

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ 5,10,15,20-ТЕТРА(4-ОН-ФЕНИЛ) ПОРФИРИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

А.О. Плотникова, Ю.Б. Иванова, Н.Ж. Мамардашвили

Анна Олеговна Плотникова

Факультет фундаментальной и прикладной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: forwime19@gmail.com

Юлия Борисовна Иванова \*, Нугзар Жораевич Мамардашвили

Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: jjiv@yandex.ru \*, ngm@isc-ras.ru

*В настоящей работе методом спектрофотометрического титрования изучены реакции основного взаимодействия 5,10,15,20-тетра (4-ОН-фенил)порфирина в ацетонитриле с хлорной кислотой и проведена химическая кинетика лиганда с ацетатом цинка в диметилформамиде. Получены константы основной диссоциации протонированных кислот 5,10,15,20-тетра (4-ОН-фенил)порфирина и кинетические параметры реакции образования соответствующего цинкового комплекса. В работе проведен сравнительный анализ полученных собственных и литературных данных по основным и комплексообразующим свойствам 5,10,15,20-тетра(4-ОН-фенил) порфирина и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в ацетонитриле и диметилформамиде в интервале 298-333 К, что позволило сделать ряд интересных выводов, касающихся стабилизации ионных форм лиганда в ацетонитриле и диметилформамиде и влияния растворителя на глубину протонирования лиганда и кинетическую скорость образования соответствующих цинковых комплексов. В работе показано, что стабилизация ионных форм лиганда при переходе от ацетонитрила к диметилформамиду снижает глубину протонирования лиганда, что отражается в уменьшении значений констант диссоциации катионных форм порфирина и кинетической скорости, и соответствующих энергетических затрат на реакцию образования  $ZnT(4-OH-Ph)P$ . В работе показано, что реакционная способность лиганда в диполярной апротонной среде может регулироваться изменением свойств этой среды, что позволяет прогнозировать процессы синтеза соединений с заданными свойствами.*

**Ключевые слова:** порфирины, координационные свойства, кинетика

UDC: 547.979.733:574.24

## INVESTIGATION OF COORDINATION PROPERTIES OF 5,10,15,20-TETRA(4-OH-PHENYL) PORPHYRIN IN ACETONITRILE AND DIMETHYLFORMAMIDE

A.O. Plotnikova, Yu.B. Ivanova, N.Zh. Mamardashvili

Anna O. Plotnikova

Higher Chemistry College, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: forwime19@gmail.com

Yulia B. Ivanova \*, Nugzar Zh. Mamardashvili

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: jjiv@yandex.ru \*, ngm@isc-ras.ru

*In the present work the reactions of basic interaction of 5,10,15,20-tetra(4-OH-phenyl) porphyrin in acetonitrile with the perchloric acid are studied by the method of spectrophotometric titration. And the chemical kinetics of ligand with zinc acetate in the dimethylformamide was carried out. The constant of the basic dissociation of the protonated acids of 5,10,15,20-tetra(4-OH-phenyl) porphyrin and kinetic parameters of the reaction of the formation of the zinc complex was obtained. The comparative analysis of our own obtained data and literature data according to the basic and coordination properties of 5,10,15,20-tetra(4-OH-phenyl) porphyrin and 5,10,15,20-tetraphenyl porphyrin in acetonitrile and dimethylformamide in the range of 298-333K was carried out, which made it possible to draw a number of the interesting conclusions, which are concerned with the stabilization of the ionic forms of ligand in the acetonitrile and the dimethylformamide and the influence of solvent on the depth of the protonation of ligand and the kinetic rate of the formation of the corresponding zinc complexes. It is shown that the stabilization of the ionic forms of ligand upon transfer from the acetonitrile to dimethylformamide reduces the depth of the protonation of ligand, which is reflected in the decrease of the values of the dissociation constants of the cation forms of porphyrin, and the kinetic rate and the corresponding power expenditures for the reaction of the formation of ZnT(4-OH-Ph)P. It is shown that reactivity of ligand in the dipolar proton-free medium can be regulated by a change in the properties of this medium, which makes it possible to forecast the processes of the synthesis of compounds with the assigned properties.*

**Key words:** porphyrines, coordination properties, kinetics

**Для цитирования:**

Плотникова А.О., Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж. Исследование комплексообразующих свойств 5,10,15,20-тетра(4-ОН-фенил) порфирина в ацетонитриле и диметилформамиде. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 65–71.

**For citation:**

Plotnikova A.O., Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh. Investigation of coordination properties of 5,10,15,20-tetra(4-OH-phenyl) porphyrin in acetonitrile and dimethylformamide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 65–71.

