

СИНТЕЗ, КООРДИНАЦИОННЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗО-ДИНИТРОЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5,15-ДИФЕНИЛ- β -ОКТААЛКИЛПОРФИНА

С.Г. Пуховская, Ю.Б. Иванова, Д.А. Ерзунов, А.С. Семейкин, С.А. Сырбу

Светлана Геннадьевна Пуховская, Дмитрий Андреевич Ерзунов

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 10, Иваново, Россия, 153000

E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Александр Станиславович Семейкин

Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, просп. Шереметевский, 7, Россия, 153000

E-mail: semeikin@isuct.ru

Юлия Борисовна Иванова

Лаборатория «Координационной химии макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Россия, 153045

E-mail: jjiv@yandex.ru

Сырбу Сергей Александрович

Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Россия, 153045

E-mail: syrby@isuct.ru

В настоящей работе представлены результаты синтеза и спектрофотометрических исследований спектральных, кислотно-основных, координационных свойств нитропроизводных мезо-дифенил- β -октаалкилпорфирина в сравнении с 2,8,12,18,3,7,13,17-октаэтилпорфирином и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,15-динитропорфирином. Для изучения кислотно-основных свойств порфиринов использован метод спектрофотометрического титрования хлорной кислотой (для определения константы основности) и 1,8-диазабипцикло[5,4,0]ундец-7-еном (ДБУ) (для определения константы кислотности). Приведены спектральные характеристики ионизированных форм 5,15-динитро-10,20-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфина (I) и 5,15-динитро-10,20-бис(4-нитрофенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфирина (II) и соответствующие суммарные константы кислотной ($pK_a(I) = 6,00$ и $pK_a(II) = 5,27$) и основной ($pK_b(I) = 19,78$ и $pK_b(II) = 19,83$) ионизации. Изучение реакций комплексообразования порфиринов с ацетатом цинка проводили спектрофотометрическим методом в чистом ацетонитриле и в смешанном растворителе АН + ДБУ. Проанализировано влияние степени деформации тетрапиррольного макрокольца, электронных эффектов заместителей и кислотности среды на координационные и кислотно-основные свойства порфиринов. Показано, что реакции образования металлопорфиринов с анионными формами порфиринов протекают со значительно более высокими скоростями, чем с молекулярными, при этом наблюдается снижение энергетических параметров реакции. Это, очевидно, обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–H связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью

сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии. Таким образом, определение условий существования дианионных форм порфиринов дает теоретическое основание для разработки новых сенсорных систем распознавания и определения концентрации катионов металлов в жидких средах за счет резкого увеличения скорости образования металлопорфиринов в присутствии органического основания.

Ключевые слова: порфирины, металлопорфирины, кислотно-основные свойства, координационные свойства

SYNTHESIS, COORDINATION AND ACID-BASE PROPERTIES OF MESO-DINITROSUBSTITUTED DERIVATIVES OF 5,15-DIPHENYL- β -OCTAALKYLPORPHINE

S.G. Pukhovskaya, Yu.B. Ivanova, D.A. Erzunov, A.S. Semeykin, S.A. Syrбу

Svetlana G. Pukhovskaya, Dmitry A. Erzunov

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Aleksander S. Semeykin

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: semeikin@isuct.ru

Yulia B. Ivanova

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compound, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: jjiv@yandex.ru

Sergei A. Syrбу*

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

E-mail: syrby@isuct.ru*

Presented work shows results of synthesis and spectrophotometric researches on properties of meso-dinitrosubstituted derivatives of 5,15-diphenyl- β -octaalkylporphyrin nitroderivatives in comparison with 2,8,12,18,3,7,13,17-octaethylporphyrin and 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,15-dinitroporphyrin. The method of spectrophotometric titration with perchloric acid (for determining the basicity constant) and 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) was used in order to study the acid-base properties of porphyrins, namely to determine the acidity constant. The spectral characteristics of the ionized forms of 5,15-dinitro-10,20-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporfin-F (I) and 5,15-dinitro-10,20-bis(4-nitrophenyl)-2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetraethylporphyrin (II) and the corresponding total constants of the acidic (pK_a (I) = 6.00 and pK_a (II) = 5.27) and the basic (pK_b (I) = 19.78 and pK_b (II) = 19.83) ionization were provided. The reaction of complexation of porphyrins with zinc acetate was studied by spectrophotometric method in pure acetonitrile and in mixed AN + DBU solvent. The influence of the degree of deformation of the tetrapyrrole macroring, the electronic effects of substituents and the acidity of the medium on the coordination and acid-base properties of porphyrins was analyzed. It was shown that the reactions of formation of metalloporphyrins with anionic porphyrin forms proceed with much higher rates compared to molecular ones, that is accompanied with a decrease in the energy parameters of the reaction. This is evidently due to the absence of energy costs for the deformation and cleaving N-H bonds of the reaction center, as well as the stronger polarization of the molecule,

and as a consequence, the higher degree of solvation of anionic forms of porphyrins in the transition state. Thus, the determination of the conditions for the existence of dianionic forms of porphyrins gives grounds for the development of new sensor systems for the recognition and determination of the concentration of metal cations in liquid media due to a sharp increase in the rate of formation of metalloporphyrins in the presence of an organic base.

Keywords: metal porphyrins, substituents, acid-base properties, coordination properties

Для цитирования:

Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Ерзунов Д.А., Семейкин А.С., Сырбу С.А. Синтез координационные и кислотно-основные свойства мезо-динитрозамещённых производных 5,15-дифенил-β-октаалкилпорфина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 17–28

For citation:

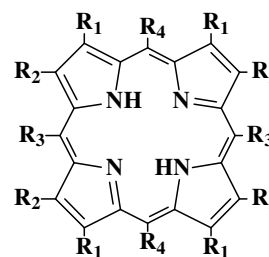
Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Erzunov D.A., Semeykin A.S., Syrbu S.A. Synthesis, coordination and acid-base properties of meso-dinitrosubstituted derivatives of 5,15-diphenyl-β-octaalkylporphine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 6. P. 17–28

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и металлопорфирины широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение. Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой не только для решения фундаментальных проблем (механизмы превращения энергии в процессе фотосинтеза, получение синтетических переносчиков кислорода и др.), но и многих практически важных вопросов, например, создание сенсорных и каталитически активных материалов нового поколения. Многообразие полезных свойств порфиринов и их аналогов связано с особенностями их строения [1–5]. Таким образом, успешное решение вопросов фундаментальных исследований, а также практического применения соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации методов синтеза порфиринов и возможности химической модификации периферии макрокольца [6]. Введение заместителей различной природы дает возможность варьирования физико-химических свойств соединений класса порфиринов в широких пределах. Базой в этом случае являются знания основных фундаментальных свойств уже известных порфиринов. Это, прежде всего, количественные характеристики реакций, определяющие возможности их применения. Известно, что наличие большого числа объемных заместителей оказывает огромное влияние на кислотно-основные свойства порфина – лиганда и, в зависимости от природы растворителя, увеличивает (в основных растворителях) или замедляет (в растворителях кислой природы) скорость реакции комплексообразования на несколько порядков [7–13]. Однако сами замести-

тели, являясь донорами или акцепторами электронов, способны в той или иной мере влиять на скорость процесса комплексообразования, а также изменять устойчивость ионизированных форм тетрапиррольного лиганда [14–17].

