

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ
5,15-ДИФЕНИЛ-3,7,13,17-ТЕТРАМЕТИЛ-2,8,12,18-ТЕТРАЭТИЛПОРФИРИНА
С АЦЕТАТОМ МАРГАНЦА В ПИРИДИНЕ И УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ**

Е.М. Кувшинова, О.В. Горнухина, И.А. Вершинина, А.С. Семейкин, С.А. Сырбу

Елизавета Михайловна Кувшинова, Ольга Владимировна Горнухина *, Александр Станиславович Семейкин
Кафедра органической химии, НИИ химии макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный
химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация,
153000

E-mail: kuvshinovae@isuct.ru, ov_gor@mail.ru *, semeikin@isuct.ru

Ирина Алексеевна Вершинина, Сергей Александрович Сырбу

Лаборатория новых материалов на основе макроциклических соединений, Институт химии раство-
ров им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: vershinina_ia@mail.ru, ssa@isc-ras.ru

*Осуществлен синтез 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-
порфирина и его нитрозамещенных. Нитрогруппы находятся в мезо-положениях тетра-
пиррольного макроцикла и (или) пара-положениях фенильных колец. Синтезированные
порфирины охарактеризованы набором современных методов исследования: электронная
спектроскопия поглощения; спектроскопия ядерного магнитного резонанса ^1H и ИК
МНПВО. Проведено исследование реакций образования марганцевых комплексов с нитроза-
мещенными 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина и их
устойчивости в органических растворителях. Установлено, что скорость реакций образо-
вания марганцевых комплексов в пиридине при введении нитрогрупп в 5,15-дифенил-
3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфин увеличивается по мере нарастания
степени деформации тетрапиррольного макроцикла. Очевидно, в этом случае определяю-
щий вклад в энергетику переходного состояния вносит не только растяжение связей N-H,
из-за наличия в пара-положениях фенильных колец электроноакцепторных заместителей
(NO₂), но и возрастание основности третичных атомов азота, образующие в переходном
состоянии прочные связи с сольватированным катионом соли. В уксусной кислоте эффект
деформации макроцикла ведет к уменьшению скорости реакции, что обусловлено специ-
фической сольватацией реакционного центра порфина молекулами уксусной кислоты. Уста-
новлено, что стерические искажения плоскостного строения порфиринов относительно
мало влияют на кинетические параметры сольвопротолитической диссоциации марганце-
вых комплексов 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина и его
нитрозамещенных. Вероятно, это связано с тем, что координация катиона марганца при-
водит к более плоской структуре порфиринового макроцикла. Уменьшение скорости реак-
ции диссоциации при увеличении числа нитрогрупп в 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-
2,8,12,18-тетраэтилпорфирине обусловлено влиянием отрицательного индуктивного эф-
фекта нитрогрупп, что способствует уменьшению эффективного заряда в макроцикле на
атомах азота, подвергающихся атаке сольватированным протоном.*

Ключевые слова: координационные свойства, кинетика, диссоциация, порфирины, комплексы марганца

Для цитирования:

Кувшинова Е.М., Горнухина О.В., Вершинина И.А., Семейкин А.С., Сырбу С.А. Координационные свойства нитрозамещенных 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфирина с ацетатом марганца в пиридине и уксусной кислоте. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 49–55

For citation:

Kuvshinova E.M., Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Semeikin A.S., Syrбу S.A. Coordination properties of nitro-substituted 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphyrin with manganese acetate in pyridine and acetic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 9. P. 49–55

**COORDINATION PROPERTIES OF NITRO-SUBSTITUTED
5,15-DIPHENYL-3,7,13,17-TETRAMETHYL-2,8,12,18-TETRAETHYLPORPHYRIN
WITH MANGANESE ACETATE IN PYRIDINE AND ACETIC ACID**

E.M. Kuvshinova, O.V. Gornukhina, I.A. Vershinina, A.S. Semeikin, S.A. Syrбу

Elizaveta M. Kuvshinova, Olga V. Gornukhina *, Alexander S. Semeikin

Department of Organic chemistry, Institute of Chemistry of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: kuvshinovae@isuct.ru, ov_gor@mail.ru *, semeikin@isuct.ru