Известно [1], что растворитель следует рассматривать как средство управления химическими процессами и, исследуя процессы, проходящие в растворах, следует учитывать, что реакционные свойства лиганда теснейшим образом связаны с сольватацией всех участников реакционной системы. Среди растворителей, используемых в процессах комплексообразования порфириновых лигандов, наиболее часто используемыми являются дипольные апротонные растворители N,N-диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил со сравнительно высокими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon > 15$ ), дипольными моментами ( $\mu > 2D$ ) и константами автопротолиза ( $pK_{ai}$  29 и 34), позволяющими проводить исследования в широком диапазоне pH [2]. Этот выбор растворителей также обусловлен тем, что при проведении ряда химических превращений реакционная способность вступающих в химический процесс компонентов регулируется хорошей растворимостью (сольватацией) вступающих в реакцию веществ в данном типе растворителя. Кроме этого, процессы координации, протекающие с участием порфирино-

вых хромофоров в этих растворителях сопровождаются легко фиксируемым изменением свойств анализируемой системы [3-5], а каталитическая активность таких систем определяется главным образом строением образующихся в растворах кислотно-основных комплексов, ионизирующая способность которых зависит от степени переноса протона от молекулы кислоты к молекуле основания (растворителя) [6]. Ранее [3] нами была изучена кинетика образования цинковых комплексов 5,10,15,20-тетрафенилпорфина ( $H_2TPhP$ ) и 5,10,15,20-тетра(4-ОН-фенил) ( $H_2T(4-OH-Ph)P$ ) порфирина в ацетонитриле.

В продолжение исследований в настоящей работе изучены основные свойства  $H_2T(4-OH-Ph)P$  в ацетонитриле (298 К) и кинетика образования  $ZnT(4-OH-Ph)P$  в ДМФА в интервале 303-323 К.

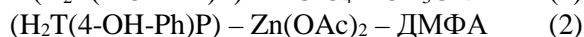
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

ЭСР растворов исследуемых лигандов и их металлокомплексов регистрировали на спектрофотометре Cary 100 фирмы Varian. Методики проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных проводились аналогично [3, 4]. В качестве растворителей использовались дипольные апротонные

растворители ацетонитрил и N,N-диметилформамид высокой степени очистки (содержание воды менее чем 0,03%), в которых исходные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждалось исходными спектрами порфиринов. Порфирин H<sub>2</sub>T(4-ОН-Ph)P синтезировали по методикам, описанным в [5-9]. Ацетат цинка марки «ч.д.а.» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380-390 К согласно [10].

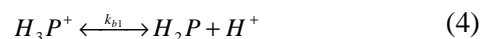
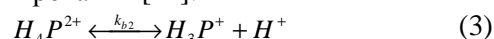
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование основных (система 1) и комплексообразующих с Zn(OAc)<sub>2</sub> (система 2) свойств H<sub>2</sub>T(4-ОН-Ph)P проводили спектрофотометрическим методом [3, 4] в термостатируемых кварцевых кюветках на шлифах при 298-333 К, не менее трех параллельных опытов при каждой температуре (рис. 1-3, табл. 1). Колебания температуры в ходе опыта не превышали ±0,1 К. Во всех случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки (рис. 1, 2).



В процессе спектрофотометрического титрования (система 1), как видно из изменений электронного спектра поглощения (рис. 1), наблюдалось образование двух семейств изобестических точек, каждому из которых соответствовало свое семейство спектральных кривых, что является свидетельством реализации процессов (3, 4). Параметры электронных спектров поглощения пред-

ставлены в табл. 1. Однако, на кривой титрования не наблюдалось отдельных ступеней, что свидетельствует о близких значениях ступенчатых констант протонирования [11].



Количественные величины ступенчатых констант основной ионизации для исследованного соединения в системе (1) при 298К были вычислены по уравнению (5) (табл. 2). Ошибка в определении константы составляла ±3-5%.

$$pK_b = pH + \lg Ind \quad (5)$$

Здесь  $K_b$  – константа основности соединения по первой ( $K_{b1}$ ) или второй ( $K_{b2}$ ) ступеням;  $Ind$  – индикаторное отношение  $[H_3P^+]/[H_2P]$  для первой ступени или индикаторное отношение  $[H_4P^{2+}]/[H_3P^+]$  для второй ступени протонирования или  $[H_4P^{2+}]/[H_2P]$  для совмещенного процесса ( $K_{b1} \cdot K_{b2}$ ), pH – аналитическое значение кислотности раствора, создаваемого титрантом (0,01 моль/л раствором HClO<sub>4</sub> в ацетонитриле), рассчитанное с использованием полученных ранее данных спектропотенциометрического исследования pH-функции стеклянного электрода (ЭСЛ 43-07) в АН и температурной калибровки электродной системы ЭСЛ 43-07 – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ 1-М3, заполненный раствором Et<sub>4</sub>NCl, насыщенным при 293 К) по m-нитроанилину (pKa = 7,6) по установленной зависимости pH – lgC<sub>HClO<sub>4</sub></sub> [12]. Результаты спектропотенциометрического титрования (рис. 1) представлены в табл. 1, 2.