С целью систематического изучения влияния степени деформации тетрапиррольного макрокольца, электронных эффектов заместителей и кислотности среды на координационные и кислотно-основные свойства порфиринов, в настоящей работе представлены результаты синтеза и спектрофотометрических исследований свойств нитропроизводных мезо-дифенил-β-октаалкилпорфина в сравнении с ранее изученными 2,8,12,18,3,7,13,17-октаэтилпорфирином и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,15-динитропорфирином [9]. Структурные формулы исследованных порфиринов: 5,15-динитро-10,20-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфина и 5,15-динитро-10,20-бис(4-нитрофенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетраэтилпорфина и их аналогов представлены ниже.



I: R₁ = Me, R₂ = Et, R₃ = Ph, R₄ = NO₂

II: R₁ = Me, R₂ = Et, R₃ = (4-NO₂Ph), R₄ = NO₂

III: R₁ = R₂ = Et, R₃ = R₄ = H

IV: R₁ = R₂ = Et, R₃ = H, R₄ = NO₂

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные спектры (ИК) снимали на спектрометре Avatar 360 FT-IR в таблетках KBr, спектры протонного магнитного резонанса (^1H ЯМР) записывали на спектрометре Bruker 500 в дейтерохлороформе (внутренний стандарт TMS). Масс-спектры снимали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol с толщиной слоя 0,5 мм ("Merck"), элюент: гексан – бензол в соотношении 1:1.

10,20-Динитро-5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфин (I)

К перемешиваемому раствору 130,7 мг (0,21 ммоль) 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфина в 5,0 мл трифторуксусной кислоты прибавляли раствор 60,0 мг (0,87 ммоль) нитрита натрия в 1,0 мл воды, затем смесь перемешивали 1,5 ч при комнатной температуре и выливали в 50 мл воды, нейтрализовали раствором аммиака до перехода окраски, осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Осадок растворяли в бензоле и хроматографировали на силикагеле, элюируя бензолом, элюат упаривали и осаждали продукт метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 80 мг (52,8%). *Rf*: 0,14 (бензол); 0,76 (бензол-метанол; 40:1).

ЭСП λ_{max} , нм (lg ϵ): 730 (3,70); 650 (3,89); 581 (4,01); 488 (5,01) (хлороформ).

^1H ЯМР (вн. ст. TMS) δ , м.д.: 8,13-8,17m (4H, 2,6-H-Ph); 7,78-7,82m (6H, 3,4,5-H-Ph); 3,18q (8H, $J = 7,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Et}$); 1,99s (12H, CH_3); 1,20t (12H, $J = 7,4$ Hz, $\text{CH}_3\text{-Et}$) (CDCl_3).

MALDI-TOFF-MS: m/z 721,565 $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено: 721,882.

ИК ν , cm^{-1} : 2968; 2928; 2876; 1527 ($\delta_{\text{as}}\text{NO}_2$); 1447; 1354 ($\delta_{\text{s}}\text{NO}_2$); 1139; 1059; 1002; 946; 809; 708.

10,20-Динитро-5,15-бис(4-нитрофенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфин (II)

К перемешиваемому раствору 150 мг (0,21 ммоль) 5,15-бис(4-нитрофенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфина в 5,0 мл трифторуксусной кислоты прибавляли раствор 150 мг (2,17 ммоль) нитрита натрия 2,0 мл воды, затем смесь выдерживали 4 сут при комнатной температуре и выливали в 50 мл воды, нейтрализовали раствором аммиака до перехода окраски, осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при ком-

натной температуре. Порфирин растворяли в бензоле и хроматографировали на силикагеле, элюируя бензолом, элюат упаривали и осаждали продукт метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 110 мг (64,6%). *Rf*: 0,61 (бензол-метанол; 30:1).

ЭСП λ_{max} , нм (lg ϵ): 695 (3,64); 619 (3,87); 547 (4,23); 459 (5,00) (хлороформ); 692 (4,02); 622 (3,98); 565 (3,76); 482 (5,17) (TFA-хлороформ)

^1H ЯМР (вн. ст. TMS) δ , м.д.: 8,87d (4H, $J = 8,6$ Hz, 2,6-H-Ar); 8,68d (4H, $J = 8,6$ Hz, 3,5-H-Ar); 2,65q (8H, $^1J = 7,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Et}$); 1,98s (12H, CH_3); 1,23t (12H, $^1J = 7,6$ Hz, $\text{CH}_3\text{-Et}$) -0,17bs (4H, NH) ($\text{CDCl}_3\text{-TFA}$).

MALDI-TOFF-MS: m/z 811,565 $[\text{M}+\text{H}]^+$ вычислено: 811,876.

ИК ν , cm^{-1} : 2977; 2930; 2873; 1594; 1523 ($\delta_{\text{as}}\text{NO}_2$); 1453; 1345 ($\delta_{\text{s}}\text{NO}_2$); 1139; 1103; 1052; 1007; 941; 851; 808; 708.

5,15-Дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфин (V)

При перемешивании к раствору 1,2 г (5,21 ммоль) 3,3'-диэтил-4,4'-диметил-дипирролилметана IV и 0,6 мл (7,75 ммоль) бензальдегида в 400 мл хлористого метилена в атмосфере CO_2 прибавляли раствор 1,0 г (10,6 ммоль) монохлоруксусной кислоты в 20 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в темноте 4 ч, добавляли 1,9 г (78 ммоль) *пара*-хлоранила и выдерживали 12 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли, и остаток промывали 5%-ным раствором гидроксида натрия, водой и высушивали. Для очистки растворяли в хлороформе, хроматографировали на оксиде алюминия III степени активности по Брокману, элюируя хлороформом, растворитель упаривали и перекристаллизовывали порфирин из смеси хлороформ-метанол. Выход – 1,25 г (76,1%). *Rf* = 0,40 (бензол-гептан, 1:1); 0,50 (хлороформ-гептан, 1:1).

ЭСП λ_{max} , нм (lg ϵ): 625 (3,30); 574 (3,85); 542 (3,70); 508 (4,23); 409 (5,34).

^1H ЯМР (вн. ст. TMS) δ , м.д.: 10,26 s (2H, 10,20-H); 8,10 dt (4H, $J = 7,9$ Hz, $^1J = 1,6$ Hz, 2,6-H-Ph); 7,82 tt (2H, $J = 7,9$ Hz, $^1J = 1,6$ Hz, 4-H-Ph); 7,76 tt (4H, $J = 7,9$ Hz, $^1J = 1,6$ Hz, 3,5-H-Ph); 4,04 q (8H, $^2J = 7,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Et}$); 2,51 s (12H, CH_3); 1,80 t (12H, $^2J = 7,7$ Hz, $\text{CH}_3\text{-Et}$); -2,39 bs (2H, NH) (CDCl_3)

MALDI-TOFF-MS: m/z 630,512 $[\text{M}]^+$ вычислено: 630,880.

