydroformylation and chlorosulfonation. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. N. 25. P. 7411-7420.
107. **Paollesse R., Nardis S., Venanzi M., Mastroianni M., Russo M., Fronczek F.R., Vicente M.G.H.** Vilsmeier formylation of 5,10,15-triphenylcorrole: expected and unusual products. *Chem. Eur. J.* 2003. V.9. P. 1192-1197.
108. **Saltsman I., Goldberg I., Gross Z.** One step conversions of a simple corrole into chiral and amphiphilic derivatives. *Tetrahedron Lett.* 2003. V. 44. P. 5669-5673.
109. **Sudhakar K., Velkannan V., Girbabu L.** Synthesis, electrochemical and photophysical properties of β -carboxytriarylcorroles. *Tetrahedron Lett.* 2012. V. 53. P. 991-993.
110. **Tortora L., Nardis S., Fronczek F.R., Smith K.M., Paollesse R.** Functionalization of the corrole ring: the role of isocorrole intermediates. *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 4243-4245.
111. **Stefanelli M., Pomarico G., Tortora L., Nardis S., Fronczek F.R., McCandless G.T., Smith K.M., Manowong M., Fang Y., Chen P.** β -Nitro-5,10,15-tritolylcorroles. *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 6928-6942.
112. **Stefanelli M., Nardis S., Fronczek F.R., Smith K.M., Paollesse R.** Copper β -trinitrocorrolates. *J. Porph. Phthaloc.* 2013. V. 17. P. 1–7.
113. **Pomarico G., Fronczek F.R., Nardis S., Smith K.M., Paollesse R.** Synthetic protocols for the nitration of corroles. *J. Porph. Phthaloc.* 2011. V. 15. P. 1085-1092.



114. Nardis S., Stefanelli M., Mohite P., Pomarico G., Tortora L., Manowong M., Chen P., Kadish K.M., Fronczek F.R., McCandless G.T. β -Nitro-derivatives of iron corrolates. *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 3910-3920.
115. Mastroianni M., Zhu W., Stefanelli M., Nardis S., Fronczek F.R., Smith K.M., Ou Z., Kadish K.M., Paolesse R. β -Nitro-derivatives of germanium(IV) corrolates. *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 11680-11687.
116. Pomarico G., Tortora L., Fronczek F.R., Smith K.M., Paolesse R. Synthetic protocols for the nitration of corroles. Selective nitration and bromination of surprisingly ruffled phosphorus corroles. *J. Inorg. Biochem.* 2016. V. 158. P. 15-23.
117. Gross Z., Mohammed A. A Selective sulfonation and deuteration of free-base corroles. *J. Porph. Phthaloc.* 2002. V. 6. P. 553-555.
118. Naitana M.L., Nardis S., Lentini S., Cicero D.O., Paolesse R. / Widening of scope of the corrole sulfonation. *J. Porph. Phthaloc.* 2015. V. 19. P. 735-744.
119. Vestfrid J., Kothari R., Kostenko A., Goldberg I., Tumanskii B., Gross Z. Intriguing physical and chemical properties of phosphorus corroles. *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 6061-6067.
120. Palmer J.H., Day M.W., Wilson A.D., Henling L.M., Gross Z., Gray H.B. Iridium corroles. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 7786-7787.
121. Mahammed A., Tumanskii B., Gross Z. Effect of bromination on the electrochemistry, frontier orbitals, and spectroscopy of metallocorroles. *J. Porph. Phthaloc.* 2011. V. 15. P. 1275-1286.
122. Березин Д.Б., Шухто О.В., Тхао Ву Тхи, Каримов Д.Р., Березин Б.Д. Кинетическая устойчивость комплексов корролов с марганцем, медью и цинком в средах на основе уксусной и серной кислот. *Журн. неорганич. химии.* 2014. Т. 59. № 12. С. 1769-1776.
123. Gao D., Canard G., Giorgi M., Balaban T.S. Synthesis and characterization of copper undecaarylcorroles and the first undecaarylcorrole free base. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. P. 5915-5920.