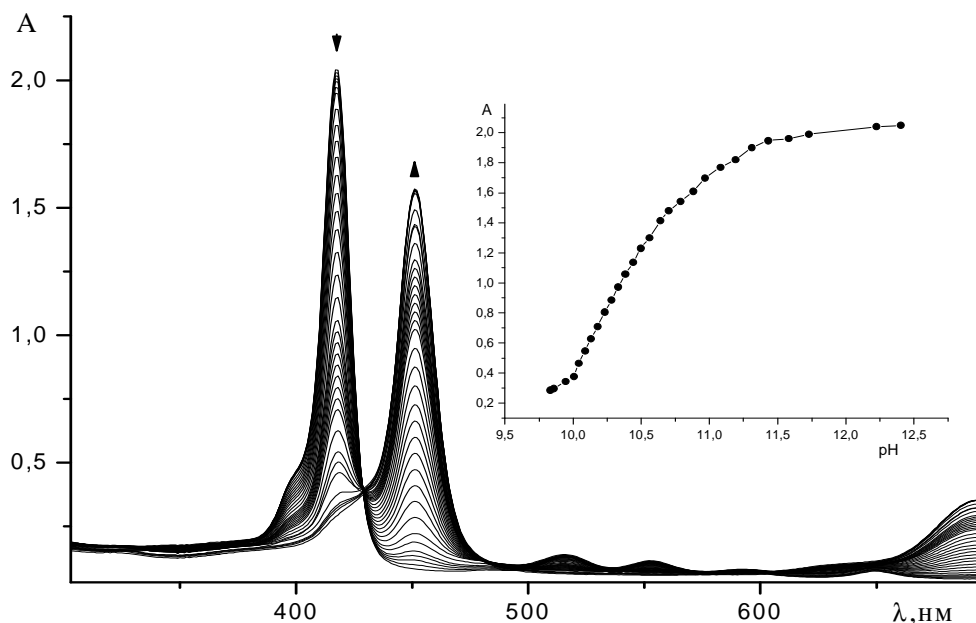


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения для H<sub>2</sub>T(4-ОН-Ph)P (C<sub>порф</sub> = 3,75 · 10<sup>-5</sup> моль/л), C<sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 0 – 5,89 · 10<sup>-5</sup> моль/л в системе (1) при 298 К и кривая спектрофотометрического титрования на аналитической длине волны λ = 417 нм  
Fig. 1. The change in electron absorption spectra of H<sub>2</sub>T(4-ОН-Ph)P (C<sub>por</sub> = 3.75 · 10<sup>-5</sup> mol/l), C<sub>HClO<sub>4</sub></sub> = 0 – 5.89 · 10<sup>-5</sup> mol/l) in the system (1), 298 K and the titration curve of H<sub>2</sub>T(4-ОН-Ph)P (λ = 417 nm)

