

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА С ИНИЦИАТОРАМИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М.Е. Глазкова, Т.А. Агеева, Ю.С. Родина, О.И. Койфман

Мария Евгеньевна Глазкова *

Центр коллективного пользования, кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: mega2010@mail.ru *

Татьяна Арсеньевна Агеева, Юлия Сергеевна Родина, Оскар Иосифович Койфман

Кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: tageeva@isuct.ru

В статье представлены результаты исследования взаимодействия порфиринов кобальта с инициаторами радикальной полимеризации – пероксидом бензоила и пероксидом лаурила – в растворе спектрофотометрическим методом. Из разрозненных литературных данных известно, что некоторые металлопорфирины могут взаимодействовать с пероксидом бензоила с образованием таутомеров порфиринов – изопорфиринов. Эти соединения обладают рядом специфических свойств, в том числе могут быть катализаторами различных процессов. Возможно, именно образование изопорфиринов является причиной высокой активности иницирующих систем «порфиринат кобальта – пероксид бензоила» при полимеризации виниловых мономеров. В качестве объектов настоящего исследования были выбраны тетрафенилпорфиринат кобальта(II), тетра-пара-метоксифенилпорфиринат кобальта(II), 5,15-бис(4'-трет-бутилфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра-п-бутилпорфиринат кобальта(II). Это позволило оценить влияние структуры порфиринового лиганда на процесс образования изопорфиринов кобальта. При взаимодействии тетрафенилпорфирината кобальта(II) и тетра-пара-метоксифенилпорфирината кобальта(II) с органическими пероксидами были зафиксированы изменения электронных спектров поглощения металлопорфиринов: деформация полосы Soret, уменьшение полосы поглощения в видимой области, а также появление интенсивных полос поглощения в ближней ИК-области. Эти изменения характерны для изопорфиринов металлов. Данные по взаимодействию порфиринов кобальта с пероксидом лаурила были получены впервые. Образование тетраарилпорфиринов кобальта возможно при различном соотношении концентраций реагентов: при недостатке пероксида, при эквимолярном соотношении, а также при значительном (100-кратном) избытке пероксида. При взаимодействии 5,15-бис(4'-трет-бутилфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра-п-бутилпорфирината кобальта(II) с пероксидами образование изопорфиринов не наблюдалось. В статье приводятся эффективные константы реакции образования соответствующих изопорфиринов кобальта при температуре 25 °С. Показано, что структура как порфиринов кобальта, так и органических пероксидов влияет на возможность и скорость образования изопорфиринов.

Ключевые слова: порфиринат кобальта, пероксид бензоила, пероксид лаурила, изопорфирин, электронная спектроскопия

SPECTRAL INVESTIGATIONS OF COBALT PORPHYRINATES INTERACTION WITH RADICAL POLYMERIZATION INITIATORS

M.E. Glazkova, T.A. Ageeva, Yu.S. Rodina, O.I. Koifman

Maria E. Glazkova *

Center for Collective Use, Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: mega2010@mail.ru*

