

КООРДИНАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ КАК МЕТОД РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПОРФИРИНАТОВ МЕТАЛЛОВ

М.Е. Матис, А.А. Шмырова, У.В. Малых, И.М. Подшивалова, Т.А. Агеева

Мария Евгеньевна Матис *, Анастасия Александровна Шмырова, Ульяна Васильевна Малых,
Ирина Михайловна Подшивалова, Татьяна Арсеньевна Агеева

Кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, д. 7, г. Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: mega2010@mail.ru *, tageeva@isuct.ru

Представленная работа посвящена изучению возможности использования координационного взаимодействия мезо-тетрафенилпорфирината цинка с азотсодержащими лигандами (пиридином, имидазолом, 2-метилимидазолом) в качестве метода регулирования процесса образования соответствующих изопорфиринов под действием пероксида бензоила в хлороформе. Исследования выполнены в два этапа. На первом этапе были получены экстракомплексы указанных лигандов с мезо-тетрафенилпорфирином цинка в растворе. Экстракоординация 2-метилимидазола порфирином цинка в хлороформе была изучена впервые. В статье приведены константа устойчивости экстракомплекса и термодинамические параметры процесса. На основании литературных данных и полученных результатов эксперимента был установлен ряд устойчивости экстракомплексов мезо-тетрафенилпорфирината цинка в хлороформе: $ZnTPP(Im) > ZnTPP(2-MeIm) > ZnTPP(Py)$. Исследования взаимодействия полученных экстракомплексов с избытком пероксида бензоила в хлороформе на втором этапе работы показали, что образование соответствующих изопорфиринов возможно только с $ZnTPP(Py)$, причем, этот процесс протекает медленнее, чем с $ZnTPP$. В ходе взаимодействия наблюдались характерные изменения в электронных спектрах поглощения: уменьшение полос поглощения в видимой области и рост полос поглощения в ближней ИК области спектра. Отмечено, что при образовании изопорфирината $ZnTPP(Py)$ происходит bathochromic сдвиг полос поглощения в электронных спектрах поглощения на 1-4 нм по сравнению с изопорфирином $ZnTPP$. Установлено, что чем устойчивее экстракомплекс металлопорфирина, тем ниже вероятность образования изопорфирината металла. Показано, что введение координирующих добавок в систему «металлопорфирин – пероксид бензоила» дает возможность регулировать направление и скорость процесса образования изопорфиринов металлов.

Ключевые слова: металлопорфирины, изопорфиринат цинка, пероксид бензоила, экстраординация, азотсодержащий лиганд, кинетика

COORDINATION INTERACTION OF METALLOPORPHYRINS WITH NITROGEN-CONTAINING LIGANDS AS A METHOD FOR REGULATING THE FORMATION OF METAL ISOPORPHYRINATES

M.E. Matis, A.A. Shmyrova, U.V. Malykh, I.M. Podshivalova, T.A. Ageeva

Maria E. Matis*, Anastasia A. Shmyrova, Ulyana V. Malykh, Irina M. Podshivalova, Tatyana A. Ageeva

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemical Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: mega2010@mail.ru *, tageeva@isuct.ru

The presented work is devoted to the study the possibility of using the nitrogen-containing ligands (pyridine, imidazole, 2-methylimidazole) coordination by zinc meso-tetraphenylporphyrinate as a method for regulating the formation of corresponding isoporphyrinates under the action of benzoyl peroxide in chloroform. The research was carried out in two stages. At the first stage, extra complexes of these ligands with zinc meso-tetraphenylporphyrinate in solution were obtained. The extracoordination of 2-methylimidazole with zinc porphyrinate in chloroform was studied for the first time. The extra complex stability constant and the thermodynamic parameters of the process were presented in this article. The stability range of zinc meso-tetraphenylporphyrinate extra complexes in chloroform based on the literature data and the experimental results was established: $ZnTPP(Im) > ZnTPP(2-MeIm) > ZnTPP(Py)$. Studies of the interaction of the obtained extra-complexes with an excess of benzoyl peroxide in chloroform at the second stage of the work showed that the formation of the corresponding isoporphyrinates is possible only with $ZnTPP(Py)$, and this process proceeds slower than with $ZnTPP$. During the interaction, characteristic changes in the electronic absorption spectra were observed: a decrease in the absorption bands in the visible region and an increase in the absorption bands in the near-IR region of the spectrum. It is noted that during the formation of $ZnTPP$ isoporphyrinate(Py), a bathochromic shift of the absorption bands in the electronic absorption spectra occurs by 1-4 nm compared to $ZnTPP$ isoporphyrinate. It was found that the more stable metalloporphyrin extra complex, the lower the probability of the formation of metal isoporphyrinate. It is shown that the introduction of coordinating additives into the "metalloporphyrin-benzoyl peroxide" system makes it possible to regulate the direction and rate of the formation of metal isoporphyrinates.