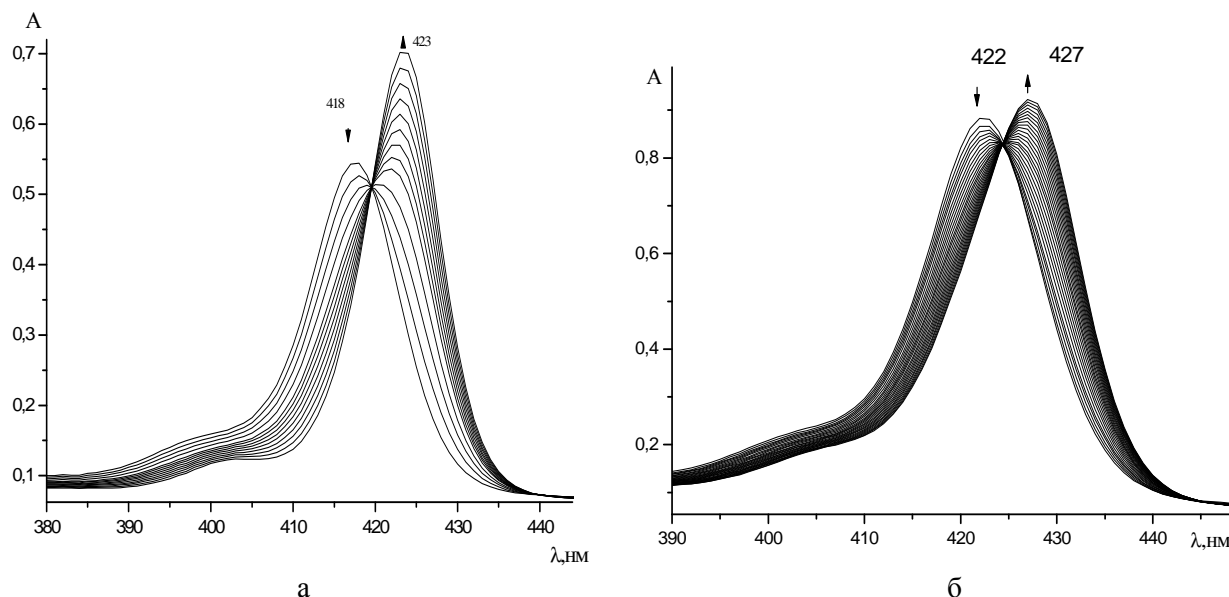


Рис. 2. Изменения ЭСП в ходе реакции координации  $H_2T(4-OH-Ph)P$  ацетатом цинка в ацетонитриле при 298 К ( $C_{порф} = 1,01 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{Zn(OAc)_2} = 1,84 \cdot 10^{-3}$  моль/л) [3] (а); Изменения ЭСП в ходе реакции координации  $H_2T(4-OH-Ph)P$  ацетатом цинка в системе (2) при 313 К ( $C_{порф} = 1,31 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{Zn(OAc)_2} = 1,37 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (б)

Fig. 2. The change in electron absorption spectra in a course of the coordination reaction of  $H_2T(4-OH-Ph)P$  with acetate zinc in acetonitrile, 298 K ( $C_{por} = 1.01 \cdot 10^{-5}$  mol/l), ( $C_{Zn(OAc)_2} = 1.84 \cdot 10^{-3}$  mol/l) [3] (a); B) The change in electron absorption spectra in a course of the coordination reaction of  $H_2T(4-OH-Ph)P$  with acetate zinc in the system (2), 298 K ( $C_{por} = 1.31 \cdot 10^{-5}$  mol/l), ( $C_{Zn(OAc)_2} = 1.37 \cdot 10^{-3}$  mol/l) (b)

Таблица 1

Параметры ЭСП молекулярных и протонированных форм порфиринов и их комплексов с цинком  
Table 1. Parameters of electron absorption spectra of the molecular and protonated forms of porphyrins and their zinc complexes

Порфирин	Core	$\lambda_4(lg\varepsilon)$	$\lambda_3(lg\varepsilon)$	$\lambda_2(lg\varepsilon)$	$\lambda_1(lg\varepsilon)$
$H_2TPhP$ (АН) [3]	413(4,09)	511(3,02)	545(2,87)	589(2,82)	646(2,83)
$ZnTPhP$ (АН) [3]	420(4,34)	-	555(3,42)	594(3,08)	-
$H_2T(4-OH-Ph)P$ (АН)	417(4,73)	516(3,72)	553(3,60)	593(3,37)	649(4,41)
$H_4T(4-OH-Ph)P^{2+}$ (АН)	-	451(4,62)	-	-	694(4,99)
$ZnT(4-OH-Ph)P$ (АН) [3]	423(4,84)	-	556(3,75)	598(3,66)	-
$H_2TPhP$ (ДМФА) [4]	416(4,67)	513(3,60)	548(3,41)	-	645(3,31)
$H_2T(4-OH-Ph)P$ (ДМФА) [4]	422(4,82); 487sh(3,64)	518(3,81)	558(3,75)	595(3,51)	653(3,57)
$H_4T(4-OH-Ph)P^{2+}$ (ДМФА) [4]	-	457(4,70)	-	-	703(4,10)
$ZnT(4-OH-Ph)P$ (ДМФА)	427(4,84) 521sh(3,58)	-	562(3,82)	-	604(3,68)

Примечание:  $H_2TPhP$  - 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин;  $H_2T(4-OH-Ph)P$  - 5,10,15,20-тетра(4-ОН-фенил) порфирин;  $ZnTPhP$  - цинковый комплекс 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина;  $ZnT(4-OH-Ph)P$  - цинковый комплекс 5,10,15,20-тетра(4-ОН-фенил) порфирина;  $\varepsilon$  ((моль/л) $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) - молярный коэффициент поглощения (молярный коэффициент экстинкции), погрешность в определении по результатам трех параллелей опытов составила 1-3%