Tatiana A. Ageeva, Yuliya S. Rodina, Oscar I. Koifman

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: tageeva@isuct.ru

The article presents the results of the kinetics study of the cobalt porphyrins interaction with radical polymerization initiators – benzoyl peroxide and lauryl peroxide – in solution by the spectrophotometric method. From disparate literature data, it is known that some metalloporphyrins can interact with benzoyl peroxide to form the tautomers of porphyrins – isoporphyrins. These compounds have a number of specific properties, for example, it can be catalysts of various processes. Perhaps the isoporphyrins formation is the reason for high activity of the initiating systems “cobalt porphyrin – benzoyl peroxide” in the polymerization of vinyl monomers. Cobalt(II) complexes of tetraphenylporphyrin, tetra-para-methoxyphenylporphyrin, 5,15-bis(4'-tert-butylphenyl)-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetra-p-butylporphyrin were selected as the objects of this study. The influence of the porphyrin ligand structure on the formation of cobalt isoporphyrins was estimated. The interaction of cobalt (II) tetraphenylporphyrin and cobalt (II) tetra-para-methoxyphenylporphyrin with peroxides showed changes in the electronic absorption spectra of metalloporphyrins: deformation of the Soret band, reduction of the absorption band in the visible region, and the appearance of absorption bands in the near IR region. These changes are characteristic for metalloisoporphyrins. Data on the interaction of cobalt porphyrins with lauryl peroxide were obtained for the first time. The formation of isoporphyrins is possible with the different ratio of concentrations of reagents: with a lack of peroxide, with equimolar ratio, and also with a significant (100-fold) excess of peroxide. When 5,15-bis (4'-tert-butylphenyl)-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetra-p-butylporphyrinate cobalt (II) reacted with peroxides, no isoporphyrinates were observed. The article presents the effective reaction rate constants of the cobalt isoporphyrinates formation at 25 °C. It is shown that the structure of both cobalt porphyrinates and organic peroxides affects the possibility and rate of isoporphyrins formation.

Key words: cobalt porphyrinate, benzoyl peroxide, lauryl peroxide, isoporphyrin, electronic absorption spectrum

Для цитирования:

Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Родина Ю.С., Койфман О.И. Спектральные исследования взаимодействия порфиринов кобальта с инициаторами радикальной полимеризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 91–96

For citation:

Glazkova M.E., Ageeva T.A., Rodina Yu.S., Koifman O.I. Spectral investigations of cobalt porphyrinates interaction with radical polymerization initiators. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 5. P. 91–96

ВВЕДЕНИЕ

В химии высокомолекулярных соединений порфирилаты кобальта, меди, цинка, хрома, марганца изначально проявили себя как эффективные катализаторы реакции передачи цепи на мономер (КПЦ) и обратимого ингибирования (КОИ) в реакциях радикальной полимеризации ди(мет)акрилатов, акрилатов, стирола, винилацетата, акрилонитрила [1, 2]. Это позволяло получать полимер с определенной молекулярной массой и молекулярно-

массовым распределением. Причем, выяснилось, что порфирилаты кобальта и их структурные аналоги проявляли активность в КПЦ при полимеризации метакрилатов на несколько порядков выше, чем другие соединения [2].

Более поздние исследования в этой области показали, что металлопорфирины, содержащие переходные металлы в координационном центре макрогетероцикла, способны образовывать иницирующие системы с органическими пероксидами, в

частности с пероксидом бензоила. Причем, такие системы обладают эффективным стереорегулирующим действием [3-5].

Однако, для разработки универсальных принципов по созданию эффективных иницирующих систем и для более глубокого понимания механизма полимеризации в контролируемом режиме в данный момент не хватает информации о взаимодействии металлокомплексов порфиринов с органическими пероксидами.

Исходя из выше изложенного, целью работы явилось исследование взаимодействия порфиринов кобальта с органическими пероксидами – пероксидом бензоила и лаурила – в растворе, а также – установление кинетических закономерностей образования изопорфиринов кобальта в растворе.