Key words: metalloporphyrins, zinc isoporphyrinate, benzoyl peroxide, extracoordination, nitrogen-containing ligand, kinetics

Для цитирования:

Матис М.Е., Шмырова А.А., Малых У.В., Подшивалова И.М., Агеева Т.А. Координационное взаимодействие металлопорфиринов с азотсодержащими лигандами как метод регулирования процесса образования изопорфиринов металлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 132–138

For citation:

Matis M.E., Shmyrova A.A., Malykh U.V., Podshivalova I.M., Ageeva T.A. Coordination interaction of metalloporphyrins with nitrogen-containing ligands as a method for regulating the formation of metal isoporphyrinates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 132–138

ВВЕДЕНИЕ

Изопорфирилаты – таутомеры порфиринов, в которых нарушено макрогетероциклическое сопряжение [1, 2]. Эта форма макрогетероциклических соединений может образовываться в ходе протекания биологически важных процессов, например, при разложении гема [3]. Следует отметить, что при моделировании природных процессов с участием металлопорфиринов существенную роль играют и их координационные взаимодействия с молекулами биологической среды [4]. Характерной особенностью изопорфиринов металлов является их интенсивное поглощение в ближней ИК-области, что делает эти соединения потенциально интересными объектами в качестве фотосенсибилизаторов [1, 5]. Кроме того, подобные соединения находят применение в органическом синтезе, создании функциональных материалов [6, 7]. Существует несколько методов синтеза изопорфиринов: электрохимическое, химическое окисление, синтез

путем взаимодействия солей *b*-билена с α -дикетонами [8]. Было показано, что одним из эффективных способов их получения является взаимодействие металлопорфиринов с органическими пероксидами [1, 9, 10]. Изопорфирилаты кобальта могут образовываться при радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующих систем «металлопорфирин – органический пероксид» [11]. При синтезе порфиринсодержащих полимеров подобные соединения могут быть нежелательным побочным продуктом, что ограничивает применение пероксида бензоила в качестве инициатора радикальной полимеризации [12]. Установлено, что образование изопорфиринов цинка и кобальта наблюдается также при введении металлопорфиринов в пленки из полиметилметакрилата и полистирола, если в составе полимера содержится остаточный инициатор полимеризации. [13]. Однако до сих пор детально не установлены способы регулирования данного процесса.

Цель настоящей работы – исследование особенностей образования изопорфиринов металлов при взаимодействии тетрафенилпорфирирата цинка с пероксидом бензоила в присутствии координирующих азотсодержащих добавок в растворе. Полученные закономерности позволят регулировать процесс образования металлоизопорфиринов в растворах и полимерной матрице и контролировать состав получаемых полимерных функциональных материалов на основе макрогетероциклических соединений.

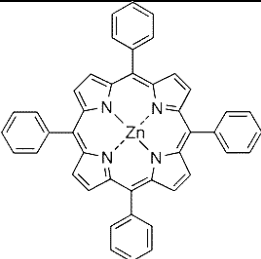
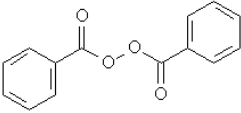
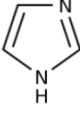
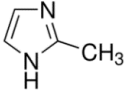

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны: *мезо*-тетрафенилпорфирират цинка и пероксид бензоила, так как основные закономерности их взаимодействия в растворе детально изучены [10]. В качестве азотсодержащих координирующих добавок использованы имидазол, 2-метилимидазол и пиридин. Структурные формулы соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Объекты исследования
Table 1. Research objects

				
Мезо-тетрафенилпорфирират цинка(II) (ZnTPP)	Пероксид бензоила (ПБ)	Имидазол (Im)	2-Метилимидазол (2-MeIm)	Пиридин (Py)

Подготовка объектов исследования

Мезо-тетрафенилпорфирират цинка был синтезирован и хроматографически очищен по методике, приведенной в [14]. Чистоту металлопорфирина контролировали по электронным спектрам поглощения.