124. Nardis S., Pomarico G., Stefanelli M., Lentini S., Cicero D.O., Fronczek F.R., Smith K.M., Paolesse R. The scope of the β -halogenation of triarylcorroles. *J. Porph. Phthaloc.* 2016. V. 20. P. 465-474.
125. Stefanelli M., Naitana M.L., Chiarini M., Nardis S., Ricci A., Fronczek F.R., Lo Sterzo C., Smith K.M., Paolesse R. Efficient synthesis of β -alkynylcorroles. *Eur. J. Org. Chem.* 2015. V. 2015. N 31. P. 6811-6816.
126. Vestfrid J., Botoshansky M., Palmer J.H., Durrell A.C., Gray H.B., Gross Z. Iodinated aluminium(III) corroles with long-lived triplet excited states. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 12899-12901.
127. Vestfrid J., Goldberg I., Gross Z. Tuning the photophysical and redox properties of metallocorroles by iodination. *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 10536-10542.
128. Mahammed A., Botoshansky M., Gross Z. Chlorinated corroles. *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 10938 - 10940.
129. Ngo T.H., Puntoriero F., Nastasi F., Robeyns K., Van Meervelt N., Campagna S., Dehaen W., Maes W. Synthetic, structural and photophysical exploration of meso-pyrimidinylsubstituted AB₂-corroles. *Chem.-Eur. J.* 2010. V. 16. P. 5691-5705.
130. Ngo T.H., Rossom W.V., Dehaen W., Maes W. Reductive demetallation of Cu-corroles – a new protective strategy towards functional free-base corroles. *Org. Biomol. Chem.* 2009. V. 7. P. 439-443.
131. Ooi S., Yoneda T., Tanaka T., Osuka A. meso-Free-base corroles: synthesis, structures, properties and chemical reactivities. *Chem.-Eur. J.* 2015. V. 21. P. 7772-7779.
132. Steene E., Dey A., Ghosh A. β -Octafluorocorroles. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V.125. P.16300-16309.
133. Schmidlehner M., Faschinger F., Reith L.M., Ertl M., Schoefberger W. Water-soluble metalated and non-metalated A₂B- and A₃-corrole/aminoacid conjugates: syntheses, characterization and properties. *Appl. Organometal. Chem.* 2013. V. 27. N. 7. P. 395-405.
134. Stefanelli M., Mandoj F., Mastroianni M., Nardis S., Mohite P., Fronczek F.R., Smith K.M., Kadish K.M., Xiao X., Ou Z., Chen P., Paolesse R. Amination reaction on copper and germanium β -nitrocorrolates. *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 8281-8292.
135. Stefanelli M., Mandoj F., Nardis S., Fronczek F.R., McCandless G.T., Smith K.M., Paolesse R. Corrole and nucleophilic aromatic substitution are not incompatible: a novel route to 2,3-difunctionalized copper corrolates. *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 13. P. 6611-6618.



136. **Scrivanti A., Beghetto V., Matteoli U., Antonaroli S., Marini A., Mandoj F., Paolesse R., Crociani B.** Iminophosphine-palladium(0) complexes as highly active catalysts in the Suzuki reaction. Synthesis of undecaaryl substituted corroles. *Tetrahedron Lett.* 2004. V. 45. N. 30. P. 5861–5864.
137. **Berg S., Thomas K.E., Beavers C.M., Ghosh A.** A undecaphenylcorroles. *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 9911–9916.
138. **Gao D., Andeme Edzang J., Diallo A.K., Dutrong T., Balaban T.S., Videlot-Ackermann, Terazzi E., Canard G.** Light absorption and hole-transport properties of copper corroles: from aggregates to a liquid crystal mesophase. *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 7140–7146.
139. **Gao D., Canard G., Giorgi M., Vanloot P., Balaban T.S.** Electronic and steric effects of the peripheral substitution in deca- and undecaaryl metallocorroles. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. N. 2. V. 2014. – P. 279–287.
140. **Березин Д.Б., Крестьянинов М.А.** Строение Н-ассоциатов порфиринов, инвертированных порфириноидов и корролов с N,N-диметилформамидом. *Журн. структурн. химии.* 2014. Т. 55. № 5. С. 868–876.