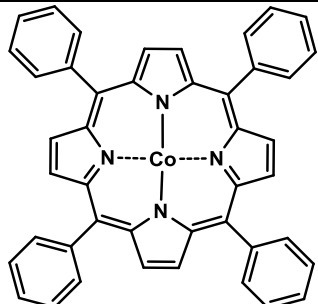
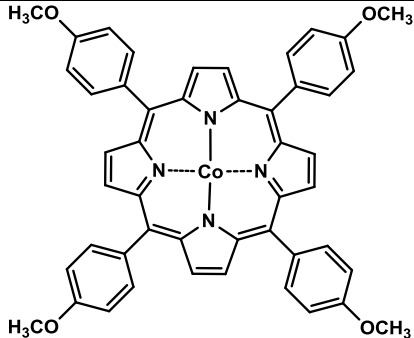
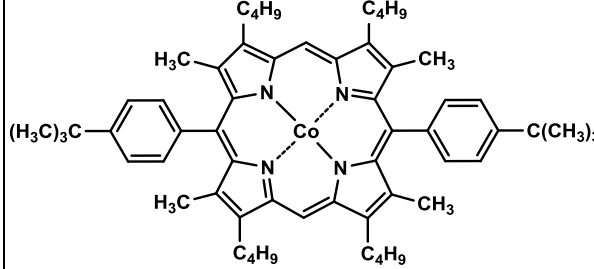
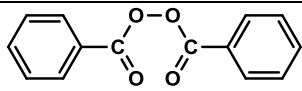
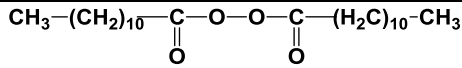
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны порфирилаты кобальта (CoP) различной структуры (табл. 1). Методика получения и очистки металлокомплексов описана ранее [6]. Пероксид лаурила и пероксид бензоила – наиболее широко применяемые инициаторы радикальной полимеризации – очищали по известной методике [7]. В качестве растворителя использовали хлороформ, его очистку осуществляли согласно стандартным методикам [8].

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре марки UV-3600 Plus фирмы Shimadzu в диапазоне от 300 нм до 1000 нм в интервале температур от 25 °С до 45 °С.

Таблица 1

Объекты исследования
Table 1. Objects of the study

Соединение и условное обозначение	Структурная формула
Тетрафенилпорфирилат кобальта(II) CoP ₁	
Тетра- <i>пара</i> -метоксифенилпорфирилат кобальта(II) CoP ₂	
5,15-бис(4'-трет-бутилфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра- <i>n</i> -бутилпорфирилат кобальта(II) CoP ₃	
Пероксид бензоила ПБ	
Пероксид лаурила ПЛ	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение металлопорфиринов, а также иницирующих систем на их основе, в полимеризационную среду, как известно, позволяет контролировать процесс полимеризации и регулировать свойства получаемых полимеров [3-5]. Однако вопрос о роли металлопорфиринов, об особенностях их взаимодействия с инициаторами радикальной полимеризации остается открытым.

В ряде работ, посвященных изучению радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии порфиринов, их металлокомплексов показана возможность образования комплекса переноса заряда (КПЗ) этих добавок с пероксидом бензоила. Причем, распад ПБ на радикалы, идущий через стадию образования КПЗ, требует значительно меньших энергетических затрат по сравнению с его термическим разложением [9, 10]. Возможно также образование катион-радикалов металлопорфиринов [5].

Наряду с этим известно, что взаимодействие некоторых порфиринов цинка, марганца и кобальта с пероксидом бензоила приводит к образованию изопорфиринов [11, 12]. Эти соединения являются таутомерами порфиринов, у которых разрушено макроциклическое сопряжение вследствие присутствия насыщенного (sp^3) мостикового атома углерода. Они содержат три sp^2 и один sp^3 -гибридизованный атом углерода в мезо-положении и одну группу NH в координационном центре макрогетероцикла [12]. Спектрально образование изопорфиринов характеризуется исчезновением полос поглощения в видимой области и нарастанием пиков в ближней ИК-области (БИК-области) [12-14].

Эти соединения представляют особый интерес, поскольку играют важную роль в биохимическом катализе природных систем [15-18]. Возможно, с образованием металлоизопорфиринов связаны некоторые особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии иницирующих систем «металлопорфирин – пероксид бензоила».

Взаимодействие CoP_1 и CoP_2 с ПБ и ПЛ можно описать схемой, предложенной ранее в работе [19]. Спектрально первую стадию процесса, а именно, окисление $Co(II)P$ до $Co(III)P$, мы фиксируем по смещению полосы поглощения с 530 нм на 547 нм. Этот процесс протекает с высокой скоростью и завершается в течение 1-2 мин.