Пероксид бензоила, хлороформ, пиридин были подготовлены к работе по стандартной методике [15], имидазол, 2-метилимидазол использовали без дополнительной очистки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент состоял из двух этапов.

На первом этапе были получены экстракомплексы ZnTPP с Im, 2-MeIm и Py в хлороформе согласно [16]. Процессы контролировали по изменению электронных спектров поглощения образующихся экстракомплексов ZnTPP с Im, 2-MeIm и Py.

Несмотря на многочисленные работы, посвященные изучению закономерностей образования экстракомплексов металлопорфиринов с азотсодержащими соединениями [17-23], только в [24, 25] приведены параметры образования экстракомплексов ZnTPP с Im и Py в хлороформе. Экстраординация 2-метилимидазола *мезо*-тетрафенилпорфириратом цинка в хлороформе была изучена впервые.

Реакцию: $ZnTPP + 2-MeIm_n \rightarrow ZnTPP(2-MeIm)_n$ проводили в хлороформе в интервале температур от 25 °С до 45 °С. Методика эксперимента

и расчет констант равновесия (устойчивости) аксиальных комплексов выполнен по аналогии с [16, 20, 23]. В работе использовались растворы металлопорфирина с концентрацией: $C_{ZnTPP} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, растворы 2-метилимидазола: $C_{2-MeIm} = 0.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Измерения оптической плотности для серии растворов при постоянной концентрации порфирирата цинка и различных концентрациях основания выполняли на рабочей длине волны 550 при 298-318 К в кварцевых кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus. Константы устойчивости полученных экстракомплексов приведены в табл. 2.

На втором этапе работы было проведено исследование взаимодействия полученных экстракомплексов ZnTPP(Im), ZnTPP(2-MeIm) и ZnTPP(Py) с пероксидом бензоила в хлороформе в интервале температур 25 °С до 45 °С аналогично методике [10]. К полученному экстракомплексу порфирирата цинка концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л добавляли 5-10-кратный избыток пероксида бензоила в хлороформе и фиксировали характерные изменения электронных спектров поглощения (рис. 1, 2). Поскольку процесс протекает во времени, была исследована кинетика реакции образования изопорфиринов цинка, полученные кинетические параметры приведены в табл. 3.

Погрешности расчетов не превышали 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований проводили спектральный контроль образования экстракомплексов *мезо*-тетрафенилпорфирина цинка в растворе. Реакция экстраординации 2-MeIm с ZnTPP проходит практически мгновенно и сопровождается изменением интенсивности и bathochromным сдвигом основных полос поглощения ЭСП металлопорфирина (рис. 1). Количество координируемых металлопорфирином экстралигандов (n) определяли из линейной зависимости $\lg(A_o - A_p / A_p - A_\infty)$ от $\lg C_L$ [20] по тангенсу угла наклона. Установлено, что при экстраординации 2-метилимидазола *мезо*-тетрафенилпорфирином цинка в пределах ошибки $n = 1$, и тип молекулярных комплексов порфирина цинка имеет вид: ZnTPP(2-MeIm).