Note:  $H_2TPhP$  - 5,10,15,20-tetraphenylporphine;  $H_2T(4-OH-Ph)P$  - 5,10,15,20-tetra(4-OH-phenyl)porphyrin;  $ZnTPhP$  - zinc complex of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin;  $ZnT(4-OH-Ph)P$  - zinc complex of 5,10,15,20-tetra(4-OH-phenyl)porphyrin;  $\varepsilon$  ((mol/l) $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) - molar adsorption coefficient (molar extinction coefficient), error on the results of third parallel measurement was 1-3%

Реакции образования металлопорфиринов, как правило, имеют первый кинетический порядок по лиганду [5]. Образование комплексов порфиринов с двухзарядными катионами металлов в неводных растворах можно представить уравнением (6):



здесь X – ацидолиганд, Solv – молекула растворителя, n – координационное число катиона металла,  $H_2P$  – порфириновый лиганд (в нашем случае

$H_2T(4-OH-Ph)P$ ), M – катион металла (в нашем случае  $Zn^{2+}$ ).

Расчет полученных кинетических параметров проводили по уравнениям (7)–(10). Кинетические опыты проводили в условиях стократного избытка соли  $Zn(OAc)_2$  по отношению к порфирину, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ( $k_{эф}$ ) реакции комплексообразования (6) по уравнению (7).

$$k_{эф} = (1/t) \ln[(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)], \quad (7)$$

здесь  $A_0, A, A_\infty$  – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени  $t$  и по окончании реакции соответственно.

Константы скорости  $n+1$  порядка рассчитывали по уравнению (8).

$$k_{n+1} = k_{эф} \cdot C_{M(OAc)_2}^n \quad (8)$$

где  $n$  – порядок реакции (6) по соли, (в табл. 2 величина  $k_{n+1}$  представлена для стандартной температуры как  $kv^{298}$ ).

Энергию активации ( $E_a$ ) для изученного температурного диапазона рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

или  $E_a = 19,1 \cdot [(T_1 \cdot T_2)/(T_2 - T_1)] \lg(k_2/k_1), \quad (9)$

а энтропию процесса образования переходного состояния ( $\Delta S^\ddagger$ ) по уравнению:

$$\Delta S^\ddagger = 19,1 \cdot \lg k_{298} + E_a/T - 253. \quad (10)$$

Для определения величины  $k_{эф}$  использовали выборку из 40-50 экспериментальных точек на прямолинейных участках в соответствующих зависимостях изменения оптической плотности  $\ln(C_0/C_{H2P}/C_{H2P})$  от  $t$  (с) в каждом из трех параллельных опытов (рис. 3). Усредненное значение  $k_{эф}$  использовалось для расчета  $kv$  (при доверительной вероятности 0,90, погрешность определения константы составляла до  $\pm 0,03$  ед.). Расчет  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  проводили для каждого из параллельных опытов по уравнениям (9) и (10); за окончательный вариант брали усредненное значение этих величин и погрешность рассчитывалась как отклонение от среднеарифметического значения. Кинетические параметры реакции координации порфирина  $H_2T(4-OH-Ph)P$  ацетатом цинка в системе (2) представлены данными табл. 2. В табл. 2 приведено значение  $kv$  для 298 К, которое найдено экстраполяцией зависимости, приведенной на рис. 4.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции координации тетрафенилпорфирина и его производных ацетатом цинка в системах (1) и (2)

Table 2. Kinetic parameters of the reaction of coordination of tetraphenylporphyrin and its derivatives by zinc acetate in the systems (1) and (2)

Порфирин	$C_{Zn(OAc)_2}$ , моль/л	$kv^{298}$ , л·моль/с	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	$pKb_{1,2}$
$H_2TPPh$ (АН) [3]	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$0,302 \pm 0,029$	$70 \pm 2$	$-46 \pm 2$	$19,8 \pm 0,2$ (АН) $6,15 \pm 0,10$ (ДМФА) [13]
$H_2T(4-OH-Ph)P$ (АН) [3]	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$0,875 \pm 0,018$	$60 \pm 3$	$-53 \pm 2$	$11,3 \pm 0,2$ (АН)
$H_2T(4-OH-Ph)P$ (ДМФА)	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$0,34 \pm 0,001$	$90 \pm 4$	$-38 \pm 4$	$5,50 \pm 0,30$ (ДМФА) [4]