Irina A. Vershinina, Sergey A. Syrбу

Laboratory of New Materials based on Macrocyclic Compounds, Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: vershinina_ia@mail.ru, ssa@isc-ras.ru

The synthesis of 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphyrin and its nitro substituted was carried out. Nitro groups are located in meso-positions of the tetrapyrrole macrocycle and (or) para-positions of the phenyl rings. The synthesized porphyrins are characterized by a set of modern research methods: electron absorption spectroscopy; IR and nuclear magnetic resonance spectroscopy ¹H. The reactions of the formation of manganese complexes with nitro-substituted 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphyrin and their stability in organic solvents are studied. It was found that the rate of reactions of formation of manganese complexes in pyridine with the introduction of nitrogroups in 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphine grows as the degree of deformation of the tetrapyrrole macrocycle increases. Obviously, in this case, not only the stretching of NH bonds, due to the presence of electron-withdrawing substituents (NO₂) in the para positions of the phenyl rings, makes a decisive contribution to the energy of the transition state, but also the increase in the basicity of tertiary nitrogen atoms, which form strong bonds in the transition state with a solvated cation of salt. In acetic acid, the macrocycle deformation effect leads to a decrease in the reaction rate, which is due to the specific solvation of the porphine reaction center by acetic acid molecules. It was found that steric distortions of the planar structure of porphyrins have relatively little effect on the kinetic parameters of the solvolytic dissociation of manganese complexes of 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphyrin and its nitro-substituted ones. This is probably due to the fact that the coordination of the manganese cation results in a more planar structure of the porphyrin macrocycle. The decrease in the dissociation reaction rate with an increase in the number of nitrogroups in 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphine is due to the influence of the negative inductive effect of nitrogroups, which reduces the effective charge in the macrocycle on nitrogen atoms that are attacked by a solvated proton.

Key words: coordination properties, kinetics, dissociation, porphyrins, manganese complexes

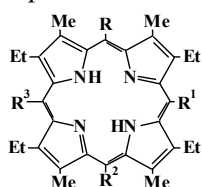
ВВЕДЕНИЕ

Замещенным порфиринам в настоящее время уделяется значительное внимание вследствие их использования в качестве биомиметических модельных соединений [1-3], получения молекулярных блоков в создании координационных конъюгатов [4], обладающих сенсорными [5] и каталитическими свойствами [6-8], а также как

потенциальные материалы прикладного характера [9, 10]. Кроме того, эти молекулы обладают уникальными физико-химическими свойствами [11, 12] вследствие того, что введение объемных заместителей на периферии порфиринового макроцикла индуцирует его непланарность [13, 14]. И эти системы могут служить моделями тетрапиррольных пигментов для биологии [15, 16]. Исследования, проведенные в работе [17], показали, что не-

планарность нитрозамещенных порфиринов и их металлокомплексов выражается в виде симметричной седловидной формы. Помимо этого, введение дополнительных нитро-групп в мезо-положения макроцикла вызывает еще бóльшую деформацию тетрапиррольного ядра и приводит к рифлению макроцикла. Это сказывается на реакционной способности порфиринов в реакциях комплексообразования и влияет на устойчивость металлокомплексов в реакции протолитической диссоциации.

С целью дальнейшего исследования влияния структуры порфириновых молекул на их координационные свойства проведено исследование кинетики реакций образования марганцевых комплексов с 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфином (I), его нитрозамещенными II-IV и устойчивость марганцевых комплексов порфиринов I, IV, V в органических растворителях.