Затем в течение 1-2 ч происходит образование изопорфирината кобальта, что спектрально выражается в деформации полосы $Soret$ (происходит разрушение макроциклического сопряжения), исчезновении полосы в видимой области спектра

(547-550 нм), появлении полос поглощения в БИК-области (818-819 нм, 920-924 нм). Изменение электронных спектров поглощения в процессе взаимодействия порфирина кобальта с органическими пероксидами происходит с сохранением изобестиических точек, что свидетельствует о протекании только одного процесса – образования изопорфирината кобальта, без каких-либо побочных процессов (рис. 1, 2). Следует отметить, что образование изопорфиринатов кобальта возможно при различном соотношении компонентов от недостатка до значительного (стократного) избытка пероксидов по отношению к металлопорфируну.

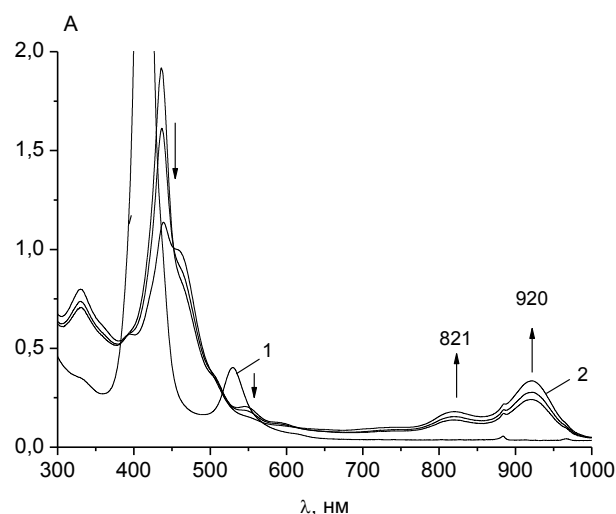


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения CoP_2 в ходе реакции с ПБ в $CHCl_3$ ($CPB = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $CCoP_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 1 – ЭСП CoP_2 , 2 – ЭСП изопорфирината кобальта, $T = 25^\circ C$
 Fig. 1. Changing CoP_2 electronic absorption spectra during the reaction with PB in $CHCl_3$ ($CPB = 5 \cdot 10^{-4}$ mole/l; $CCoP_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l): 1 – CoP_2 , 2 – isoporphyrin, $T = 25^\circ C$

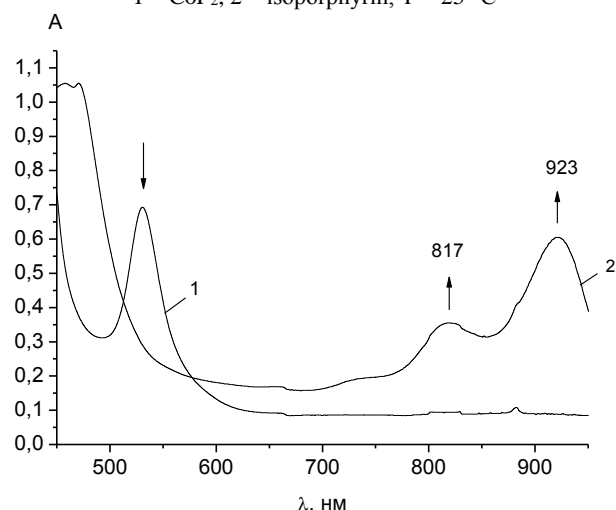


Рис. 2. Электронные спектры поглощения CoP_2 в ходе реакции с ПЛ в $CHCl_3$ ($CPL = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $CCoP_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 1 – ЭСП CoP_2 , 2 – ЭСП изопорфирината кобальта, $T = 25^\circ C$
 Fig. 2. Electronic absorption spectra of CoP_2 during the reaction with PL in $CHCl_3$ ($CPL = 5 \cdot 10^{-4}$ mole/l; $CCoP_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ mole/l): 1 – CoP_2 , 2 – isoporphyrin, $T = 25^\circ C$

Как видно из спектральных данных, закономерности взаимодействия тетраарилзамещенных порфиринов кобальта с органическими пероксидами сохраняются, однако, введение метокси-группы в фенильные кольца приводит к ускорению процесса образования соответствующих металлоизопорфиринов (табл. 2).