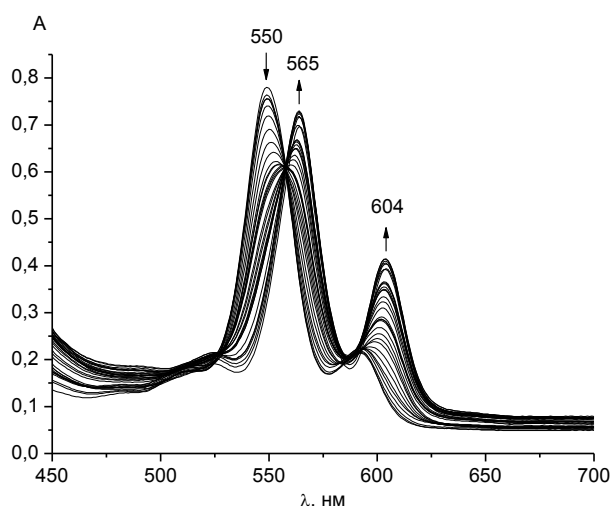
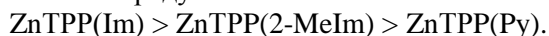


Рис. 1. Изменение ЭСП ZnTPP при его взаимодействии с 2-метилимидазолом ($C_{\text{ZnTPP}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{лиганда}} = 0-1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $T = 298$ К)

Fig. 1. Changing of electronic absorption spectra of ZnTPP during its interaction with 2-methylimidazole ($C_{\text{ZnTPP}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $C_{\text{ligand}} = 0-1 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $T = 298$ K)

Константы устойчивости и термодинамические параметры образования молекулярных комплексов ZnTPP с азотсодержащими экстралигандами в хлороформе представлены в табл. 2.

Анализ данных таблицы позволяет отметить уменьшение устойчивости молекулярных комплексов в ряду:



Второй этап исследования заключался в оценке влияния процесса экстраординации на образование изопорфиринов.

При добавлении избытка пероксида бензоила к экстракомплексу ZnTPP(Py) в хлороформе в течение времени наблюдались спектральные изменения, представленные на рис. 2.

Таблица 2

Константа устойчивости (K_y) и термодинамические параметры (ΔH° , ΔS°) образования молекулярных комплексов ZnTPP с азотсодержащими экстралигандами в хлороформе

Table 2. Stability constant (K_y) and thermodynamic parameters (ΔH° , ΔS°) of the formation of ZnTPP molecular complexes with nitrogen-containing extra ligands in chloroform

Азотсодержащий лиганд	$\Delta\lambda$, нм		$K_y \cdot 10^{-3}$, л/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)
	I	II			
Имидазол [18]	18,3	20,9	$10,85 \pm 0,21$	$-16,26 \pm 0,07$	$22,3 \pm 0,21$
2-метилимидазол	15	14	$5,02 \pm 0,31$	$-17,33 \pm 0,15$	$12,66 \pm 0,14$
Пиридин [19]	18,2	15,0	$3,5 \pm 0,15$	$-17,29 \pm 0,17$	$8,9 \pm 0,6$

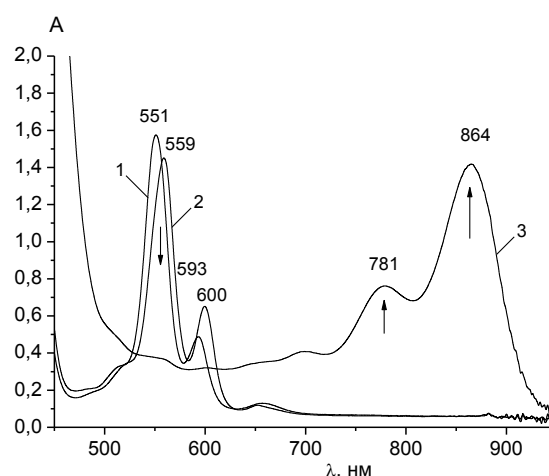


Рис. 2. ЭСП: 1 – ZnTPP в CHCl_3 ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л); 2 – ZnTPP + Py ($1,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в CHCl_3 ; 3 – ZnTPP(Py) в CHCl_3 с добавлением ПБ ($5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) через 3 ч 40 мин, температура 298 К
Fig. 2. Electronic absorption spectra: 1 – ZnTPP in CHCl_3 ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l); 2 – ZnTPP + Py ($1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in CHCl_3 ; 3 – ZnTPP(Py) in CHCl_3 with the addition of PB ($5,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) after 3 h and 40 m, the temperature is 298 K