- I: $R=R''=Ph, R'=R'''=H$
- II: $R=R''=Ph, R'=R'''=NO_2$
- III: $R=Ph, R''=4-NO_2Ph, R'=R'''=NO_2$
- VI: $R=R''=4-NO_2Ph, R'=R'''=NO_2$
- V: $R=R''=4-NO_2Ph, R'=R'''=H$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфрин (I) и его нитрозамещенные (II-V) синтезировали по методикам [18-20]. Индивидуальность синтезированных соединений доказана методами: ЭСП; ¹H ЯМР; MALDI-TOF. Марганцевые комплексы порфиринов синтезировали кипячением порфиринов с избытком ацетата марганца в ДМФА, контроль чистоты проводили методом ЭСП. Ацетат марганца (II) марки «х.ч.» кипятили 3 ч с уксусным ангидридом, отфильтровывали, кристаллы соли промывали на фильтре гексаном и высушивали в вакуум – эксикаторе над гидроксидом калия. Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали методом двукратного вымораживания, затем перегоняли с дефлегматором ($t_{кип} = 118,1 \text{ }^\circ\text{C}$), пиридин марки «ч.д.а.» высушивали в течение 2 сут. над гранулами KOH, затем перегоняли ($t_{кип} = 115,3 \text{ }^\circ\text{C}$). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0,02%. Моногидрат серной кислоты получали насыщением 95% серной кислоты олеумом с потенциометрическим контролем содержания воды. Трифторуксусную кислоту марки «х.ч.» для обезвоживания смешивали с концентрированной серной кислотой в соотношении 10:1, затем отгоняли из смеси с дефлегматором ($t_{кип} = 72 \text{ }^\circ\text{C}$).

Кинетические исследования проводили спектрофотометрическим методом на приборе Shimadzu UV-1800 в термостатируемых кюветках в интервале температур от 289 до 388 К, колебание температуры $\pm 0,1 \text{ K}$. Средняя квадратичная погрешность определения эффективных констант скорости составляла не более 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексообразование порфиринов I-IV с $Mn(AcO)_2$ в органических растворителях (уксусная кислота и пиридин) и процесс протолитической диссоциации марганцевых комплексов исследуемых порфиринов, характеризуется наличием четких изобестических точек (рис. 1, 2), которые указывают на то, что в системе протекает один процесс (т.е. либо комплексообразования, либо диссоциации комплексов, без прохождения сопутствующих процессов, например, образования продуктов окисления макроциклов).

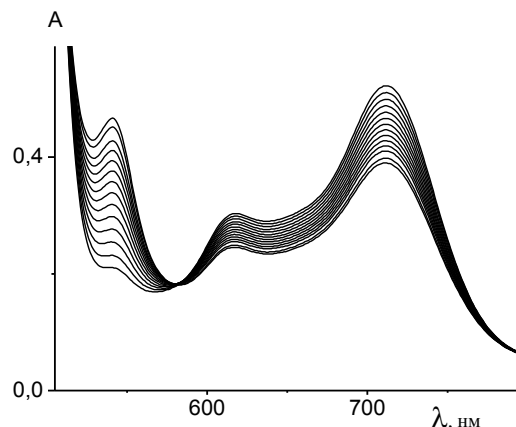


Рис. 1. Спектральные изменения в процессе образования марганцевого комплекса порфирина (II) в HAc
Fig. 1. Spectral changes during the formation of the manganese complex of porphyrin (II) in HAc

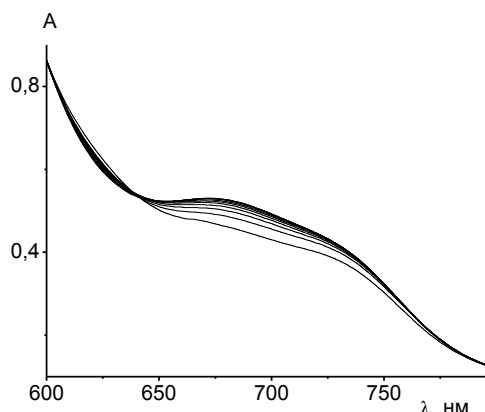


Рис. 2. Спектральные изменения в процессе диссоциации порфирината (II) марганца в HAc с добавкой 1,3 мас.-% смеси H_2SO_4 / CF_3COOH (1:1)
Fig. 2. Spectral changes in the process of dissociation of manganese porphyrinate (II) in HAc with the addition of 1.3% by weight a mixture of H_2SO_4 / CF_3COOH (1:1)