5,15-Бис(4-нитрофенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфин (VI)

При перемешивании к раствору 0,6 г (2,6

ммоль) 3,3'-диэтил-4,4'-диметилпирролилметана VII, и 0,4 г (2,6 ммоль) 4-нитробензальдегида в 200 мл хлористого метилена в атмосфере CO₂ прибавляли раствор 0,5 г (3,9 ммоль) монохлоруксусной кислоты в 20 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в темноте 4 ч, добавляли 1,9 г (78 ммоль) *para*-хлоранила и выдерживали 12 ч при комнатной температуре. Растворитель отгоняли и остаток промывали 5%-ным раствором гидроксида натрия, водой и высушивали. Для очистки растворяли в хлороформе, хроматографировали на оксиде алюминия III степени активности по Брокману, элюируя хлороформом, растворитель упаривали и перекристаллизовывали порфирин из смеси хлороформ-метанол. Выход 0,45 г (48,0%). *Rf*: 0,57 (бензол).

ЭСП $\lambda_{\max, \text{нм}}$ (lg ϵ): 626 (3,4), 575 (3,9), 542 (3,8), 508 (4,2), 408 (5,2).

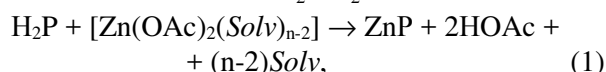
¹H ЯМР (вн. ст. TMS) δ , м.д.: 10,37s (2H, 10,20-H); 8,86d (4H, $J = 8,5\text{Hz}$, 2,6-H-Ar); 8,56d (4H, $J = 8,5\text{Hz}$, 3,5-H-Ar); 3,79q (8H, $^1J = 7,7\text{Hz}$, CH₂-Et); 2,30s (12H, CH₃); 1,42t (12H, $^1J = 7,7\text{Hz}$, CH₃-Et); -2,46bs (4H, NH) (TFA-CDCl₃).

MALDI-TOFF-MS: m/z 721,412 [M+H]⁺ вычислено: 721,882.

С целью изучения кислотно-основных свойств порфиринов использован метод спектрофотометрического титрования хлорной кислотой (для определения константы основности) и 1,8-диазабипцикло[5,4,0]ундец-7-еном (ДБУ) (для определения константы кислотности). В качестве депротонирующего агента был выбран 1,8-диазабипцикло[5,4,0]ундец-7-ен, константа ионизации сопряженной кислоты которого в ацетонитриле равна $pK_a = 13,2$ [21]. HClO₄ и ДБУ использовали без дополнительной очистки. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных соответствовала представленным в работах [11, 22-23]. Погрешность в определении констант ионизации составляла не более 3-5%. При спектрофотометрическом титровании в качестве растворителя использовался диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее чем 0,03%), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) и скорость реакций образования комплексов порфиринов (I, II) измеряли на спектрофотометрах «Shimadzu UV-1800» и «Hitachi U-2000». Измерения проводили в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 288 до 348 К.

Колебание температуры не превышало $\pm 0,1$ К. Во всех изученных случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки, а реакция подчинялась первому порядку по порфирину, о чем свидетельствует прямолинейный характер зависимости $\ln(C^0_{\text{H}_2\text{P}}/C_{\text{H}_2\text{P}})$ от τ (с) (рис. 1).



где H₂P – порфирин, Zn – центральный катион металла, OAc – ацидолиганд – анион соли, Solv – лиганд – молекула растворителя, *n* – координационное число катиона металла. Методика расчета кинетических параметров реакций образования металлопорфиринов представлена в работах [24, 25].

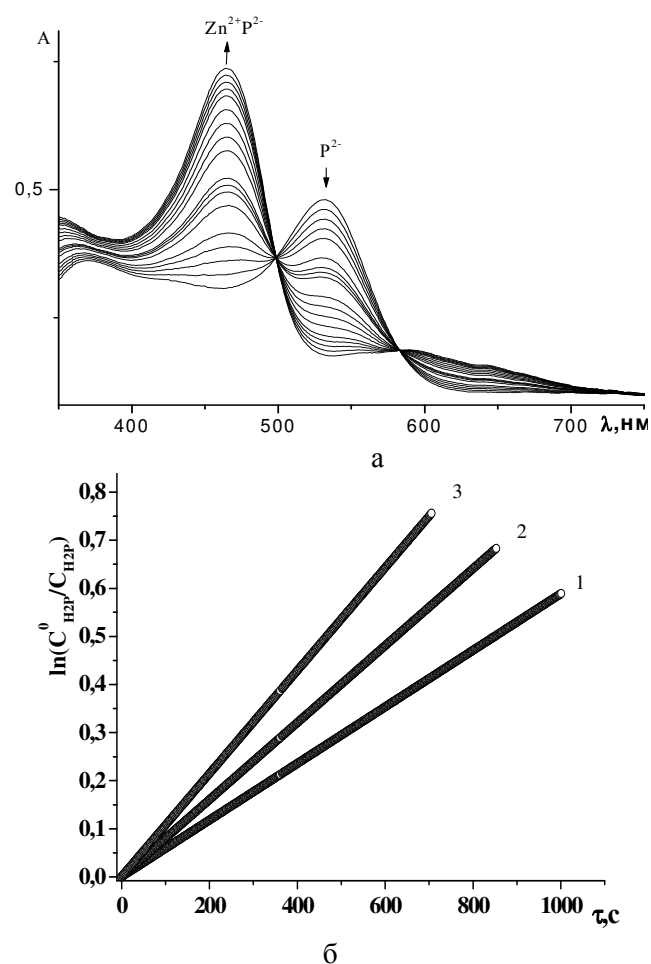


Рис. 1. а) Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина II ацетатом цинка в системе CH₃CN-ДБУ при 298 К, (C_{порф} 1, 1,9 · 10⁻⁵ моль/л; C_{Zn(OAc)₂} = 4,85 · 10⁻³ моль/л); б) зависимость $\ln(C^0_{\text{H}_2\text{P}}/C_{\text{H}_2\text{P}})$ от τ (с) для реакции образования цинкового комплекса порфирина H₂P при температурах: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318 К (C_{порф} = 1,19 · 10⁻⁵ моль/л; C_{ZnAc2} = 1,29 · 10⁻³ моль/л)

Fig. 1. а) Changes in electron adsorption spectrum in a course of the reaction of coordination of porphyrin II with zinc acetate in the system CH₃CN-DBU at 298 K, (C_{por} = 1.19 · 10⁻⁵ mol/l; C_{Zn(OAc)₂} = 4.85 · 10⁻³ mol/l); б) dependence of $\ln(C^0_{\text{H}_2\text{P}}/C_{\text{H}_2\text{P}})$ on

τ (c) for the reaction of formation of zinc complex of porphyrin H₂P at temperatures: 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318 K ($C_{\text{por}} = 1.19 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $C_{\text{ZnAc}_2} = 1.29 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые порфирины **I**, **II** синтезированы нитрованием порфиринов **V**, **VI** нитритом натрия в трифторуксусной кислоте аналогично [18]

(схема 1), последние, в свою очередь, получены конденсацией 4,4'-диметил-3,3'-диэтилдипирролилметана-2,2' **VII** [19] с соответствующими бензальдегидами под действием хлоруксусной кислоты в хлористом метиле, в инертной атмосфере, с последующим окислением промежуточного порфириногена *n*-хлоранилом согласно видоизмененной методике [20] (схема 2).