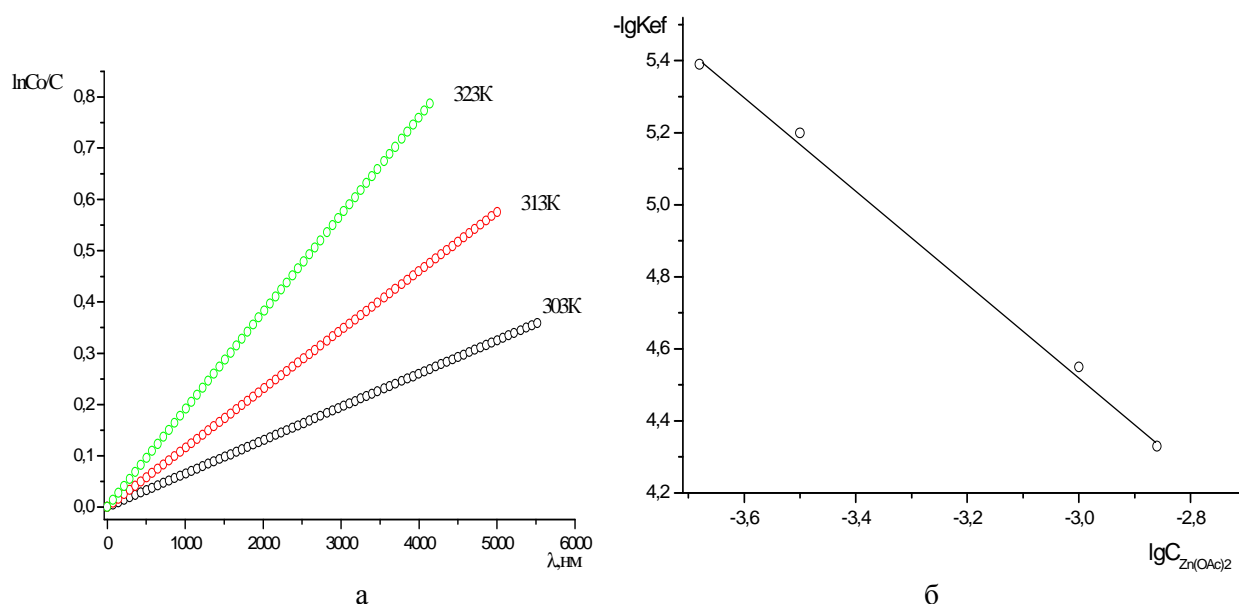


Рис. 3. Зависимость  $\ln(C_0/C)$  от  $t$  для реакции образования цинковых комплексов  $H_2T(4-OH-Ph)P$  в системе (2) ( $C_{порф} = 1,31 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_{Zn(OAc)_2} = 1,37 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при температурах 303-323 К (а); Зависимость  $-\lg k_{эф}$  от  $-\lg C_{Zn(OAc)_2}$  для реакции образования  $ZnT(4-OH-Ph)P$ , в системе (2) при 303 К (тангенс угла наклона равен 1,02, коэффициент корреляции равен 0,998) (б)

Fig. 3. The dependence of  $\ln(C_0/C)$  on  $t$  for reaction of the formation of zinc complexes of  $H_2T(4-OH-Ph)P$  in the system (2) ( $C_{por} = 1.31 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $C_{Zn(OAc)_2} = 1.37 \cdot 10^{-3}$  mol/l) at temperatures of 303-323 K (a); The dependence of  $-\lg k_{эф}$  on  $-\lg C_{Zn(OAc)_2}$  for reaction of the formation of  $ZnT(4-OH-Ph)P$  in the system (2) at 303 K (slope tangent is equal to 1.02, correlation coefficient it is equal to 0.998) (б)

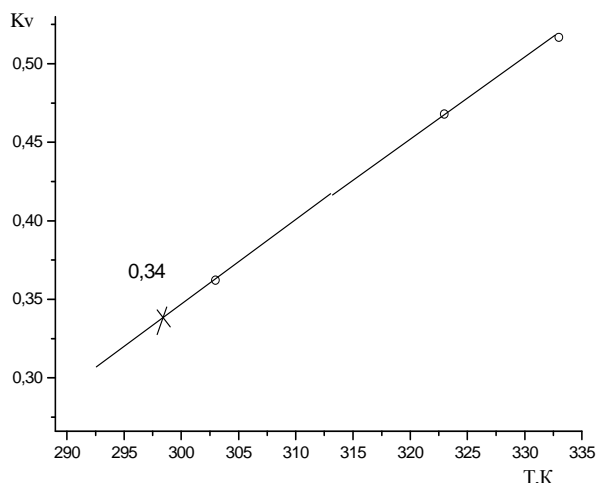


Рис.4. Зависимость  $K_v$  от  $T$  для процесса в системе (2)  
Fig.4. The dependence of  $K_v$  on temperature for a process in the system (2)

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что введение четырех электронодонорных гидроксильных групп в молекулу тетрафенилпорфина приводит к увеличению электронной плотности на третичных атомах азота, что и проявляется в росте основных свойств лиганда в большей степени в ацетонитриле и в меньшей в ДМФА. Это, вероятно, связано со стабилизацией ионных форм лиганда за счет сольватации, и как следствие, экранирования реакционного центра молекулы, вступающей в конкуренцию за протон.