Исходя из вышесказанного, следует, что реакция комплексообразования проходит одноступенчато, без наложения побочных процессов и ее можно записать в следующем виде (1):



Образование марганцевых комплексов порфиринов (I-IV) имеет первый кинетический порядок по лиганду, что доказывают линейные зависимости в координатах $\lg(C_{\text{H}_2\text{P}}^0/C_{\text{H}_2\text{P}}) - \tau$, где $C_{\text{H}_2\text{P}}$ и $C_{\text{H}_2\text{P}}^0$ – текущая и начальная концентрация порфиринов I-IV, τ – время. При проведении кинетических исследований использовали ~ 100-кратный избыток соли по отношению к порфируну, что позволило рассчитать эффективные константы скорости по уравнению первого порядка (2).

$$K_{\text{эф}} = 2,3/\tau \cdot \lg[A_0 - A_\infty]/[A - A_\infty] \quad (2)$$

где A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени τ и по окончании реакции соответственно.

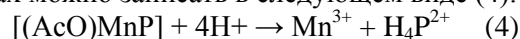
Порядок реакции по $\text{Mn}(\text{AcO})_2$ в уксусной кислоте равен 1 [21]. Полные константы скорости рассчитывали по уравнению (3):

$$K_2 = K_{\text{эф}}/C_{\text{Mn}(\text{AcO})_2}^n \quad (3)$$

Диссоциацию комплексов порфиринов в индивидуальных протонодонорных растворителях не всегда удается исследовать обычными кинетическими методами. Использование смешанного растворителя, такого как уксусная кислота – трифторуксусная кислота, позволяет получить оптимальную среду для протекания реакции диссоциации (рис. 2).

Поэтому кинетику реакции диссоциации марганцевых комплексов I, IV, V в протонодонор-

ных средах можно записать в следующем виде (4):



где H_4P^{2+} – дикатион порфирина. Исследования проводили в уксусной кислоте с добавкой 1,3 мас.% смеси H_2SO_4 и CF_3COOH (1:1), мольный избыток которой по отношению $[(\text{AcO})\text{MnP}] \sim 1000$ -кратный. В этих условиях реакция имеет первый кинетический порядок по металлопорфируну. Эффективные константы скорости реакции диссоциации $[(\text{AcO})\text{MnP}]$, рассчитанные по уравнению (2) сохраняют удовлетворительное постоянство (табл. 3).

Энергию активации реакций образования и диссоциации марганцевых комплексов рассчитывали, исходя из уравнения Аррениуса (5):

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (5)$$

Предэкспоненциальный множитель (A) рассчитывали по уравнению (6)

$$\ln A = \ln k_{1+n} + E/RT \quad (6)$$

Результаты, полученные при исследовании кинетики образования марганцевых комплексов порфиринов I-IV в пиридине показывают, что по мере увеличения искажения планарности тетрапиррольного макроцикла наблюдается увеличение скорости реакции комплексообразования, при этом энергия активации уменьшается (табл. 1, 2).

Из полученных данных видно, что самым реакционноспособным в реакции образования марганцевого комплекса оказался порфирин IV, искажение ароматического макроцикла у которого максимально [12]. Очевидно, в этом случае определяющий вклад в энергетику переходного состояния вносит не только растяжение связей N-H, из-за наличия в *para*-положениях фенильных колец

Таблица 1

Эффективные константы скорости образования марганцевых комплексов порфиринов I-IV в пиридине и уксусной кислоте

Table 1. Effective constants of the formation rate of manganese porphyrin I-IV complexes in pyridine and acetic acid