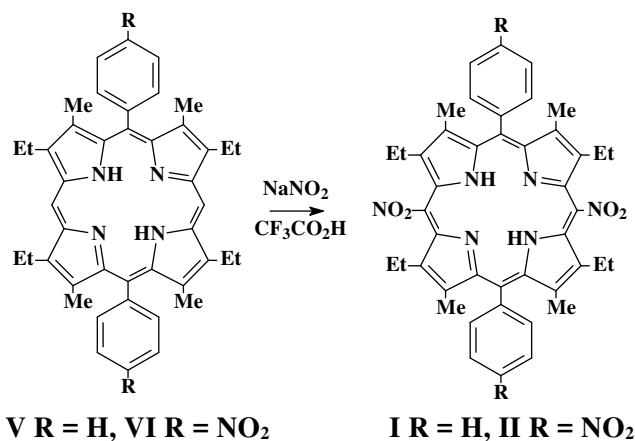


Схема 1
Scheme 1

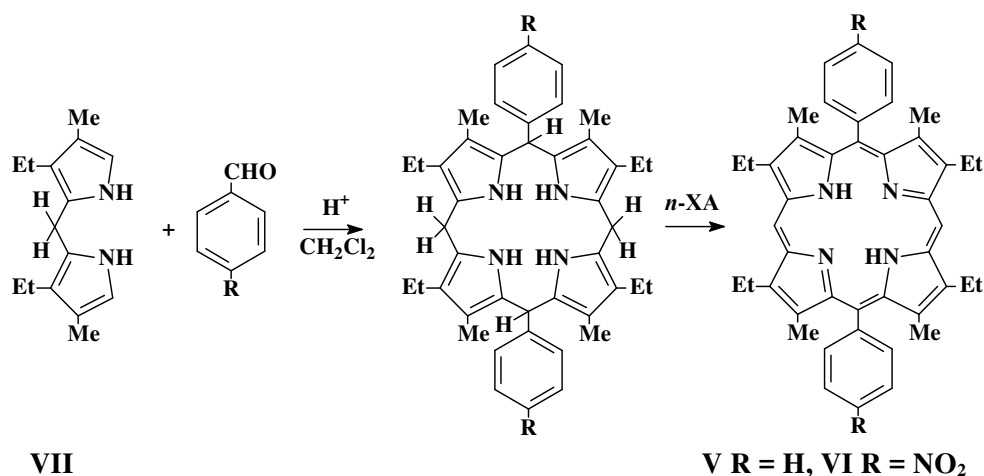


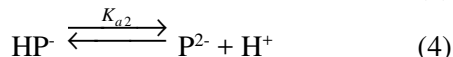
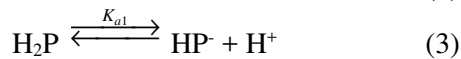
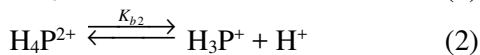
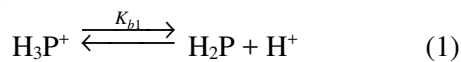
Схема 2
Scheme 2

Спектральные характеристики исследованных порфиринов (табл. 1) и данные компьютерного моделирования [13] свидетельствуют в пользу деформированной структуры «*sad*» – типа мезо-нитрозамещенных порфиринов (**I** и **II**). Предыдущие исследования мезо-фенилзамещенных производных октаэтилпорфирина показали, что отмеченные структурные изменения опосредованно влияют на электронное строение макроцикла, снижая

его ароматичность и повышая электронную плотность на атомах азота координационного центра порфирина. Таким образом, увеличиваются как основные, так и кислотные свойства молекулы [26, 27].

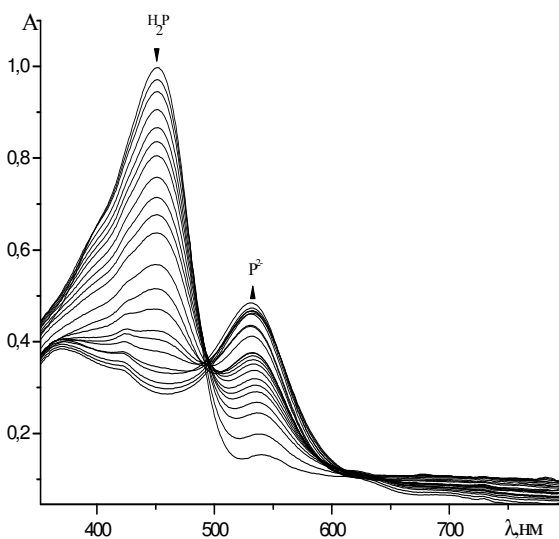
Известно, что порфирины при определённых условиях могут образовывать химически устойчивые катионные и анионные формы лиганда. В первом приближении (без участия растворителя

и стабилизации образующихся частиц (противоионами) процессы кислотно-основного взаимодействия порфиринов могут быть представлены следующими равновесиями:

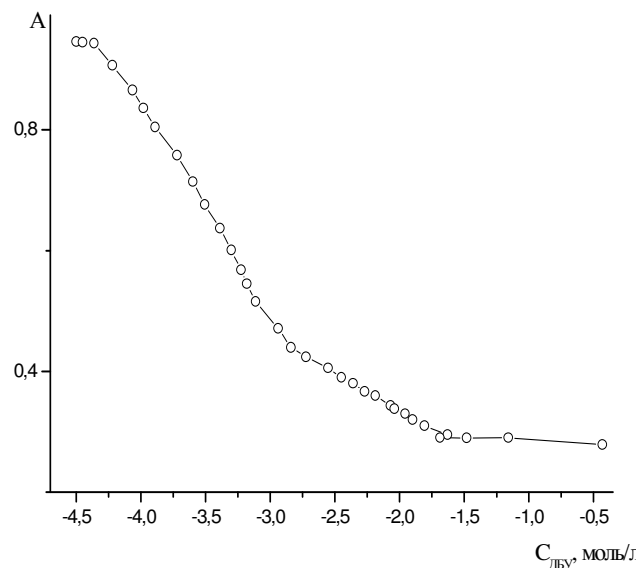


В настоящей работе основные свойства порфиринов (**I**, **II**) изучены методом спектрофотометрического титрования в системе ацетонитрил – хлорная кислота (система **1**), а кислотные, соответственно, ацетонитрил – 1,8-диазабцикло[5,4,0]ундец-7-ен (система **2**) при $T = 298 \text{ K}$. В процессе тит-

рования в спектрах поглощения соединений **I**, **II** (при изучении как основных, так и кислотных свойств) наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствует своя система изосбестических точек (на рис. 2 приведены характерные примеры для порфирина **II**). С возрастанием концентрации титранта электронный спектр поглощения молекулярной формы порфиринов (H_2P) плавно трансформировался в электронный спектр конечной формы диканиона P^{2-} или дианиона P^{2-} .