Электронные спектры поглощения, представленные на рис. 2, показывают, что при добавлении пиридина к порфирилату цинка происходит характерное смещение полосы поглощения металлопорфирина в видимой части спектра с 551 нм на 559 нм, характерное для образования экстракомплекса ZnTPP(Py) [16, 17]. При добавлении избытка пероксида бензоила к этому экстракомплексу происходит постепенное уменьшение полос поглощения в видимой области и рост полос поглощения в ближней ИК-области, что соответствует образованию изопорфирина [1, 5]. Процесс протекает во времени, поэтому была рассчитана константа скорости реакции в соответствии с методикой [10]

(табл. 3). Очевидно, что константа скорости образования изопорфирина ZnTPP(Py) ниже, чем изопорфирина ZnTPP. Следует отметить, что введение в систему 500-кратного и более избытка пиридина по отношению к металлопорфиру приводит к значительному замедлению процесса образования изопорфина – время реакции увеличивается до нескольких суток.

Добавление 2-метилимидазола и имидазола в иницирующую систему ZnTPP – ПБ значительно замедляет процесс образования изопорфина цинка – какие-либо спектральные изменения можно зафиксировать только спустя 2 сут. В условиях данного эксперимента рассчитать кинетические параметры процесса образования изопорфина невозможно.

Таблица 3

Эффективные константы скорости реакции образования изопорфиринов цинка в хлороформе, T = 298 K
Table 3. Effective rate constants of the reaction of the zinc isoporphyrins formation in chloroform, T = 298 K

Соединение	Положение полос	$K_{эф} \cdot 10^4$, моль ⁻¹ /л
isoZnTPP [5]	780 нм, 860 нм	4,3±0,06
iso(Py)ZnTPP	781 нм, 864 нм	3,69±0,15
iso(Im)ZnTPP	-	-
iso(2MeIm)ZnTPP	-	-

Экспериментально установлено, что природа координирующих добавок значительно влияет на образование изопорфиринов. Чем выше устойчивость экстракомплексов, тем ниже вероятность образования изопорфиринов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bhuyan J.** Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* 2015. V. 44. N 36. P. 15742-15756. doi:10.1039/c5dt01544h.
2. **Bhuyan J.** Nucleophilic ring-opening of iron(III)-hydroxyisoporphyrin. *Dalton Trans.* 2016. V. 45(6). P. 2694-2699. DOI:10.1039/c5dt03905c.
3. **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. Amer. Chem. Soc.* 2013. V. 135(44). P. 16248-16251. DOI:10.1021/ja405739m.
4. **Ehudin M.A., Senft L., Franke A., Ivanović-Burmazović I., Karlin K.D.** Formation and Reactivity of New Isoporphyrins: Implications for Understanding the Tyr-His Cross-Link Cofactor Biogenesis in Cytochrome c Oxidase. *J. Amer. Chem. Soc.* 2019. V. 141(27). P. 10632-10643. DOI:10.1021/jacs.9b01791.
5. **Mwakwari S.C., Wang H., Jensen T.J.** Syntheses, properties and cellular studies of metalloisoporphyrins. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2011. V. 15. P. 918-929. DOI: 10.1142/S108842461100380X.

ВЫВОДЫ

Обобщение полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы.

Основываясь на результатах изучения процесса экстраординации 2-метилимидазола мезотетрафенилпорфирином цинка в хлороформе, можно расположить молекулярные комплексы по уменьшению устойчивости в ряд: ZnTPP(Im) > ZnTPP(2-MeIm) > ZnTPP(Py).

Дальнейшее изучение процесса образования изопорфиринов цинка путем взаимодействия экстракомплексов с избытком пероксида показало, что чем устойчивее экстракомплекс, тем ниже скорость образования изопорфиринов.

Таким образом, введение координирующих добавок можно использовать в качестве регулятора процесса образования изопорфиринов металлов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0008). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

The study was carried out within the framework of the State Task (project No. FZZW-2020-0008). The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