Порфирин (H ₂ P)	Пиридин C _{MnAc2} = 5 · 10 ⁻³ моль/л			Уксусная кислота C _{MnAc2} = 5 · 10 ⁻³ моль/л		
	λ*, нм	T, К	K _{эф} · 10 ⁴ , с ⁻¹	λ, нм	T, К	K _{эф} · 10 ⁴ , с ⁻¹
I	508	ЭСП реакционной смеси не изменяется в течении 3 суток при 338 К		626	Реакция протекает мгновенно при сливании растворов	
II	540	298	6,2±0,24	709	328	0,51±0,025
		308	13,4±0,05		338	1,0±0,05
		318	0,28±1,4		348	3,5±0,01
III	683	289	3,0±0,09	709	318	0,45±0,1
		298	6,9±0,28		328	0,9±0,30
		308	15±0,71		338	1,7±0,5
IV	586	298	9,5±0,4	556	318	0,15±0,008
		308	18,5±0,9		328	0,31±0,02
		318	35±1,8		338	0,62±0,06

Примечание: *λ-аналитическая длина волны

Note: *λ-analytical wavelength

Таблица 2

Кинетические параметры реакции образования марганцевых комплексов порфиринов I – IV в пиридине и уксусной кислоте

Table 2. Kinetic parameters of the formation reaction of manganese complexes of porphyrins I-IV in pyridine and acetic acid

Порфирин	Уксусная кислота			Пиридин	
	$K_2^{318} \cdot 10^4$, л/моль·с	E_a , кДж/моль	A , с ⁻¹	$K_{эф}^{308} \cdot 10^4$, л/моль·с	E_a , кДж/моль
I	Реакция протекает при сливании растворов (мгновенно)			Реакция не протекает в течение 3 сут	
II	51±2,4	60±1	3,6·10 ⁷	13,4±0,5	59±1
III	90±4,0	59±2	4,4·10 ⁷	15±0,7	58±1
IV	30±1,5	63±1	6,6·10 ⁷	18,5±0,9	52±1

электроноакцепторных заместителей (NO₂), но и возрастание основности третичных атомов азота, образующих в переходном состоянии прочные связи с сольватированным катионом соли. Иная картина наблюдается при исследовании реакции комплексообразования порфиринов в уксусной кислоте. В этом случае эффект искажения способствует росту основности третичных атомов азота, они образуют прочные водородные связи с молекулами уксусной кислоты, блокирующими координационный центр порфирина. Исследования показали, что порфирин IV обладает крайне низкой реакционной способностью при комплексообразовании. А незначительный рост скорости реакции комплексообразования для III, по-видимому, связан с тем, что эффект искажения макроцикла, симметрия молекулы и (-I)-эффект нитрогруппы в фенильном кольце оказывают противоположное влияние на скорость реакции образования марганцевого комплекса. Нитрогруппа в фенильном кольце может влиять на порфириновый цикл только своим индуктивным эффектом, к тому же ослабленным фенильным кольцом, не затрагивая при этом геометрическую структуру самого порфиринового макроцикла. Скорость реакций комплексообразования порфиринов I-IV с Mn(AcO)₂ в уксусной кислоте на несколько порядков ниже, чем в пиридине. Очевидно это связано с тем, что в сильнокоординирующем пиридине ацетат-ионы частично вытесняются во вторую координационную сферу металла и в этом случае ацетат марганца существует в виде равновесной смеси тетра- и пентапиридинатных комплексов [Mn(AcO)₂(Py)₄] ↔ [Mn(AcO)(Py)₅]⁺AcO⁻. Из данных, полученных в работе [22], известно, что пентапиридинатные комплексы на два порядка более активны.

Как и следовало ожидать, по мере увеличения периферийных заместителей порфириновый макроцикл становится более искаженным. Это привело к тому, что в реакции протолитической диссоциации марганцевый комплекс порфирина IV обладает минимальной активностью, а комплексы более плоских порфиринов I и V оказались значительно активнее (табл. 3).