Таблица 2

Эффективные константы процесса взаимодействия порфиринов кобальта с органическими пероксидами
Table 2. Effective constants of the cobalt porphyrinates interaction with organic peroxides

Концентрация пероксида, моль/л	Концентрация порфирина кобальта, моль/л	T, K	$k_{эф}$, 1/с
Пероксид бензоила + CoP ₂			
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	298	$(1,0 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Пероксид бензоила + CoP ₂			
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	298	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
Пероксид лаурила + CoP ₁			
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	298	$(0,8 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$
Пероксид лаурила + CoP ₂			
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	298	$(1,3 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$

В случае CoP₃, являющегося диарилзамещенным производным порфина и имеющего заместители в β -положениях макрогетероцикла, образование изопорфирина при взаимодействии его с органическими пероксидами не наблюдается.

Все полученные в работе изопорфиринов кобальта устойчивы в растворе, в твердом виде могут быть выделены путем упаривания растворителя.

Анализ литературных данных показывает, что на положение полос поглощения металлоизопорфиринов оказывает влияние как природа металла, так и заместителя в макрогетероцикле у sp^3 -гибридизованного мезоуглерода [20]. Для изопорфиринов кобальта характерно значительное сме-

щение полос поглощения в БИК-области по сравнению с изученными ранее металлоизопорфиринами [13, 16, 20].

На основе полученных экспериментальных данных были определены эффективные константы ($k_{эф}$) процесса образования изопорфиринов кобальта (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что как структура порфирина кобальта, так и структура пероксида влияет на скорость процесса. Наиболее интенсивно протекает процесс взаимодействия тетра-*пара*-метоксифенилпорфирина кобальта(II) с пероксидом лаурила.

ВЫВОДЫ

Впервые исследованы спектральные особенности образования устойчивых изопорфиринов кобальта, полученных путем взаимодействия порфиринов кобальта с пероксидом бензоила и пероксидом лаурила в растворе.

Установлено, что образование изопорфиринов возможно при наличии заместителей в четырех мезо-положениях и отсутствии их в β -положениях тетрапиррольного макрогетероцикла. Для диарилпроизводных порфирина образование соответствующих металлоизопорфиринов не наблюдалось.

Показано, что образование изопорфиринов кобальта возможно при взаимодействии с различными органическими пероксидами. Кинетические параметры показывают, что данный процесс протекает быстрее при взаимодействии порфиринов кобальта с пероксидом лаурила.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № 4.9109.2017/7.8). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов Б.Р., Плотников В.Д., Озерновский Б.В., Рощупкин В.П., Ениколопян Н.С. Катализ передачи цепи и строение олигомеров при радикальной полимеризации стирола в присутствии кобальтовых комплексов порфиринов. *Высокомолекуляр. соед. Сер. А*. 1981. Т. 23. С. 2588-2595.
- Курмаз С.В., Перепелицина Е.О. Трехмерная радикальная полимеризация ди(мет)акрилатов в присутствии порфирина кобальта(II). *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. Т. 5. С. 807-810.
- Монаков Ю.Б., Койфман О.И., Агеева Т.А., Исламова Р.М., Насретдинова Р.Н. Порфирины и их металлокомплексы в радикальной полимеризации виниловых мономеров. В кн. Успехи химии порфиринов. Т. 5. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2007. С. 293-314.
- Monakov Y.B., Islamova R.M., Koifman O.I. Complexes of Iron and Cobalt Porphyrins for Controlled Radical Polymerization

