

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНА НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ОКТА(М-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИРАЗИНА И ГЕКСА(М-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)БЕНЗОПОРФИРАЗИНА С АЦЕТАТОМ ЦИНКА В БЕНЗОЛЕ**Г.В. Осипова, О.А. Петров**

Галина Вячеславовна Осипова

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

Олег Александрович Петров*

Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: poa@isuct.ru*

Изучена реакция комплексообразования окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в системе пиридин – бензол. Предварительно установлено, что в бензоле электронный спектр поглощения окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина содержит в видимой области расщепленную Q-полосу, что характерно для D_{2h} -симметрии π – хромофора молекулы. Кинетически контролируемая реакция образования цинкового комплекса с изученными порфиразинами наблюдается только при концентрации пиридина в бензоле более 0,09 моль/л. Реакция протекает в интервале от 0,09 до 0,25 моль/л в бензоле. Комплексообразование сопровождается повышением симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} , что указывает на образование комплекса цинка с окта(м-трифторметилфенил)порфиразином и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразином. Установлено, что реакция комплексообразования наблюдается в достаточно узком интервале концентраций пиридина в бензоле, что не позволило определить порядок реакции по основанию. Принимая во внимание выраженную протонноакцепторную способность изученных порфиразинов, возможная схема механизма включает в себя первоначальную стадию кислотно-основного взаимодействия макроциклической молекулы с пиридином с образованием H-комплекса с последующим входжением катиона цинка в координационную полость порфиразинового макроцикла. Установлено, что скорость комплексообразования окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка возрастает с увеличением концентрации пиридина в бензоле на фоне достаточно низких значений энергии активации процесса. Это связано с не только с электроноакцепторным влиянием мезо-атомов азота и заместителей, находящихся в пиррольных кольцах порфиразина, которые повышают полярность NH-связей, но и с протонноакцепторной способностью пиридина, благоприятствующего удалению протонов NH-групп из плоскости макроцикла. Обнаружено, что бензозамещение в окта(м-трифторметилфенил)порфиразине не оказывает влияние на скорость и активационные параметры образования комплекса цинка, что указывает на близкую протонизацию внутрициклических NH-связей порфиразиновых молекул.

Ключевые слова: порфиразины, ацетат цинка, пиридин, комплексообразование, кинетика

CATALYTIC INFLUENCE OF PYRIDINE ON COMPLEX-FORMING ABILITY OF OCTA(*m*-THREEFLUOROMETHYLPHENYL)PORPHYRAZINE AND HEXA(*m*-THREEFLUOROMETHYLPHENYL)BENZOPORPHYRASINE WITH ZINC ACETATE IN BENZENE

G.V. Osipova, O.A. Petrov

Galina V. Osipova

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: g_osipova@isuct.ru

Oleg A. Petrov*

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

E-mail: poa@isuct.ru*

*The complexation of octa(*m*-threefluoromethylphenyl)porphyrizine and hexa(*m*-threefluoromethylphenyl)benzoporphyrizine with zinc acetate in the pyridine-benzene system was studied. It was preliminary established that the electron absorption spectrum of octa(*m*-threefluoromethylphenyl)porphyrizine and hexa(*m*-threefluoromethylphenyl)benzoporphyrizine in benzene contains a split Q-line in the visible spectrum, which is typical for the D_{2h} symmetry of the π -chromophore of the molecule. The kinetically controlled reaction of formation of the zinc complex with the studied porphyrizines is observed only at a pyridine concentration in benzene of more than 0.09 mol/l. The reaction proceeds in the concentration range from 0.09 to 0.25 mol / l in benzene. Complexation is accompanied by an increase in the molecule symmetry from D^{2h} to D_{4h} , which indicates the formation of a zinc complex with octa(*m*-threefluoromethylphenyl)porphyrizine and hexa(*m*-threefluoromethylphenyl)benzoporphyrizine. It was found that the complexation is observed in a fairly narrow range of concentrations of pyridine in benzene, which made it impossible to determine the reaction order on the base. Considering the pronounced proton acceptor ability of the studied porphyrizines, a possible scheme of the mechanism includes the initial stage of the acid-base interaction of the macrocyclic molecule with pyridine to form the H-complex, followed by the entry of the zinc cation into the coordination region of the porphyrizine macrocycle. It was found that the rate of complexation of octa(*m*-threefluoromethylphenyl)porphyrizine and hexa(*m*-threefluoromethylphenyl)benzoporphyrizine with zinc acetate increases with an increase in the concentration of pyridine in benzene at sufficiently low values of the activation energy of the process. This is due not only to the electron-acceptor influence of the nitrogen meso-atoms and substituents in the pyrrole rings of porphyrizine, which increase the polarity of the NH-bonds, but also to the proton-acceptor ability of pyridine, which supports the removal of NH-groups protons from the macrocycle region. It was found that benzo-substitution in octa(*m*-threefluoromethylphenyl)porphyrizine does not affect the rate and activation parameters of zinc complex formation, which indicates a close protonisation of intra-cyclic NH-bonds of porphyrizine molecules.*