Таблица 3

Кинетические параметры диссоциации марганцевых комплексов порфиринов (I, IV, V) в уксусной кислоте с добавкой 1,3 мас.-% смеси H₂SO₄ и CF₃COOH (1:1)

Table 3. Kinetic parameters of dissociation of manganese porphyrin complexes (I, IV, V) in acetic acid with the addition of 1.3 wt% of a mixture of H₂SO₄ and CF₃COOH (1:1)

(AcO)MnP	λ , нм	E_a , кДж/моль	$K_{эф} \cdot 10^4$, с ⁻¹		
I	Реакция протекает при сливании растворов				
IV	699	140±5	318 К	328 К	338 К
			0,31±0,014	1,5±0,09	7,2±0,32
V	470	50±1	288 К	298 К	308 К
			16±0,8	32±1,3	63±3,4

Уменьшение устойчивости марганцевых комплексов в ряду I > V > IV, по-видимому, связано с тем, что эффект искажения порфиринового макроцикла, (-I и -C) – эффекты электроноакцепторной группы NO₂ в фенильных кольцах и мезоположениях макроцикла оказывают противоположное влияние на скорость реакции диссоциации металлопорфиринов. Причем электронный эффект превалирует.

ВЫВОДЫ

Установлено, что из-за противоположного влияния деформации макроцикла, вызванной введением нитрогрупп в фенильные кольца и в мезоположения макроцикла, и электронных эффектов (-I и -C) собственно нитрогрупп кинетические параметры реакций образования и диссоциации марганцевых комплексов исследуемых порфиринов не значительно зависят от их структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания № FZZW-2020-0008. Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ» и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenov Yu.T. Study of the antioxidant properties of porphyrins and their complexes with metals. *Macroheterocycles*. 2010. 3(2-3). P. 139-144. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.139.
2. Магеррамов А.М., Нагиева И.Т. Роль кислотных и основных центров активности био-миметических катализаторов каталазной, пероксидазной и монооксидазной реакций. *Журн. физич. химии*. 2010. Т. 84. № 11. С. 2078-2084.
3. Peljo P., Murtomaki L., Kallio T., Xu Hai-Jun, Meyer M., Gros C. P., Barbe J.-M., Girault H.H., Laasonen K., Kontturi K. Biomimetic oxygen reduction by cofacial porphyrins at a liquid-liquid interface. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. 134. P. 5974-5984. DOI: 10.1021/ja3004914.
4. Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Коифман О.И. Самоорганизующиеся системы на основе порфиринов. *Усп. Химии*. 2008. Т. 77. № 1. С. 60-77.
5. Lvova L., Galloni P., Floris B., Lundström I., Paolesse R., Di Natale C. A ferrocene-porphyrin ligand for multi-transduction chemical sensor development. *Sensors*. 2013. V. 13. N 5. P. 5841-5856. DOI:10.3390/s130505841.
6. Rybicka-Jasińska K., Shan W., Zawada K., Kadish K.M., Gryko D. Porphyrins as photoredox catalysts: experimental and theoretical studies. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. 138. P. 15451-15458. DOI: 10.1021/jacs.6b09036.
7. Barona-Castano J.C., Carmona-Vargas Ch.C., Brocksom T.J., de Oliveira K.T. Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions. *Molecules*. 2016. 21(3). P. 310. DOI: 10.3390/molecules21030310.
8. Anand N., Yadava S., Chaurasia P.K., Bharati Sh.L. Synthesis of a novel manganese(III) porphyrin and its catalytic role in selective oxidation of aromatic alcohols. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. N 9. P. 1101-1104. DOI: 10.1134/S003602361909002X.
9. Smykalla L., Mende C., Fronk M., Siles P.F., Hietschold M., Salvan G., Zahn D.R.T., Schmidt O.G., Rüffer T., Lang H. (Metallo)porphyrins for potential materials science applications. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. 8. P. 1786-1800. DOI: 10.3762/bjnano.8.180.
10. Вершинина И.А., Горнухина О.В., Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А. Получение и свойства комбинированных полимерных материалов на основе 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-5,15-бис(4'-нитрофенил)-порфирина и его медного комплекса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 84-91. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5445.
11. Березин Д.Б., Лихонина А.Е., Серов И. Н., Андрианов В.Г. Фотостойчивость и флуоресцентные характеристики порфириноидов: влияние строения макроцикла и природы среды. *Журн. орг. химии*. 2017. Т. 87. № 5. С. 788-798.
12. Кувшинова Е.М., Вершинина И.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Синтез и координационные свойства нитропроизводных 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфина. *Рос. хим. журн.* 2015. Т. 59. № 4. С. 51-57.
13. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: КРАСАНД. 2010. 424 с.