а



б

Рис. 2. а - Изменения ЭСП 10,20-динитро-5,15-бис(4-нитрофенил)-3,8,13,18-тетрамethyl-2,7,17,18-тетраэтилпорфина (II) при титровании ацетонитрильным раствором ДБУ при 298 К, ($c_{\text{порф}} = 5,61 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c_{\text{ДБУ}} = 3,16 \cdot 10^{-1}$ моль/л); б - кривая титрования II
 Fig. 2. a - Changes in electron adsorption spectrum of 10,20-dinitro-5,15-bis (4-nitrophenyl) -3,8,13,18-tetramethyl-2,7,17,18-tetraethylporphin (II) under titration with acetonitrile DBU at 298 K, ($c_{\text{por}} = 5.61 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $c_{\text{DBU}} = 3.16 \cdot 10^{-1}$ mol/l); б - titration curve II

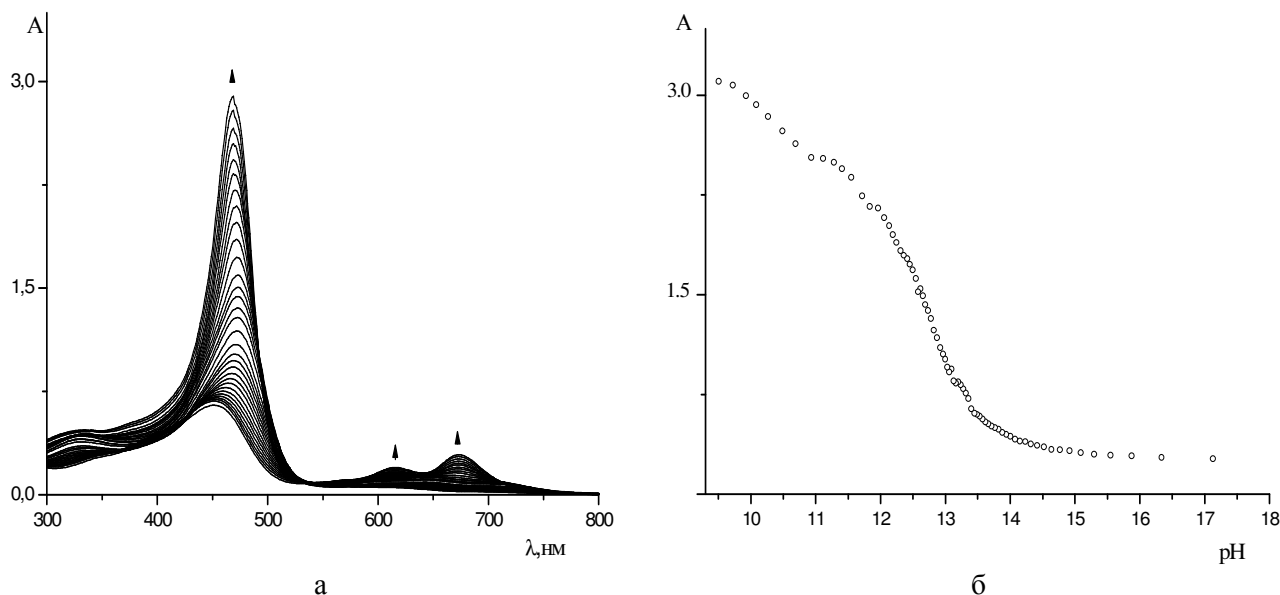


Рис. 3. а - Изменения ЭСП 10,20-динитро-5,15-бис(4-нитрофенил)-3,8,13,18-тетраметил-2,7,17,18-тетраэтилпорфина (II) при титровании ацетонитрильным раствором HClO_4 при 298 К, ($c_{\text{порф}} = 5,61 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c_{\text{HClO}_4} = 9,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л); б - кривая титрования II при 298 К
Fig. 3. а - Changes in electron adsorption spectrum of 10,20-dinitro-5,15-bis (4-nitrophenyl) -3,8,13,18-tetramethyl-2,7,17,18-tetraethylporphin (II) under titration with acetonitrile solution of HClO_4 at 298 K, ($c_{\text{por}} = 5.61 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $c_{\text{HClO}_4} = 9.7 \cdot 10^{-4}$ mol/l); б - titration curve II at 298 K

Соответствующие константы равновесий для процессов, (1-2) и (3-4) вычислены по уравнению (5):

$$\lg K = \lg(\text{Ind}) \pm n \lg c_{\text{ан}} \quad (5)$$

Здесь знак «-» соответствует процессам основной ионизации, а «+» – кислотной. K – константа равновесия по первой и второй ступеням (K_{b1} , K_{b2} , K_{a1} , K_{a2}), Ind – индикаторное отношение $[\text{H}_3\text{P}^+]/[\text{H}_2\text{P}]$ для первой ступени и $[\text{H}_4\text{P}^{2+}]/[\text{H}_3\text{P}^+]$ для второй, (или $[\text{HP}^-]/[\text{H}_2\text{P}]$ и $[\text{P}^{2-}]/[\text{HP}^-]$; $[\text{H}_4\text{P}^{2+}]/[\text{H}_2\text{P}]$ и $[\text{P}^{2-}]/[\text{H}_2\text{P}]$) для суммарных констант $K_{a1,2}$, $K_{b1,2}$; $c_{\text{ан}}$ – аналитическое значение концентрации титранта в растворе, n – число участвующих в процессе протонов.

Двухступенчатые и монотонные кривые спектрофотометрического титрования при наличии двух семейств изосбестических точек свидетельствуют о последовательном протекании процессов ионизации с тем лишь различием, что константы образования моно- и дионизированных форм в случае соединений (I, II) близки, и разница между их значениями составляет менее трех порядков [28]. В табл. 1 приведены спектральные характеристики ионизированных форм порфиринов (I, II) и соответствующие уравнениям (1-4) суммарные константы кислотной и основной ионизации.

Таблица 1

ЭСП порфиринов I, II и их ионизированных форм в ацетонитриле и показатели констант кислотности и основности порфиринов в сравнении с III и IV
Table 1. Electron adsorption spectra of porphyrins I, II and it's ionized forms in acetonitrile and lgK of acidity

and pK basicity of porphyrins in comparison with III and IV

H_2P	ЭСП, λ_{max} , нм (lgε)	$\text{pK}_{b1,2}$	$\lg K_{a1,2}$
H_2PI	344 _{sh} (4,01), 442(4,30), 539(3,48), 611(3,41), 704(2,26)	19,78	6,00
PI^{2-}	363(3,39), 409(3,99), 516 _{sh} (3,45), 592(3,25)		
H_4PI^{2+}	466(4,66), 695(3,85)		
H_2PII	443(4,41), 536(4,11), 609(4,05), 696(3,99)	19,83	5,27
PII^{2-}	416(4,69), 520(4,12), 593(4,05)		
$\text{H}_4\text{PII}^{2+}$	473(4,5), 616(3,74), 674(3,92)		
H_2PIII	400 (5,25), 499 (4,15), 535 (4,04), 568 (3,86), 620 (3,74)	11,85	-
$\text{H}_4\text{PIII}^{2+}$	398(4,70); 548(3,79)		
H_2PIV	424 (5,71) 500 (3,78) 545 (3,81) 581 (3,84) 634 (3,88)	10,31	
$\text{H}_4\text{PIV}^{2+}$	419; 568; 620		