Keywords: porphyrizines, zinc acetate, pyridine, complexation, kinetics

Для цитирования:

Осипова Г.В., Петров О.А. Каталитическое влияние пиридина на комплексообразующую способность окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в бензоле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 31–36

For citation:

Osipova G.V., Petrov O.A. Catalytic influence of pyridine on complex-forming ability of octa(*m*-threefluoromethylphenyl)porphyrizine and hexa(*m*-threefluoromethylphenyl)benzoporphyrizine with zinc acetate in benzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 31–36

ВВЕДЕНИЕ

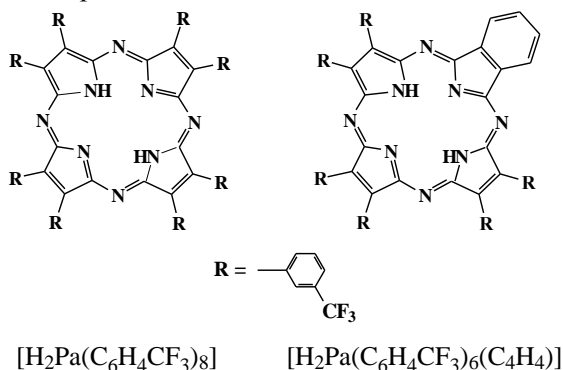
Одним из наиболее важных химических свойств порфиразинов (H_2PA) является их способность взаимодействовать с солями металлов (MX_2) с образованием внутрикмоплексных солей (MPA):



Из кинетических данных, обобщенных в [1-5], следует, что скорость реакции (1) во многом зависит от природы порфиразинов, обладающих высокой π -электронодефицитностью, и увеличивается с увеличением кислотности NH -связей H_2PA . Причем растворители, обладающие протонноакцепторными свойствами, способствуют удалению протонов NH -групп из плоскости макроцикла, понижая наиболее энергоемкую составляющую процесса (1), и инициируют включение в координационный центр H_2PA ионов Zn^{2+} , участвующих в регуляции ряда метаболических процессов [6-8].

Ранее было установлено [9-16], что порфиразины с электроноакцепторными заместителями в пиррольных кольцах взаимодействуют с ацетатом цинка в протонноакцепторных средах по сложным кинетическим законам. Поэтому детальный механизм образования $ZnPA$ еще далек от полной ясности.

В связи с этим в данной работе исследовано влияние добавок пиридина (Py) на реакцию комплексообразования окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина [$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$] и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразина [$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$] с ацетатом цинка [$Zn(OAc)_2$] в бензоле, а также показано влияние бензозамещения в $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ на этот процесс.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразин и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразин были синтезированы по методике [17]. Ацетат цинка, пиридин и бензол подвергли очистке согласно [18]. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ и $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$

в бензоле с постоянной концентрацией и добавляли ацетат цинка, растворенный в системе бензол-пиридин с переменной концентрацией последнего. Скорость реакции комплексообразования определяли по увеличению оптической плотности раствора на длине $\lambda=630$ и 667 нм для $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ и $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ соответственно. Текущую и конечную концентрации $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ и $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ определяли по формуле (2):

$$C = C^0 (A_\infty - A_\tau) / (A_\infty - A_0) \quad (2)$$

Здесь A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞). C^0 и C – начальная и текущая концентрации комплексов $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$ и $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективную (наблюдаемую) константу скорости образования $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$ и $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ рассчитывали по формуле:

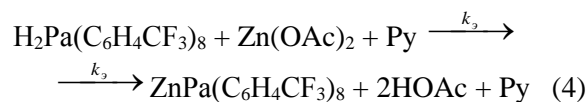
$$k_3 = (1/\tau) \ln [(A_\infty - A_0) / (A_\infty - A_\tau)] \quad (3)$$