REFERENCES

1. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenov Yu.T. Study of the antioxidant properties of porphyrins and their complexes with metals. *Macroheterocycles*. 2010. V. 3. N 2-3. P. 139-144. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.139.
2. Magerramov A.M., Nagieva I.T. The role of acid and basic centers in the activity of biomimetic catalysts of the catalase, peroxidase, and monooxidase reactions. *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 84. N 11. P. 1895-1900. DOI: 10.1134/S0036024410110130.
3. Peljo P., Murtomaki L., Kallio T., Xu Hai-Jun, Meyer M., Gros C. P., Barbe J.-M., Girault H.H., Laasonen K., Kontturi K. Biomimetic oxygen reduction by cofacial porphyrins at a liquid-liquid interface. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. 134. P. 5974-5984. DOI: 10.1021/ja3004914.
4. Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. Self-assembling systems based on porphyrins. *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. N 1. P. 59-75. DOI: 10.1070/RC2008v077n01ABEH003743.
5. Lvova L., Galloni P., Floris B., Lundström I., Paolesse R., Di Natale C. A ferrocene-porphyrin ligand for multi-transduction chemical sensor development. *Sensors*. 2013. V. 13. N 5. P. 5841-5856. DOI:10.3390/s130505841.
6. Rybicka-Jasińska K., Shan W., Zawada K., Kadish K.M., Gryko D. Porphyrins as photoredox catalysts: experimental and theoretical studies. *J. Am. Chem. Soc.* 2016. 138. P. 15451-15458. DOI: 10.1021/jacs.6b09036.
7. Barona-Castano J.C., Carmona-Vargas Ch.C., Brocksom T.J., de Oliveira K.T. Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions. *Molecules*. 2016. 21(3). P. 310. DOI: 10.3390/molecules21030310.
8. Anand N., Yadava S., Chaurasia P.K., Bharati Sh.L. Synthesis of a novel manganese(III) porphyrin and its catalytic role in selective oxidation of aromatic alcohols. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. N 9. P. 1101-1104. DOI: 10.1134/S003602361909002X.
9. Smykalla L., Mende C., Fronk M., Siles P.F., Hietschold M., Salvan G., Zahn D.R.T., Schmidt O.G., Rüffer T., Lang H. (Metallo)porphyrins for potential materials science applications. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. 8. P. 1786-1800. DOI: 10.3762/bjnano.8.180.
10. Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Kuvshinova E.M., Golunchikov O.A. Obtaining and properties of combined polymer materials based on 3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethyl-5,15-bis(4'-nitrophenyl) porphyrin and its copper complex. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 84-91 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165911.5445.
11. Berezin D.B., Likhonina A.E., Serov I.N., Andrianov V.G. Photostability and fluorescence parameters of porphyrinoids: the effect of the macrocycle structure and the medium. *Rus. J. Org. Chem.* 2017. V. 87. N 5. P. 979-984. DOI: 10.1134/S1070363217050152.
12. Kuvshinova E.M., Vershinina I.A., Syrбу S.A., Golubchikov O.A. Synthesis and coordination properties of nitro derivatives of 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphyrin. *Russ. Khim. Zhurn.* 2015. V. 59. N 4. P. 51-57 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363217090444.
13. Berezin D.B. Macroscopic effect and structural chemistry of porphyrins. М.: KRASAND. 2010. 424 p. (in Russian).