По данным рентгеноструктурного анализа, октаэтилпорфирин (III) имеет практически плоское строение ароматического макроцикла [29, 30]. Введение в мезо-положения макроцикла двух нитрогрупп (соединение IV) незначительно влияет на структуру молекулы [11], но на 1,5 порядка снижает основные свойства лиганда (табл. 1), что, очевидно, обусловлено электроакцепторными свойствами заместителей. Соединение I получено дальнейшим усложнением системы заместителей: введением в структуру IV двух фенильных фрагментов. При этом, как уже отмечалось выше, молекула

приобретает деформированную структуру макроцикла. По данным квантово-химических расчетов мезо-фенильные группы, проявляя слабые электроноакцепторные свойства, способствуют смещению электронной плотности из макрокольца по сравнению с незамещенным лигандом. Однако фенильное замещение в порфине уменьшает эффективный отрицательный заряд на мезо-атомах углерода на $\approx 0,03 \bar{e}$, а эффективный заряд на атомах азота реакционного центра практически не изменяется [31]. Следовательно, резкое увеличение основности порфирина I (~на 9 порядков) по сравнению с IV вызвано исключительно структурными эффектами деформации плоскостного строения тетрапиррольного макроцикла и, как следствие, некоторым обособлением π -электронных систем пиррольных и пирролениновых фрагментов.

Аналогичное заключение сделано при изучении кислотных свойств нитропроизводных мезо-дифенил- β -октаалкилпорфирина.

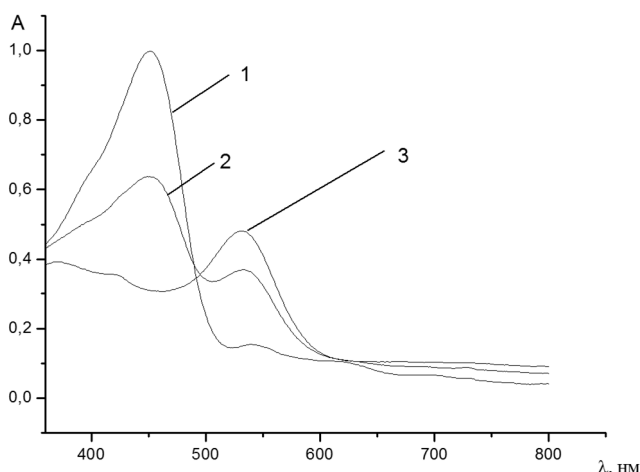


Рис. 4. ЭСП: 1 - 10,20-динитро-5,15-бис(4-нитрофенил)-2,7,17,18-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтил-порфина (II), 2- его моноаниона (HP⁻) и 3- дианиона P²⁻

Fig. 4. Electron adsorption spectrum: 1 - 10,20-dinitro-5,15-bis(4-nitrophenyl)-2,7,17,18-tetramethyl-3,8,13,18-tetraethyl-porphine (II), 2 - its monoanion (HP⁻) and 3 - dianion P²⁻

Вычленение двух семейств изобестических точек в электронных спектрах поглощения

позволили определить концентрационные интервалы существования и спектральные характеристики промежуточной моно-анионной формы HP⁻ (рис. 4).

Следует отметить, что даже при максимальных концентрациях ДБУ не удалось получить анионные формы октаэтилпорфирина (III) и его динитрозамещенного производного (IV), что говорит об очень низких кислотных свойствах этих соединений. Кислотные свойства (как и основные) заметно возрастают при деформации порфиринового макроцикла, которая вызвана введением двух объемных заместителей (фенильных колец) в мезо-положения молекулы (порфирины I и II). Нитрозамещение в *m*-положениях фенильных фрагментов, очевидно, не оказывает значительного влияния на состояние реакционного центра. Небольшое снижение констант кислотности, по-видимому, связано с менее симметричным перераспределением электронной плотности в соединении II по сравнению с I.

Протон, вступая во взаимодействие с порфирином, образует с его основным N-атомом ковалентную σ -связь со значительной долей ионности. В сущности, соединения, образованные путем координации протона лигандом, могут быть отнесены к классу координационных, а сам протон определен, как координирующая частица вследствие родственности акцепторных свойств иона металла и протона [17], а протонирование лигандов по отношению к координации является конкурирующим процессом. Таким образом, координационные свойства свободных порфиринов во многом определяются их основностью.

Кинетику образования цинковых комплексов соединений I и II в ацетонитриле и в бинарной системе АН – ДБУ изучали спектрофотометрическим методом в сравнении с β -октаэтилпорфирином III. Полученные кинетические данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции образования цинковых комплексов порфиринов (I - III)
Table 2. Kinetic parameters of the reaction of formation of zinc complexes of porphyrins (I-III)

Порфирин	Растворитель	$c_{\text{Zn(OAc)}_2} \cdot 10^3$, моль/л	$k_v^{298} \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
I H ₂ P	CH ₃ CN	4,85	16 ± 1	51 ± 2	-115 ± 10
II H ₂ P	CH ₃ CN	4,85	9 ± 1	55 ± 2	-115 ± 10
*III H ₂ P	CH ₃ CN	2,56	0,64 ± 0,02	47 ± 4	-15 ± 1
I P ²⁻	CH ₃ CN-ДБУ	4,85	46 ± 2	24 ± 2	-189 ± 6

II P ²⁻	CH ₃ CN-ДБУ	1,51	27	22± 2	-204± 10
--------------------	------------------------	------	----	-------	----------

Примечание: * – данные работы [9]

Note: * - data of study [9]

В индивидуальном растворителе увеличение скорости реакции образования цинковых комплексов для молекулярных форм порфиринов при переходе от I и II к III, очевидно, обусловлено влиянием структурных факторов, т. е. искажением плоскостного строения порфиринового макроцикла. Вследствие близких кислотно-основных свойств порфирины I и II практически с одинаковыми скоростями и энергетическими параметрами вступают в реакцию комплексообразования с ацетатом цинка. Однако константы скорости резко возрастают при переходе к анионным формам соединений. При этом наблюдается снижение энергетических параметров реакции (1). Это, очевидно, обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–H связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии.