REFERENCES

1. **Bhuyan J.** Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* 2015. V. 44. N 36. P. 15742-15756. DOI:10.1039/c5dt01544h.
2. **Bhuyan J.** Nucleophilic ring-opening of iron(III)-hydroxyisoporphyrin. *Dalton Trans.* 2016. V. 45. N. 6. P. 2694-2699. DOI:10.1039/c5dt03905c.
3. **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. Amer. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N. 44. P. 16248-16251. DOI:10.1021/ja405739m.
4. **Ehudin M.A., Senft L., Franke A., Ivanović-Burmazović I., Karlin K.D.** Formation and Reactivity of New Isoporphyrins: Implications for Understanding the Tyr-His Cross-Link Cofactor Biogenesis in Cytochrome c Oxidase. *J. Amer. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N. 27. P. 10632-10643. DOI:10.1021/jacs.9b01791.
5. **Mwakwari S.C., Wang H., Jensen T.J.M.** Syntheses, properties and cellular studies of metalloisoporphyrins. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2011. V. 15. P. 918-929. DOI: 10.1142/S108842461100380X.

6. **Boudiaf M., Liang Yi., Lamare R., Weiss J., Ibrahim H., Goldmann M., Bentouhami E., Badets V., Choua S., Le Breton N., Bonnefont A., Ruhlmann L.** Stable isoporphyrin copolymer: Electrochemical mechanism and behavior and photovoltaic properties. *Electrochimica Acta*. 2019. V. 309. P. 432-449. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.050.
7. **Койфман О.И., Агеева Т.А., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Якушев А.А., Томилова Л.Г., Дубинина Т.В., Ци-вадзе А.Ю., Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Кона-рев Д.В., Хасанов С.С., Любовская Р.Н., Ломова Т.Н., Королев В.В., Зенькевич Э.И., Блаудек Т., фон Борци-ковски К., Цан Д.Р.Т., Миронов А.Ф., Брагина Н.А., Ежов А.В., Жданова К.А., Стужин П.А., Пахомов Г.Л., Русакова Н.В., Семенишин Н.Н., Смола С.С., Парфенюк В.И., Вашурин А.С., Макаров С.В., Деревеньков И.А., Мамардашвили Н.Ж., Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Новиков И.В., Притмов Д.А., Грин М.А., Суворов Н.В., Цыганков А.А., Фёдоров А.Ю., Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Кустов А.В., Белых Д.В., Березин Д.Б., Соловьёва А.Б., Тимашев П.С., Милаева Е.Р., Грачёва Ю.А., Додо-хова М.А., Сафроненко А.В., Шпаковский Д.Б., Сырбу С.А., Губарев Ю.А., Киселёв А.Н., Койфман М.О., Ле-бедева Н.Ш., Юрина Е.С.** Макрогетероциклические со-единения – ключевое звено в создании новых функциональ-ных материалов и молекулярных устройств. *Макрогетеро-циклы*. 2020. 13(4). С. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
8. **Mwakwari C., Fronczek F.R., Smith K.M.** b-Bilene to a,c-biladiene transformation during syntheses of isoporphyrins and porphyrins. *Chem. Comm*. 2007. V. 22. P. 2258-2260. DOI:10.1039/b705182d.
9. **Takeda Y., Takahara Sh., Kobayashi Y.** Isoporphyrins. Near-Infrared dyes with noticeable photochemical and redox properties. *Chem. Lett*. 1990. P. 2103-2106.
10. **Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румян-цева Ю.В., Койфман О.И.** Взаимодействие цинкового комплекса мезо-тетрафенилпорфирина с органическими пероксидами в растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. техно-логия*. 2011. Т. 54. № 3. С. 104-108.
11. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Alexandriyskiy V.V., Koif- man O.I.** Formation of Initiating Systems on the Basis of Cobalt Porphyrins and Benzoyl Peroxide in Chloroform and Methyl Methacrylate. *Macroheterocycles*. 2011. V. 4. N. 1. P. 22-25.
12. **Николаева О.И., Кандагалова Э.Р., Агеева Т.А.** Син-тез и исследование сополимеров глицидилметакрилата и медного комплекса метилфеофорбида “а” в растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 41-48. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6308.