141. **Ding T., Aleman E.A., Modarelli D.A., Ziegler C.J.** Photophysical properties of a series of free-base corroles. *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 7411–7417.
142. **Ou Z., Sun H., Zhu W., Da Z., Kadish K.M.** Solvent and acidity effects on the UV-visible spectra and protonation-deprotonation of free-base octaethylcorrole. *J. Porph. Phthaloc.* 2008. V. 12. P. 1–10.
143. **Shen J., Shao J., Ou Z., E W., Koszarna B., Gryko D.T., Kadish K.M.** Electrochemistry and spectroelectrochemistry of *meso*-substituted free-base corroles in nonaqueous media: reactions of $(\text{Cor})\text{H}_3$, $[(\text{Cor})\text{H}_4]^+$ and $[(\text{Cor})\text{H}_2]^-$. *Inorg. Chem.* 2006. V.45. N.5. P. 2251–2265.
144. **Ventura B., Degli Esposti A., Koszarna B., Gryko D.T., Flamigni L.** Photophysical characterization of free-base corroles, promising chromophores for light energy conversion and singlet oxygen generation. *New J. Chem.* 2005. V. 29. P. 1559–1566.
145. **Stillman M. J.** Theoretical aspects of the optical spectroscopy of porphyrinoids. *Handbook of porphyrin science.* Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. World Scient. Publ.: Singapore. 2013. V. 27. N. 134. P. 255–301.
146. **Каримов Д.Р., Баранников В.П., Мальцева О.В., Кумеев Р.С., Березин Д.Б.** Незавершенные кислотно-основные взаимодействия корролов с электронодонорными растворителями. *Известия ВУЗов. Химия и химич. технол.* 2011. №4. С. 26–33.
147. **Berezin D.B., Karimov D.R.** Porphyrins and porphyrin analogs interactions to coordinating organic solvents. *Macroheterocycles.* 2009. N. 2. P. 42–51.
148. **Ou Z., Shen J., Shao J., E W., Galezowski M., Gryko D.T., Kadish K.M.** Protonated free-base corroles: acidity, electrochemistry and spectroelectrochemistry of $[(\text{Cor})\text{H}_4]^+$, $[(\text{Cor})\text{H}_5]^{2+}$ and $[(\text{Cor})\text{H}_6]^{3+}$. *Inorg. Chem.* 2007. V.46. N.7. P. 2775–2786.
149. **Лихонина А.Е., Крестьянинов М.А., Моршнева Ф.К., Критский Е.Л., Кудаярова Т.В., Березин Д.Б.** Взаимодействие *мезо*-фенилзамещенных порфириноидов с карбоновыми кислотами и термический анализ их катионных солей. *Журн. физич. химии.* 2020. Т. 94. № 1. С. 110–118.
150. **Березин Д.Б., Лихонина А.Е., Шухто О.В., Каримов Д.Р., Серов И.Н., Крестьянинов М.А.** Спектральное и квантово-химическое исследование основности фенилзамещенных порфириноидов. *Журнал общей химии.* 2020. Т. 90. В. 6. С. 877–887.
151. **Ghosh A., Wasbotten I.H., Conradie J.** Electronic absorption and resonance Raman signatures of hyperporphyrins and nonplanar porphyrins. *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. N. 15. P. 3613–3623.
152. **Березин Д.Б.** Электронные и стерические эффекты в координационной химии. *Координац. химия.* 1993. Т. 19. Вып. 5. С. 358–367.
153. **Edwards N.Y., Eikey R.A., Loring M.I., Abu-Omar M.M.** High-valent imido complexes of manganese and chromium corroles. *Inorg. Chem.* 2005. V.44. N.10. P. 3700–3708.
154. **Stefanelli M., Nardis S., Tortora L., Fronczek F.R., Smith K.M., Licoccia S., Paolesse R.** Nitration of iron corrolates: further evidence for non-innocence of the corrole ligand. *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 4255–4257.
155. **Licoccia S., Paolesse R.** Metal complexes of corrole and other corrinoids. *Struct. Bonding. Metal complexes with tetrapyrrole ligands III.* 1995. V. 84. P. 71.



156. **Gross Z., Simkhovich L., Galili N.** First catalysis by corrole metal complexes: epoxidation, hydroxylation and cyclopropanation. *Chem. Commun.* 1999. P. 599–600.