ВЫВОДЫ

По оригинальной методике синтезированы 10,20-динитро-5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфин и 10,20-динитро-5,15-

бис(4-нитрофенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-порфин. Спектрофотометрическим методом исследованы их кислотные (система ацетонитрил – 1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ен) и основные (система ацетонитрил – хлорная кислота) свойства в сравнении с 2,8,12,18,3,7,13,17-октаэтилпорфирином и 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,15-динитропорфирином. Установлено, что искажение плоскостного строения порфиринового макроцикла приводит к увеличению как основных, так и кислотных свойств деформированных порфиринов по сравнению с плоскими аналогами. Обнаружено, что скорость реакции комплексообразования порфиринов с ацетатом цинка значительно возрастает при переходе от молекулярных к дианионным формам лигандов. Снижение энергии активации реакции, очевидно, обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–H связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-53-00100 Бел_а

ЛИТЕРАТУРА

1. **Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. New York: John Wiley & Sons. 1981. 323 p.
2. **Buchler J.W.** Synthesis and properties of metalloporphyrins. In: Dolphin D, editor. Porphyrins. Vol. 1. New York: Academic Press. 1978. P. 389–483. DOI:10.1016/B978-0-12-220101-1.50017-2.
3. **Тарасевич М.Р., Радюшкина М.Р.** Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Мир. 1982. 168 с.
4. **Hambright P.** Chemistry of water soluble porphyrins. Porphyrin Handbook. New York: Acad. Press. 2000. 129 p.
5. **Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.** Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника. 1968. 520 с.
6. **Syrbu S.A., Ageeva T.A., Kolodina E.A., Semeykin A.S., Koifman O.I.** Strategies for the synthesis of porphyrin monomers. *J. Porph. Phthal.* 2006. V. 10. N 4-6. P. 885. DOI: 10.1142/S1088424606000235.
7. **Дао Тхе Нам, Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Глазнов В.Г., Семейкин А.С.** Влияние основности лигандов на кинетику реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изобутил)порфина с ацетатом меди. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 4. С. 34-40.
8. **Dao Tkhe Nam, Ivanova Yu.B., Puhovskaya S.G., Kruk M.M., Syrbu S.A.** Acid-base Equilibria and coordination

REFERENCES

1. **Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. New York: John Wiley & Sons. 1981. 323 p.
2. **Buchler J.W.** Synthesis and properties of metalloporphyrins. In: Dolphin D, editor. Porphyrins. Vol. 1. New York: Academic Press. 1978. P. 389–483. doi:10.1016/B978-0-12-220101-1.50017-2.
3. **Tarasevich M.R, Radyushkina M.R.** Catalysis and electrocatalysis with metalloporphyrins. M.: Mir. 1982. 168 p. (in Russian).
4. **Hambright P.** Chemistry of water soluble porphyrins. Porphyrin Handbook. New York: Acad. Press. 2000. 129 p.
5. **Gurinovich G.P., Sevchenko A.N., Solovyov K.N.** Spectroscopy of chlorophyll and related compounds. Springfield, Virginia: Nat. Tech. Informat. Serv. US Dept. of Commerce. 1978. 506 p.
6. **Syrbu S.A., Ageeva T.A., Kolodina E.A., Semeykin A.S., Koifman O.I.** Strategies for the synthesis of porphyrin monomers. *J. Porph. Phthal.* 2006. V. 10. N 4-6. P. 885. DOI: 10.1142/S1088424606000235.
7. **Dao Tkhe Nam, Pukhovskaya S.G., Ivanova Y.B., Glaznov V.G., Semeikin A.S.** Effect of basicity of the ligands on the kinetics of the reaction of complex conformity to 5,10,15,20-tetra(trifluoromethyl)porphin and 5,10,15,20-tetra(isobutyl)porphin with copper acetate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 4. P. 34-40 (in Russian).
8. **Dao Tkhe Nam, Ivanova Yu.B., Puhovskaya S.G., Kruk M.M., Syrbu S.A.** Acid-base Equilibria and coordination

- Chemistry of the 5,10,15,20-tetraalkyl-porphyrins: Implications for Metalloporphyrin Synthesis and sensor design. *J. RSC Advances*. 2015. V. 33. N 5. P. 26125-26131. DOI: 10.1039/c5ra01323b.
9. **Pukhovskaya S., Ivanova Yu., Dao The Nama, Vashurin A., Golubchikov O.** Coordination and acid-base properties of meso-nitro derivatives of β -octaethylporphyrin. *J. Porph. Phthal.* 2015. V. 19. P. 858–864. DOI: 10.1142/S1088424615500649.
 10. **Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** Kinetics of the Formation of Copper β -Octaphenylporphyrin Complexes in Pyridine and Acetic Acid. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 9. P. 1494-1500. DOI: 10.1134/S0036023610090275.
 11. **Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Дао Тхе Нам, Вашурин А.С.** Кислотно-основные равновесия в растворах мезо-нитрозамещенных производных β -октаэтилпорфина. *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 10. С. 1485-1491.
 12. **Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М.** Строение и свойства пространственно искаженных порфиринов. *Усп. химии*. 2005. Т. 74. № 3. С. 263 – 284.
 13. **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. *ЖОХ*. 2012. Т. 82. № 3. С. 495-500.
 14. **Березин Д.Б., Мальцева О.В.** Влияние типа неплоской структуры молекулы порфирина на химическую активность NH связей в её координационном центре. *ЖОХ*. 2009. Т. 79. № 4. С. 682-688.
 15. **Кувшинова Е.М. Пуховская С.Г., Кузьмин Д.Л., Семейкин А.С., Голубчиков О.А.** Структура фенильных производных октаэтилпор-фирина и кинетика диссоциации их Mn^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} в уксусной кислоте. *ЖОХ*. 2003. Т. 73. № 4. С. 691-694.
 16. **Шейнин В. Б., Шабунин С. А., Бобрицкая Е. В., Агеева Т. А., Койфман О. И.** Равновесия протонирования порфина, 5,10, 15, 20-тетраakis(4'-сульфонатофенил)-порфина в метаноле. *Макрогетероциклы*. 2012. Т. 5. № 3. С. 252 – 259.
 17. **Андрианов В.Г., Малкова О.В.** Кислотно-основные свойства порфиринов в неводных растворителях *Макрогетероциклы*. 2009. Т. 2. № 2. С. 130 – 138.
 18. **Колодина Е.А., Сырбу С.А., Семейкин А.С., Койфман О. И.** Фенилзамещенные порфирины. III. Относительная реакционная способность в реакции нитрования. *Журн. орг. химии*. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 136-141.
 19. **Сырбу С.А., Любимова Т.В., Семейкин А.С.** Влияние стерических и электронных эффектов заместителей на выход 5,15-замещенных октаалкилпорфиринов. *ЖОХ*. 2001. Т. 71. № 10. С. 1747-1749.
 20. **Сырбу С.А., Семейкин А.С., Любимова Т.В.,** Фенилзамещенные порфирины. 1. Синтез мезо-фенилзамещенных порфиринов. *Химия гетероцикл. соединений*. 2004. Т. 40. № 10. С. 1464-1472.
 21. **Kaljurand A., Kütt L., Sooväli T., Rodima V., Mäemets I., Leito I., Koppel A.** Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pKa Units: Unification of Different Basicity Scales. *Org. Chem.* 2005. V. 70. N 3. P. 1019. DOI: 10.1021/jo048252w.
 9. **Pukhovskaya S., Ivanova Yu., Dao The Nama, Vashurin A., Golubchikov O.** Coordination and acid-base properties of meso-nitro derivatives of β -octaethylporphyrin. *J. Porph. Phthal.* 2015. V. 19. P. 858–864. DOI: 10.1142/S1088424615500649.
 10. **Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** Kinetics of the Formation of Copper β -Octaphenylporphyrin Complexes in Pyridine and Acetic Acid. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 9. P. 1494-1500. DOI: 10.1134/S0036023610090275.
 11. **Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Dao The Nam, Vashurin A.S.** Acid-base equilibria of the solutions of meso-nitroamine derivatives of β -oktaetilporfina. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2014. V. 88. N 10. P.1485-1491 (in Russian). DOI: 10.7868/S004445371410032X
 12. **Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M.** Structures and properties of spatially distorted porphyrins. *Russ. Chem. Rev.* 2005. V. 74. N 3. P. 249 - 270. DOI: 10.1070/RC2005v074n03ABEH000925.
 13. **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. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 3. P. 488-493. DOI: 10.1134/S1070363212030218.
 14. **Berezin D.B., Maltseva O.V.** Effect of the type of molecular nonplanar structure on the chemical reactivity of NH bonds in the coordination center of porphyrin molecule. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. N 4. P. 845-851. DOI: 10.1134/S1070363209040276.
 15. **Kuvshinova E.M., Pukhovskaya S.G., Kuzmin D.L., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** Structure of Phenyl Derivatives of Octaethylporphyrin and Dissociation Kinetics of Their Mn^{3+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} Complexes in Acetic Acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. N 4. P. 652-654. (in Russian). DOI: 10.1023/A:1025673427341.
 16. **Sheinin V.B., Shabunin S.A., Bobritskaya E.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Protonation Equilibriums of Porphin, 5,10,15,20-Tetraphenylporphin, 5,10,15,20-Tetrakis(4'-sulfonatophenyl)porphin in Methanol. *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. N 3. P. 252 - 259. DOI: 10.6060/mhc2012.120989s.
 17. **Andrianov V.G., Malkova O.V.** Acid-Base Properties of Porphyrins in Nonaqueous Solutions. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 2. P. 130-138 (in Russian).
 18. **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. 138–143. DOI: 10.1134/S107042801001015X.
 19. **Syrbu S.A., Lyubimova T.V., Semeikin A.S.** Steric and electronic effects of substituents on the yield of 5,15-substituted octaalkylporphines. *Rus. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71. N 10. P. 1656-1659. DOI: 10.1023/A:1013936027631.
 20. **Syrbu S.A., Lyubimova T.V., Semeikin A.S.** Phenyl-substituted porphyrins. 1. Synthesis of meso-phenylsubstituted porphyrins. *Chem. Heterocycl. Comp.* 2004. V. 40. N 10. P. 1262-1270. DOI: 10.1007/s10593-005-0050-6.
 21. **Kaljurand A., Kütt L., Sooväli T., Rodima V., Mäemets I., Leito I., Koppel A.** Extension of the Self-Consistent Spectrophotometric Basicity Scale in Acetonitrile to a Full Span of 28 pKa Units: Unification of Different Basicity