REFERENCES

- Smirnov B.R., Plotnikov V.D., Ozerkovskii B.V., Roshchupkin V.P., Yenikolopyan N.S. Catalysis of chain transfer and structure of oligomers for radical styrene polymerization in the presence of cobalt complexes of porphyrines. *Vysokomol. Soed. Ser. A*. 1981. V. 23. P. 2588-2595 (in Russian).
- Kurmaz S.V., Perepelitsina E.O. Three-dimensional radical polymerization of di(meth) acrylates in the presence of cobalt (II) porphyrin. *Izv. AN Ser. Khim.* 2006. V. 5. P. 807-810 (in Russian).
- Monakov Yu.B., Koifman O.I., Ageeva T.A., Islamova R.M., Nasretdinova R.N. Porphyrins and their metal complexes in the radical polymerization of vinyl monomers. In: *Uspekhi Khimii Porfirinov*. V. 5. SPb.: NII Khimii SPbGU. 2007. P. 293-314 (in Russian).
- Monakov Y.B., Islamova R.M., Koifman O.I. Complexes of iron and cobalt porphyrins for controlled radical polymerization of

- of Methyl Methacrylate and Styrene. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2(3-4). P. 237-242. DOI: 10.6060/mhc2009.3-4.237.
5. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** Porphyrins and Their Metal Complexes in Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Macroheterocycles*. 2011. V. 4(2). P. 97-105. DOI: 10.6060/mhc2011.2.06.
 6. **Smith K.M.** Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam-London-New York: Elsevier. 1975. 910 p.
 7. **Антоновский В.Л., Хурсан С.Л.** Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2003. 91 с.
 8. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочник). М.: Мир. 1976. 541 с.
 9. **Монаков Ю.Б., Фризен А.К., Хурсан С.Л.** DFT исследование взаимодействия тетрафенилпорфирина с пероксидом бензоила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 60-64.
 10. **Фризен А.К.** Исследование взаимодействия хлоржелезного комплекса тетрафенилпорфирина с инициаторами радикальной полимеризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 92-96.
 11. **Xie H., Leung S.H., Smith K.M.** Syntheses and some chemistry of stable isoporphyrin systems. *J. Porph. Phthal.* 2002. V. 6. P. 607-616. DOI: 10.1142/S1088424602000750.
 12. **Mwakwari S.C., Wang H., Jensen T.J., Vicente M., Smith K.M.** Syntheses, properties and cellular studies of metalloisoporphyrins. *J. Porph. Phthal.* 2011. V. 15. P. 918-929. DOI: 10.1142/S108842461100380X.
 13. **Bhuyan J.** Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* 2015. V. 44(36). P. 15742-15756. DOI: 10.1039/C5DT01544H.
 14. **Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румянцева Ю.В., Коифман О.И.** Взаимодействие цинкового комплекса мезо-тетрафенилпорфирина с органическими пероксидами в растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 104-108.
 15. **Evans J.P., Niemezv F., Buldain G., de Montellano P.O.** Isoporphyrin Intermediate in Heme Oxygenase Catalysis oxidation of meso-phenylheme. *J. Biolog. Chem.* 2008. V. 283(28). P. 19530-19539. DOI: 10.1074/jbc.M709685200.
 16. **Abhilash G.J., Bhuyan J., Singh P., Maji S., Pal K., Sarkar S.** •NO₂-Mediated meso-Hydroxylation of Iron(III) Porphyrin. *Inorg. Chem.* 2009. V. 48(5). P. 1790-1792. DOI: 10.1021/ic800864w.
 17. **Bhuyan J., Sarkar S.** Oxidative Degradation of Zinc Porphyrin in Comparison with Its Iron Analogue. *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 10649-10652. DOI: 10.1002/chem.201001073.
 18. **Garcia-Bosch I., Sharma S.K., Karlin K.D.** A Selective Stepwise Heme Oxygenase Model System: An Iron(IV)-Oxo Porphyrin π -Cation Radical Leads to a Verdoheme-Type Compound via an Isoporphyrin Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135(44). P. 16248-16251. DOI: 10.1021/ja405739m.