157. **Gross Z., Golubkov G., Simkhovich L.** Epoxidation catalysis by a manganese corrole and isolation of an oxomanganese(V) corrole. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 4045–4047.
158. **Liu H.-Y., Lai T.-S., Yeung L.-L., Chang C.K.** First synthesis of perfluorinated corrole and its Mn=O complex. *Org. Lett.* 2003. V. 5. P. 617–620.
159. **Zhang R., Harischandra D.N., Newcomb M.** Laser flash photolysis generation and kinetic studies of corrole-manganese(V)-oxo intermediates. *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11. P. 5713–5720.
160. **Luobeznova I., Raizman M., Goldberg I., Gross Z.** Synthesis and full characterization of molybdenum and antimony corroles and utilization of the latter complexes as very efficient catalysts for highly selective aerobic oxygenation reactions. *Inorg. Chem.* 2006. V.45. P. 386–394.
161. **Wagnert L., Berg A., Stavitski E., Berthold T., Kothe G., Goldberg I., Mahammed A., Simkhovich L., Gross Z., Levanon H.** Exploring the photoexcited triplet states of aluminum and tin corroles by time-resolved Q-band EPR. *Appl. Magn. Reson.* 2006. V. 30. P. 591–604.
162. **Collman J.P., Zeng L., Decreau R.A.** Multiple active oxidants in competitive epoxidations catalyzed by porphyrins and corroles. *Chem. Commun.* 2003. P. 2974–2975.
163. **Wang S.H., Mandimutsira B.S., Todd R., Ramdhanie B., Fox J.P., Goldberg D.P.** Catalytic sulfoxidation and epoxidation with a Mn(III) triazacorrole: evidence for a “third oxidant” in high-valent porphyrinoid oxidations. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 18–19.
164. **Bose S., Pariyar A., Biswas A.N., Das P., Bandyopadhyay P.** Manganese(III) corrole catalyzed selective oxidation of alcohols to carbonyl compounds by *tert*-butyl peroxide under mild condition. *Catal. Commun.* 2011. V. 12. P. 446–449.
165. **Meier-Callahan A.E., Di Bilio A.J., Simkhovich L., Mahammed A., Goldberg I., Gray H.B., Gross Z.** Chromium corroles in four oxidation states. *Inorg. Chem.* 2001. V.40. P. 6788–6793.
166. **Mahammed A., Gray H.B., Meier-Callahan A.E., Gross Z.** Aerobic oxidations catalysed by chromium corroles. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 1162–1163.
167. **Collman J.P., Kaplum M., Decreau R.A.** Metal corroles as electrocatalysts for oxygen reduction. *Dalton Trans.* 2006. P. 554–559.
168. **Mahammed A., Gross Z.** Albumin-conjugated corrole metal complexes: extremely simple yet very efficient biomimetic oxidation systems. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 2883–2887.
169. **Mahammed A., Gross Z.** Highly efficient catalase activity of metallo-corroles. *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 7040–7042.
170. **Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б.** Электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-трифенилкоррола и его комплексов с Mn (III), Co(III), Cu (III) и Zn (II). *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 9. С. 992–997.
171. **Березина Н.М., Каримов Д.Р., Базанов М.И., Березин Д.Б.** Влияние функционального замещения на электрохимические характеристики и электрокаталитическую активность мезо-трифенилкоррола и его комплексов с Cu(III) и Mn(III). *Известия ВУЗов. Химия и химич. технол.* 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 37–41.
172. **Березина Н.М., Тхао Ву Тхи, Каримов Д.Р., Кумеев Р.С., Кустов А.В., Базанов М.И., Березин Д.Б.** Синтез и свойства продуктов β -бромирования металлокомплексов мезо-трифенилкоррола. *Журн. общей химии.* 2014. Т. 84. № 4. С. 661–669.
173. **Березина Н.М., Тхао Ву Тхи, Березин Д.Б., Базанов М.И.** Синтез и редокс-характеристики комплексов железа с трифенилзамещенными корролами в присутствии аргона и кислорода. *Журн. неорганич. химии.* 2017. Т. 62. № 12. С. 1614–1619.