22. **Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж.** Порфириновый рецептор на галогенид-ионы. *ЖОХ*. 2007. Т. 77. № 8. С. 1380-1386.
23. **Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.** Синтез и основные свойства биспорфиринкаликс-[4]арена. *ЖОХ*. 2008. Т. 78. № 4. С. 691-695.
24. **Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Сырбу С.А.** Исследование кислотных и координационных свойств 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15, 20-тетрафенилпор-фирина в системе 1,8-дiazобиикло [5.4.0] ундец-7-ен – ацетонитрил. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 7. С. 1156–1159.
25. **Пуховская С.Г., Ефимович В.А., Голубчиков О.А.** Влияние структурных и электронных эффектов заместителей на кинетику реакции образования металлопорфиринов. *Журн. неорг. химии*. 2013. Т. 58. № 4. С. 467 – 472.
26. **Березин Д.Б., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б.** Кислотные свойства додеказамещённых порфиринов с химически активной NH связью. *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 12. С. 2205-2211.
27. **Пуховская С.Г., Гусева Л.Ж., Малкова О.В., Семейкин А.С., Голубчиков О.А.** Кислотно-основные свойства пространственно затруднённых производных тетраметилтетраэтил порфирина. *ЖОХ*. 2003. Т. 73. № 3. С. 505-509.
28. **Бернштейн И.Я.** Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. 202 с.
29. **Meyer Jr. E.F.** The crystal and molecular structure of nickel(II)octaethylporphyrin. *Acta Crystallogr.* 1972. B. 28. P. 2162 – 2167. DOI: 10.1107/S0567740872005722.
30. **Gullen D.L., Meyer Jr. E.F.** Crystal and molecular structure of the triclinic form of 1,2,3,4,5,6,7,7-octaethylporphinatonicel(II). Comparison with the tetragonal form. *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. N 7. P. 2095 – 2102. DOI: 10.1021/ja00814a018.
31. **Slota R., Broda M. A., Dyrda G., Ejsmont K., Mele G.** Structural and Molecular Characterization of meso-Substituted Zinc Porphyrins: A DFT Supported Study. *Molecules*. 2011. V. 16. N 12. P. 9957–9971. DOI: 10.3390/molecules16129957.
- Scales. *Org. Chem.* 2005. V. 70. N 3. P. 1019. DOI: 10.1021/jo048252w.
22. **Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh.** Porphyrin halide ion receptor. *Rus. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. P. 1458-1462. DOI: 10.1134/S1070363207080270.
23. **Ivanova Yu.B., Churakhina Y.I., Mamardashvili N.Zh.** Synthesis and basic properties of bisporphyrinocalix[4]-arene. *Rus. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. N 4. P. 673–677. DOI: 10.1134/S1070363208040269.
24. **Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Syrbu S.A.** Study of acidity and coordination properties of 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin in the system of 1,8-diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-ene-acetonitrile. *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 7. P. 1406–1409. DOI: 10.1134/S1070363213070177.
25. **Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Golubchikov O.A.** Effect of Structural and Electronic Properties of Substituents on the Metal Porphyrin Formation Kinetics. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N 4. P. 406 – 410. DOI: 10.1134/S0036023613040141.
26. **Berezin D.B., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B.** The Acid Properties of Dodecasubstituted Porphyrins with a Chemically Active NH Bond. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 81. N 12. P. 1986 - 1991. DOI: 10.1134/S003602440712014X.
27. **Pukhovskaya S.G., Guseva L.Z., Malkova O.V., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** Acid-Base Properties of sterically strained tetra-ethyltetramethylporphyrin derivatives. *Rus. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. N 3. P. 473-477. DOI: 10.1023/A:1024930608567.
28. **Bernshteyn I.Ya.** Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy himii. L.: Khimiya. 1986. 202 p. (in Russian).
29. **Meyer Jr. E.F.** The crystal and molecular structure of nickel(II)octaethylporphyrin. *Acta Crystallogr.* 1972. B. 28. P. 2162 – 2167. DOI: 10.1107/S0567740872005722.
30. **Gullen D.L., Meyer Jr. E.F.** Crystal and molecular structure of the triclinic form of 1,2,3,4,5,6,7,7-octaethylporphinatonicel(II). Comparison with the tetragonal form. *J. Am. Chem. Soc.* 1974. V. 96. N 7. P. 2095 – 2102. DOI: 10.1021/ja00814a018.
31. **Slota R., Broda M. A., Dyrda G., Ejsmont K., Mele G.** Structural and Molecular Characterization of meso-Substituted Zinc Porphyrins: A DFT Supported Study. *Molecules*. 2011. V. 16. N 12. P. 9957–9971. DOI: 10.3390/molecules16129957.

Поступила в редакцию 08.09.2017

Принята к опубликованию 11.04.2018

Received 08.09.2017

Accepted 11.04.2018