13. **Глазкова М.Е., Петрова М.В., Родина Ю.С., Родина С.С., Агеева Т.А.** Спектральные свойства мезо-тетрафе-нилпорфиринатов цинка и кобальта в полимерных плен-ках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 110-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6301.
14. **Лебедева Н.Ш., Вьюгин А.И., Павлычева Н.А.** Термо-динамика комплексообразования цинк(II)тетрафенил-порфирина с аминами. *Журнал физ. химии*. 2004. Т. 78. № 1. С. 5-8.
15. **Тороповцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.** Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Под ред. Проф. А. Ф. Николаева. Л.: «Химия». 1972. 416 с.
16. **Королева Т.А., Койфман О.И., Березин Б.Д.** Термоди-намика и спектроскопия экстраординации имидазола и этанола на цинк-порфиринах. Координационная хи-мия. 1981. Т. 7. № 11. С. 1642-1647.
6. **Boudiaf M., Liang Yi., Lamare R., Weiss J., Ibrahim H., Goldmann M., Bentouhami E., Badets V., Choua S., Le Breton N., Bonnefont A., Ruhlmann L.** Stable isoporphyrin copolymer: Electrochemical mechanism and behavior and photovoltaic properties. *Electrochimica Acta*. 2019. V. 309. P. 432-449. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.050.
7. **Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Awerin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Du-binina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck Th., von Bor- czyskowski Ch., Dietrich I, Zahn R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berезin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrбу S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S.** Macro- heterocyclic compounds - a key building block in new func- tional materials and molecular devices. *Macroheterocycles*. 2020. V. 13 (4). P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
8. **Mwakwari C., Fronczek F.R., Smith K.M.** b-Bilene to a,c-biladiene transformation during syntheses of isoporphyrins and porphyrins. *Chem. Comm*. 2007. V. 22. P. 2258-2260. DOI:10.1039/b705182d
9. **Takeda Y., Takahara Sh., Kobayashi Y.** Isoporphyrins. Near-Infrared dyes with noticeable photochemical and redox properties. *Chemistry letters*. 1990. P. 2103-2106.
10. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I., Rumyan- tseva Yu.V., Koifman O.I.** Interaction of zinc complex of meso-tetraphenylporphyrin with organic peroxides in solu- tion. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2011. V. 54. N 3. P. 104-108 (in Russian).
11. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Alexandriyskiy V.V., Koif- man O.I.** Formation of Initiating Systems on the Basis of Cobalt Porphyrins and Benzoyl Peroxide in Chloroform and Methyl Methacrylate. *Macroheterocycles*. 2011. V. 4. N. 1. P. 22-25.
12. **Nikolaeva O.I., Kandagalova E.R., Ageeva T.A.** Synthesis and investigation of copolymers of glycidylmethacrylate and copper complex methyl pheophorbide “a” in solution. *Chem- ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 11. P. 41-48. DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6308.
13. **Glazkova M.E., Petrova M.V., Rodina Yu.S., Rodina S.S., Ageeva T.A.** Spectral properties of zinc and cobalt meso-tetraphenylporphyrins in polymer films. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 10. P. 110-116 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6301.
14. **Lebedeva N.Sh., V'yugin A.I., Pavlycheva N.A.** The ther- modynamic parameters parameters of complex formation be- tween zinc(II)tetraphenylporphyrin and amines. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2004. V. 78. N 1. P. 1-4 (in Russian).
15. **Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M.** Laboratornyi praktikum po khimii i tekhnologii vysokomolekulyarnykh soedinenii [Practicum on Chemistry and Technology]. Leningrad: Khimiya. 1972. 416 p. (in Russian).