Константа скорости образования  $ZnT(4-OH-Ph)P$  в ацетонитриле почти в 3 раза выше константы скорости образования  $ZnTPhP$  при более низких ( $\sim 10$  кДж/моль) энергетических затратах, что, вероятно, также является результатом изменения заряда на внутрициклических атомах азота. Этот вывод хорошо согласуется с ранее полученными данными о суммарном индукционном и резонансном эффекте электронодонорных заместителей ( $-OH$ ,  $-NH_2$ ) в 4-положениях мезо-арильных фрагментов тетрафенилпорфина, приводящем к

повышению основности тетрапиррольного лиганда по сравнению с незамещенным тетрафенилпорфином [4]. Константа скорости образования  $ZnT(4-OH-Ph)P$  в ДМФА почти в 3 раза меньше константы скорости образования  $ZnT(4-OH-Ph)P$  в ацетонитриле, при этом энергетические затраты на реализацию процесса значительно возрастают ( $\sim 30$  кДж/моль). Этот экспериментальный факт, вероятно, связан с устойчивой координационной сферой комплексообразующей соли в ДМФА и, по мнению авторов [13-15], объясняется образованием ассоциативных связей молекул растворителя с противоионами  $M^+$  или  $X^-$ .

Процесс образования  $ZnT(4-OH-Ph)P$  в ДМФА протекал при высоких температурах в отличие от процесса комплексообразования  $ZnT(4-OH-Ph)P$  в ацетонитриле, что является следствием сольватационных факторов, обусловленных влиянием растворителя [5, 14]. Растворитель, стабилизируя ионные формы лиганда за счет сольватации, экранирует реакционные центры молекулы, вступая в конкуренцию за протон, при этом снижается глубина протонирования (протоны в растворе первоначально связываются растворителем и лишь затем передаются на реакционный центр  $H_2P$ ). Литературные данные [5, 14, 16] свидетельствуют, что ацетонитрил, в отличие от ДМФА, слабо сольватирует как катионные, так и анионные частицы лигандов, а значит степень передачи протона на реакционный центр лиганда в нем выше, выше и глубина протонирования лиганда, как следствие происходит снижение специфической сольватации на  $NH$ -центрах.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что реакционная способность лиганда в дипольной апротонной среде может регулироваться изменением свойств этой среды, что позволяет прогнозировать процессы синтеза соединений с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Фиалков Ю.Я.** Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия. 1990. 240 с.
2. **Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Гупс Э.** Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: И. Л. 1958. 518 с.
3. **Иванова Ю.Б., Парфенов А.С., Мамардашвили Н.Ж.** Исследование комплексообразующих и флуоресцентных свойств тетрафенилпорфина и 5,10,15,20-тетра(4-ОН-фенил)порфина в ацетонитриле. *Ж. физ. химия*. 2017. Т. 91. № 1. С. 93-98.
4. **Иванова Ю.Б., Разгоняев О.В., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж.** Влияние химической модификации макроцикла и кислотности среды на спектральные и основные свойства тетрафенилпорфина в системе  $HCl$  -

#### REFERENCES

1. **Fialkov Yu.Ya.** Solvent as a tool for control of technological process. L.: Khimiya. 1990. 240 p. (in Russian).
2. **Vaysberg A., Proskauer E., Riddik J., Hoopes E.** Organic solvents. Physical properties and the methods of cleaning. M.: I. L. 1958. 518 p.
3. **Ivanova Yu.B., Parfenov A.S., Mamardashvili N.Zh.** Chelation and Fluorescence Properties of Tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-Tetra(4-hydroxyphenyl)porphyrin in Acetonitrile. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 1. P. 94-99. DOI: 10.1134/S0036024416120153.
4. **Ivanova Yu.B., Razgonyaev O.V., Semeikin A.S., Mamardashvili N.G.** Effect of the chemical modification of a macrocycle and the acidity of a medium on the spectral properties