14. **Bhyrappe P., Sancar M., Karunanithy K., Varghese B.** Highly nonplanar macrocyclic ring conformation in the crystal structure of Ni(II) and Cu(II) octaphenylporphyrins. *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. N 2. P. 415-424. DOI: 10.1134/S0022476618020233.
15. **Razumov M., Gornukhina O., Golubchikov O., Ver-shinina I., Vashurin A.** Come-at-able polypropylene suture material of anti-inflammatory action. *Iran. Polymer J.* 2018. 27. P. 629-634. DOI: 10.1007/s13726-018-0639-0.
16. **Shakiba M., Chen J., Zheng G.** Porphyrin nanoparticles in photomedicine. *Appl. Nanosci. Photomed.* 2015. P. 511-526. DOI: 10.1533/9781908818782.511.
17. **Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М.** Строение и свойства пространственно искаженных порфиринов. *Усп. химии.* 2005. Т. 74. № 3. С. 268-284.
18. **Сырбу С.А., Любимова Т.В., Семейкин А.С.** Фенилзамещенные порфирины. 1. Синтез мезо-фенилзамещенных порфиринов. *Химия гетероцикл. соед.* 2004. № 10. С. 1464-1472.
19. **Колодина Е. А., Сырбу С.А., Семейкин А.С., Коифман О.И.** Фенилзамещенные порфирины. III. * Относительная реакционная способность в реакции нитрования. *Журн. орг. химии.* 2010. Т. 46. № 1. С. 136-141
20. **Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Колодина Е.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** Синтез, физико-химические и координационные свойства нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина. *Журн. общ. химии.* 2012. Т. 82. № 3. С. 495-500.
21. **Голубчиков О.А., Березин Б.Д., Агеева Т.А., Липатова И.М., Кадыкова Е.Л.** Состояние и реакционная способность ацетатов 3d-металлов в уксусной кислоте и ее смесях с диметилформамидом. *Координац. химия.* 1989. Т. 15. № 1. С. 26-31.
22. **Голубчиков О.А.** Реакционная способность сольваток комплексов переходных металлов в процессах координации порфиринов. *Macroheterocycles.* 2009. Т. 2. № 2. С. 92-102.
14. **Bhyrappe P., Sancar M., Karunanithy K., Varghese B.** Highly nonplanar macrocyclic ring conformation in the crystal structure of Ni(II) and Cu(II) octaphenylporphyrins. *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. N 2. P. 415-424. DOI: 10.1134/S0022476618020233.
15. **Razumov M., Gornukhina O., Golubchikov O., Ver-shinina I., Vashurin A.** Come-at-able polypropylene suture material of anti-inflammatory action. *Iran. Polymer J.* 2018. 27. P. 629-634. DOI: 10.1007/s13726-018-0639-0.
16. **Shakiba M., Chen J., Zheng G.** Porphyrin nanoparticles in photomedicine. *Appl. Nanosci. Photomed.* 2015. P. 511-526. DOI: 10.1533/9781908818782.511.
17. **Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M.** Structures and properties of spatially distorted porphyrins. *Rus. Chem. Rev.* 2005. V. 74. N 3. P.249-255. DOI: 10.1070/RC2005v074n03ABEH000925.
18. **Syrbu S.A., Lyubimova T.V., Semeikin A.S.** Phenylsubstituted porphyrins. 1. Synthesis of meso-phenylsubstituted porphyrins. *Khim. Geterotsikl. Soed.* 2004. N 10. P. 1464-1472 (in Russian).
19. **Kolodina E.A., Syrbu S.A., Semeikin A.S., Koifman O.I.** Phenyl-substituted porphyrins: III.* relative reactivity in the nitration reaction. *Rus. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. N 1. P. 138-144. DOI: 10.1134/S107042801001015X.
20. **Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Kolodina E.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A.** Synthesis, physicochemical and coordination properties of 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphyrin nitro derivatives. *Rus. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 3. P. 488-493. DOI: 10.1134/S1070363212030218.
21. **Golubchikov O.A., Berezin B.D., Ageeva T.A., Lipatova I.M., Kadykova E.L.** State and reactivity of 3d-metal acetates in acetic acid and its mixtures with dimethylformamide. *Koordinat. Khim.* 1989. V. 15. N 1. P. 26-31 (in Russian).
22. **Golubchikov O.A.** Reactivity of transition metal solvato-complexes in the processes of porphyrin coordination. *Macroheterocycles.* 2009. V. 2. N 2. P. 92-102 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.02.2020

Принята к опубликованию 04.05.2020

Received 14.02.2020

Accepted 04.05.2020