174. **Simkhovich L., Mahammed A., Goldberg I., Gross Z.** Synthesis and characterization of germanium, tin, phosphorus, iron, and rhodium complexes of tris(pentafluorophenyl)corrole, and the utilization of the iron and rhodium corroles as cyclopropanation catalysts. *Chem. Eur. J.* 2001. V. 7. P. 1041–1055.



175. **Aviv I., Gross Z.** Iron corroles and porphyrins as very efficient and highly selective catalysts for the reactions of α -diazo esters with amines. *Synlett*. 2006. V. 6. P. 951–953.
176. **Aviv I., Gross Z.** Iron porphyrins catalyse the synthesis of non-protected amino acid esters from ammonia and diazoacetates. *Chem. Commun.* 2006. P. 4477–4479.
177. **Simkhovich L., Gross Z.** Iron(IV) corroles are potent catalysts for aziridination of olefins by chloramine-T. *Tetrahedron Lett.* 2001. V. 42. P. 8089–8092.
178. **Mairena M.A., Diaz-Requejo M.M., Belderrain T.R., Nicasio M.C., Trofimenko S., Perez P.J.** Copper-homoscorpionate complexes as very active catalysts for the olefin aziridination reaction. *Organometallics*. 2004. V. 23. P. 253–256.
179. **Jain S.L., Sain B.** Metallophthalocyanines as potent catalysts for aziridination of olefins. *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2003. V. 195. P. 283–287.
180. **Nakano K., Kobayashi K., Ohkawara T., Imoto H., Nozaki K.** Copolymerization of epoxides with carbon dioxide catalyzed by iron-corrole complexes: synthesis of a crystalline copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 8456–8459.
181. **Barbe J.-M., Canard G., Brandes S., Jerome F., Dubois G., Guillard R.** Metalloporroles as sensing components for gas sensors: remarkable affinity and selectivity of cobalt(III) corroles for CO vs. O₂ and N₂. *Dalton Trans.* 2004. P. 1208–1214.
182. **Barbe J.-M., Canard G., Brandes S., Guillard R.** Selective chemisorption of carbon monoxide by organic-inorganic hybrid materials incorporating cobalt(III) corroles as sensing components. *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. P. 2118–2129.
183. **Kim K., Kim I., Maiti N., Kwon S.J., Bucella D., Egorova O.A., Lee Y.S., Kwak J., Churchill D.G.** A study of nerve agent model organophosphonate binding with manganese-A₂B-corrole and -A₂B₂-porphyrin systems. *Polyhedron*. 2009. V. 28. P. 2418–2430.
184. **Mahammed A., Weaver J.J., Gray H.B., Abdelas M., Gross Z.** How acidic are corroles and why? *Tetrahedron Lett.* 2003. V. 44. P. 2077–2079.
185. **Li C.-Y., Zhang X.-B., Han Z.-X., Akermark B., Sun L., Shen G.-L., Yu R.-Q.** A wide pH range optical sensing system based on a sol-gel encapsulated amino-functionalized corrole. *Analyst*. 2006. V. 133. P. 388–393.
186. **Zhang X.-B., Han Z.-X., Fang Z.-H., Shen G.-L., Yu R.-Q.** 5,10,15-Tris(pentafluorophenyl)corrole as highly selective neutral carrier for a silver ion-sensitive electrode. *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 562. P. 210–215.
187. **He C.-L., Ren F.-L., Zhang X.-B., Han Z.-X.** A fluorescent chemical sensor for Hg(II) based on a corrole derivative in a PVC matrix. *Talanta*. 2006. V. 70. P. 364–369.
188. **Radecki J., Stenka I., Dolusic E., Dehaen W., Plavec J.** Potentiometric discrimination of neutral forms of nitrophenol isomers by liquid membrane electrodes incorporated with corroles. *Comb. Chem. High Throughput Screening*. 2004. V. 7. P. 375–381.
189. **Radecki J., Dehaen W.** Nitrogen-containing macrocycles as host molecules for the recognition of undissociated phenol derivatives: mechanism of potentiometric signal generation. *Comb. Chem. High Throughput Screening*. 2006. V. 9. P. 399–406.