17. Агеева Т.А., Коифман О.И. Металлопорфирины: от экстракомплексов с малыми молекулами к супрамолекулярным системам. // В кн.: Успехи химии порфиринов. С-Петербург: НИИ Химии СПбГУ. 2004. Т. 4. С. 218-244.
18. Андреев В.П., Соболев П.С., Тафеенко В.А. Координация Zn-тетрафенилпорфирина с производными пиридина в хлороформе и в твердой фазе. *Журнал общей химии*. 2017. Т. 87. Вып. 7. С. 1179-1187.
19. Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Коифман О.И. Супрамолекулярные комплексы порфиринов. *Успехи химии*. 2005. Т. 74(8). С. 839-855.
20. Зайцева С.В., Зданович С.А., Коифман О.И. Структура и координационные свойства стерически напряженного мезо-алкилзамещенного Zn-порфирина. *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 6. С. 973-978.
21. Singh N.G., Borah K.D., Majumder S., Bhuyan J. Ethanol coordinated zinc trimethoxyphenyl porphyrin: Structure, theoretical studies and formation of isoporphyrin. *J. Molec. Struct.* 2019. V. 127116. DOI:10.1016/j.molstruc.2019.127116.
22. Bhuyan J., Sarkar S. Oxidative Degradation of Zinc Porphyrin in Comparison with Its Iron Analogue. *Chemistry - A Eur.J.* 2010. V. 16(35). P. 10649-10652. DOI:10.1002/chem.201001073.
23. Зайцева С.В., Зданович С.А., Коифман О.И. Координационные свойства цинк-5,15-ди(орто-аминофенил)-октаалкилпорфирина в реакции с одно- и двухосновными азотсодержащими основаниями. *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. № 10. С. 1667-1674.
24. Андреев В.П., Соболев П.С., Зайцев Д.О., Ремизова Л.А., Тафеенко В.А. Координация Zn-тетрафенилпорфирина с вторичными и третичными аминами. *Журнал общей химии*. 2014. Т. 84. Вып. 10. С. 1702-1711.
25. Андреев В.П., Соболев П.С., Зайцев Д.О., Тимофеев С.М. Влияние природы растворителя на координацию производных пиридина с Zn-тетрафенилпорфирином. *Журнал общей химии*. 2018. Т. 88. № 10. С. 1665-1670. DOI: 10.1134/S0044460X1810013X.
16. Koroleva T.A., Koifman O.I., Berezin B.D. Thermodynamics and spectroscopy of the extracoordination of imidazole and ethanol on zinc porphyrins. *Zhurn. Koord. Khim.* 1981. V. 7. N 11. P. 1642-1647 (in Russian).
17. Ageeva T.A., Koifman O.I. Metalloporphyrins: from extracomplexes with small molecules to supramolecular systems. // In: *Advances in Porphyrin Chemistry*. St. Petersburg: Research Institute of Chemistry of St. Petersburg State University. 2004. V. 4. P. 218-244 (in Russian).
18. Andreev V.P., Sobolev P.S., Tafeenko V.A. Coordination of zinc tetraphenylporphyrin with pyridine derivatives in chloroform solution and in the solid phase. *Zhurn. Obsh. Khim.* 2017. V. 87. P. 1572-1579 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363217070210.
19. Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. Supramolecular porphyrin complexes. *Usp. Khim.* 2005. V. 74. N. 8. P. 765-780 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2005v074n08ABEH001056.
20. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. Structure and coordination properties of sterically strained meso-alkyl-substituted Zn porphyrin. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. P. 901-905. DOI: 10.1134/S0036023608060156. (in Russian).
21. Singh N.G., Borah K.D., Majumder S., Bhuyan J. Ethanol coordinated zinc trimethoxyphenyl porphyrin: Structure, theoretical studies and formation of isoporphyrin. *J. Molec. Struct.* 2019. V. 127116. DOI:10.1016/j.molstruc.2019.127116.
22. Bhuyan J., Sarkar S. Oxidative Degradation of Zinc Porphyrin in Comparison with Its Iron Analogue. *Chem. - A Europ. J.* 2010. V. 16(35). P. 10649-10652. DOI:10.1002/chem.201001073.
23. Zaitseva S.V., Zdanovitch S.A., Koifman O.I. Coordination properties of zinc 5,15-di(ortho-aminophenyl)octaalkylporphyrin in reactions with mono- and dibasic nitrogen bases. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P. 1574-1580 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023610100141.
24. Andreev V.P., Sobolev P.S., Zaitsev D.O. et al. Coordination of secondary and tertiary amines to zinc tetraphenylporphyrin. *Zhurn. Obsh. Khim.* 2014. V. 84. P. 1979-1988 (in Russian). DOI: 10.1134/S107036321410020X.
25. Andreev V.P., Sobolev P.S., Zaitsev D.O. et al. Effect of the Solvent on the Coordination of Pyridine Derivatives with Zn Tetraphenylporphyrin. *Zhurn. Obsh. Khim.* 2018. V. 88. P. 2108-2113 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363218100134.

Поступила в редакцию 28.05.2021

Принята к опубликованию 05.08.2021

Received 28.05.2021

Accepted 05.08.2021