 19. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I.** Formation of Initiating Systems on the Basis of Cobalt Porphyrins and Benzoyl Peroxide in Chloroform and Methyl Methacrylate. *Macroheterocycles*. 2011. V. 4(1). P. 22-25. DOI: 10.6060/mhc2011.1.04.
 20. **Schweyen P., Hoffmann M., Krumsieck J., Wolfram B., Xie X.** Metal-Assisted One-Pot Synthesis of Isoporphyrin Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 1-5. DOI: 10.1002/anie.201604297.
 5. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers. *Macroheterocycles*. 2011. V. 4(2). P. 97-105. DOI: 10.6060/mhc2011.2.06.
 6. **Smith K.M.** Porphyrins and Metalloporphyrins. Amsterdam-London-New York: Elsevier. 1975. 910 p.
 7. **Antonovskii V.L., Khursan S.L.** Physical chemistry of organic peroxides. M.: IKTS «Akademkniga». 2003. 91 p. (in Russian).
 8. **Gordon A., Ford R.** Satellite of chemist. Physical and chemical properties, methods, bibliography (reference). M.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).
 9. **Monakov Yu.B., Friesen A.K., Khursan S.L.** DFT study of interaction between tetraphenylporphyrin and benzoyl peroxide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 10. P. 60-64 (in Russian).
 10. **Friesen A.K.** Study of interaction between iron tetraphenylporphyrin chloride and radical polymerization initiators. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 9. P. 92-96 (in Russian).
 11. **Xie H., Leung S.H., Smith K.M.** Syntheses and some chemistry of stable isoporphyrin systems. *J. Porph. Phthal.* 2002. V. 6. P. 607-616. DOI: 10.1142/S1088424602000750.
 12. **Mwakwari S.C., Wang H., Jensen T.J., Vicente M., Smith K.M.** Syntheses, properties and cellular studies of metalloisoporphyrins. *J. Porph. Phthal.* 2011. V. 15. P. 918-929. DOI: 10.1142/S108842461100380X.
 13. **Bhuyan J.** Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* 2015. V. 44(36). P. 15742-15756. DOI: 10.1039/C5DT01544H.
 14. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I., Rumyantseva Yu.V., Koifman O.I.** Interaction of zinc complex of meso-tetraphenylporphyrin with organic peroxides in solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 3. P. 104-108 (in Russian).
 15. **Evans J.P., Niemezv F., Buldain G., de Montellano P.O.** Isoporphyrin intermediate in heme oxygenase catalysis oxidation of meso-phenylheme. *J. Biolog. Chem.* 2008. V. 283(28). P. 19530-19539. DOI: 10.1074/jbc.M709685200.
 16. **Abhilash G.J., Bhuyan J., Singh P., Maji S., Pal K., Sarkar S.** •NO₂-mediated meso-hydroxylation of iron(III) porphyrin. *Inorg. Chem.* 2009. V. 48(5). P. 1790-1792. DOI: 10.1021/ic800864w.
 17. **Bhuyan J., Sarkar S.** Oxidative degradation of zinc porphyrin in comparison with its iron analogue. *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 10649-10652. DOI: 10.1002/chem.201001073.
 18. **Garcia-Bosch I., Sharma S.K., Karlin K.D.** A Selective stepwise heme oxygenase model system: An iron(IV)-oxo porphyrin π -cation radical leads to a verdoheme-type compound via an isoporphyrin intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135(44). P. 16248-16251. DOI: 10.1021/ja405739m.
 19. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I.** Formation of initiating systems on the basis of cobalt porphyrins and benzoyl peroxide in chloroform and methyl methacrylate. *Macroheterocycles*. 2011. V. 4(1). P. 22-25. DOI: 10.6060/mhc2011.1.04.
 20. **Schweyen P., Hoffmann M., Krumsieck J., Wolfram B., Xie X.** Metal-assisted one-pot synthesis of isoporphyrin complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 1-5. DOI: 10.1002/anie.201604297.

Поступила в редакцию (Received) 18.12.2018
Принята к опубликованию (Accepted) 04.03.2019