190. **Radecki J., Stenka I., Dolusic E., Dehaen W.** Corroles as receptors in liquid membrane electrodes and their potentiometric response towards salicylic acid. *Electrochim. Acta*. 2006. V. 51. P. 2282–2288.
191. **Walker D., Chappel S., Mahammed A., Weaver J.J., Brunschwigg B.S., Winkler J.R., Gray H.B., Zaban A., Gross Z.** Corrole-sensitized TiO₂ solar cells. *J. Porph. Phthaloc.* 2006. V. 10. P. 1259–1262.
192. **Wiedau-Pazos M., Goto J.J., Rabizadeh S., Gralla E.B., Roe J.A., Lee M.K., Valentine J.S., Bredsen D.E.** Altered reactivity of superoxide dismutase in familial amyotrophic lateral sclerosis. *Science*. 1996. V. 271. P. 515–518.
193. **Yondim M.B.H., Mandel S., Amit T., Bar-Am O., Kupersmidt L., Gross Z., Mahammed A., Saltsman I., Okun Z.** Corroles for neuroprotection and neurorescue. US. Pat. 20110098262, 28.04.2011.



194. **Teo R.D., Hwang J.Y., Termini J., Gross Z., Gray H.B.** Fighting cancer with corroles. *Chem. Rev.* 2016. V. 117 (4). P. 2711-2729.
195. **Hwang J.Y., Lubow J., Chu D.** A mechanistic study of tumor-targeted corrole toxicity. *Mol. Pharm.* 2011. V. 8. P. 2233-2243.
196. **Agostinis P., Berg K., Cengel K.A.** Photodynamic therapy of cancer: an update. *Cancer J. Clin.* 2011. V. 61. P. 250-281.
197. **Lim P., Mahammed A., Okun Z., Saltsman I., Gross Z., Gray H.B., Termini J.** Differential cytostatic and cytotoxic action of metallocorroles against human cancer cells: potential platforms for anticancer drug development. *Chem. Res. Toxicol.* 2012. V. 25. P. 400-409.
198. **Vakrat-Haglili Y., Weiner L., Brumfeld V.** The microenvironment effect on the generation of reactive oxygen species by Pd-bacteriopheophorbide. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 6487-6497.
199. **Aviezer D., Cotton S., David M., Segev A., Khaselev N., Galili N., Gross Z., Yayon A.** Porphyrin analogues as novel antagonists of fibroblast growth factor and vascular endothelial growth factor receptor binding that inhibit endothelial cell proliferation, tumor progression, and metastasis. *Cancer Res.* 2000. V. 60. P. 2973-2980.
200. **Sims J. D., Hwang J.Y., Wagner Sh.** A corrole nanobiologic elicits tissue-activated MRI contrast enhancement and tumor-targeted toxicity. *J. Contr. Release.* 2015. V. 217. P. 92-101.
201. **Цыб А.Ф., Каплан М.А., Романко Ю.С., Попучиев В.В.** Клинические аспекты фотодинамической терапии. Изд-во научной литературы Н.Ф. Бочкаревой. Калуга. 2009. 204 с.
202. **Huang L., Dai T., Hamblin M.R.** Antimicrobial photodynamic inactivation and photodynamic therapy for infections. In: *Photodynamic therapy. Methods and Protocols.* Charles J. Gomer Ed. Humana Press. 2010. P. 155-175.
203. **Preuss A., Saltsman I., Mahammed A.** Photodynamic inactivation of mold fungi spores by newly developed charged corroles. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2014. V. 133. P. 39-46.
204. **Pohl J., Saltsman I., Mahammed A., Gross Z., Röder B.** Inhibition of green algae growth by corrole-based photosensitizers. *J. Appl. Microbiol.* 2014. V. 118. P. 305-312.
205. **Hwang J.Y., Wachsmann-Hogiu S., Ramanujan V.K.** Multimodal wide-field two-photon excitation imaging: characterization of the technique for *in vivo* applications. *Biomed. Opt. Express.* 2011. V. 2. N. 2. P. 356-364.

Поступила в редакцию 11.09.2020

Принята к опубликованию 15.10.2020