- N,N-диметилформамид при 298 К. *Журн. физ. химии*. 2016. Т.90. № 5. С. 742-747.
5. **Березин Б.Д.** В кн.: Успехи химии порфиринов. Под ред. Голубчикова О.А. СПб.: Изд. НИИ Химии СПбГУ. 1997. Т. 1. 94 с.
  6. **Verhé R., De Kimpe N., De Buyck L., Tilley M., Scham N.** Reactions of N-1-(2,2,2-Trichloroethylidene)t. Butylamine With Nucleophilic Reagents. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1977. V. 86. P. 879-885. DOI: 10.1002/bscb.19770861108.
  7. **Longo F.R., Finarely M.G., Kim J.B.** The synthesis and some physical properties of ms-tetra(pentafluorophenyl)-porphin and ms-tetra(pentachlorophenyl)porphin. *J.Heterocycl. Chem.* 1969. V. 6. P. 927-931. DOI: 10.1002/jhet.5570060625.
  8. **Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.** Синтез тетрафенилпорфинов с активными группами в фенильных кольцах. I. Получение тетра-(4-аминофенил)порфина. *ХГС*. 1982. № 10. С. 1354-1357.
  9. **Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д., Сырбу С.А.** Синтез тетрафенилпорфинов с активными группами в фенильных кольцах. Получение тетра(оксифенил)порфинов. *ХГС*. 1983. Т. 18. № 10. С. 1359-1361.
  10. **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** Чистые химические реактивы. М.: Химия. 1974. 407 с.
  11. **Бернштейн И.Я.** Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. С. 202.
  12. **Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Дао Тхе Нам, Вашурин А.С.** Зависимость основных свойств мезонитрозамещенных производных  $\beta$ -октаэтилпорфирина от природы заместителя. *Журн. физ. химии*. 2014. V. 88. № 10. P.1670-1676.
  13. **Andrianov V.G., Malkova O.V.** Acid-base properties of porphyrins in non-aqueous solutions. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 2. P. 130-138.
  14. **Березин Б.Д.** Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. 333 с.
  15. **Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е. М.** Строение и свойства пространственно искаженных порфиринов. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 3. С. 263-268.
  16. **Березин Б.Д.** К вопросу о протонировании тетрапиррольных лигандов и их комплексов. *Журн. общ. химии*. 1973. Т. 43. № 12. С. 2738-2745.
- and basicity of tetraphenylporphyrin in HCl-N,N-dimethylformamide system at 298K. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. N 5. P. 994-999. DOI: 10.7868/S0044453716050174.
5. **Berezin B.D.** In book: Advances of porphyrin chemistry. Ed. Golubchikov O.A. SPb.: Izd. NII Khim. SPbGU. 1997. V. 1. 94 p. (in Russian).
  6. **Verhé R., De Kimpe N., De Buyck L., Tilley M., Scham N.** Reactions of N-1-(2, 2, 2-Trichloroethylidene)t. Butylamine With Nucleophilic Reagents. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1977. V. 86. P. 879-885. DOI: 10.1002/bscb.19770861108.
  7. **Longo F.R., Finarely M.G., Kim J.B.** The synthesis and some physical properties of ms-tetra(pentafluorophenyl)-porphin and ms-tetra(pentachlorophenyl)porphin. *J.Heterocycl. Chem.* 1969. V. 6. P.927-931. DOI: 10.1002/jhet.5570060625.
  8. **Semeiykin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D.** Synthesis of tetraphenylporphines with the active groups in the phenyl rings. I. Obtaining tetra- (4-aminofenil) porphine. *HGS*. 1982. N 10. P. 1354-1357 (in Russian).
  9. **Semeiykin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D., Syrбу S.A.** Synthesis of tetraphenylporphines with the active groups in the phenyl rings. Obtaining of tetra (oxyphenyl)porphines. *HGS*. 1983. V. 18. N 10. P. 1359-1361 (in Russian).
  10. **Karyakin Yu.V., Angelov I.I.** Pure chemical reagents. M.: Khimiya. 1974. 407 p. (in Russian).
  11. **Bernshteyn I.Ya.** Spectrophotometric analysis in organic chemistry. L.: Khimiya. 1986. P. 202 (in Russian).
  12. **Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B, Dao The Nam, Vashurin A.S.** Dependence of the basic properties of meso-nitro-substituted derivatives of  $\beta$ -octaethylporphyrin on the nature of substituents. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2014. V. 88. N 10. P. 1670 – 1676. DOI: 10.1134/S0036024414100288. (in Russian).
  13. **Andrianov V.G., Malkova O.V.** Acid-base properties of porphyrins in non-aqueous solutions. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 2. P 130-138. DOI: 10.6060/mhc2009.2.130
  14. **Berezin B.D.** Porphyrines: structure, properties, synthesis. M.: Nauka. 1985. 333 p. (in Russian).
  15. **Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M.** Structure and the property of three-dimensional distorted porphyrins. *Uspekhi Khimii*. 2005. V. 74. N 3. P. 263-268 (in Russian).
  16. **Berezin B.D.** On question about the protonation of tetrapyrrole ligands and their complexes. *Zhurn. Obshch. Khim.* 1973. V. 43. N 12. P. 2738-2745 (in Russian).

Поступила в редакцию 16.12.2016  
Принята к опубликованию 17.05.2017

Received 16.12.2016  
Accepted 17.05.2017