Погрешность кинетических параметров определяли по методу Стьюдента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что в бензоле электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ содержит в видимой области расщепленную Q-полосу с $\lambda_I = 659$ нм, $\lambda_{II} = 593$ нм, а $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ с $\lambda_I = 691$ нм, $\lambda_{II} = 636$ нм и $\lambda_{III} = 585$ нм, что характерно для D_{2h} -симметрии π -хромофора молекулы. Кинетически контролируемая реакция образования цинкового комплекса с $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ и $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ наблюдается в интервале концентраций пиридина от 0,09 до 0,25 моль/л в бензоле. Об этом свидетельствует изменение характера ЭСП в ходе реакции. Так, с течением времени регистрируется увеличение интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 630$ нм и одновременное уменьшение интенсивности полос поглощения λ_I и λ_{II} для $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ (рис. 1). В случае $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ наблюдается рост полос поглощения с $\lambda = 667$ нм и $\lambda = 619$ нм. При этом интенсивность полос поглощения λ_I , λ_{II} и λ_{III} падает (рис. 2). Это указывает на повышение симметрии порфиразиновых молекул от D_{2h} до D_{4h} и свидетельствует об образовании комплексов $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$ и $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$.

Кинетические исследования показали, что реакции



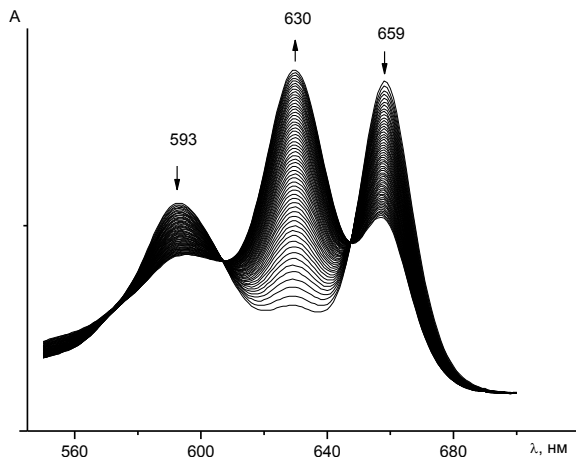
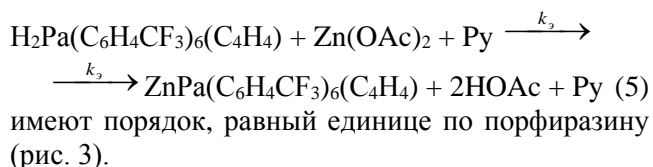


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения при комплексообразовании $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ в системе пиридин – бензол при 293 К и $C_{\text{Py}} = 0,09$ моль/л в бензоле
Fig. 1. Change in the electronic absorption spectrum at complex formation of $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ with $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ in the system “pyridine – benzene” at 293 K and $C_{\text{Py}} = 0.09$ mol/l in benzene

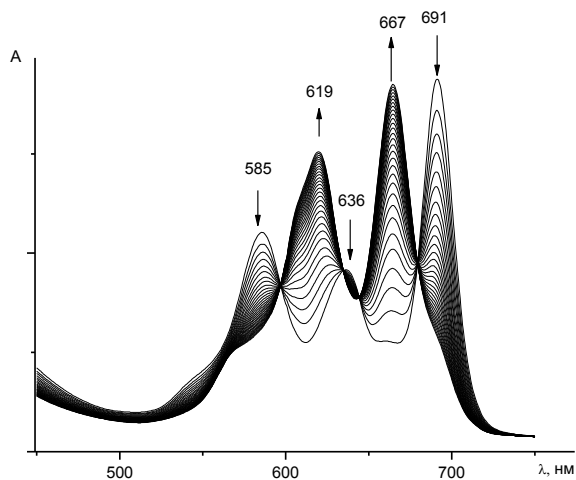


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения при комплексообразовании $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ в системе пиридин – бензол при 293 К и $C_{\text{Py}} = 0,09$ моль/л в бензоле
Fig. 2. Change in the electronic absorption spectrum at complex formation of $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ with $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ in the system “pyridine – benzene” at 293 K and $C_{\text{Py}} = 0.09$ mol/l in benzene

При $C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} = 1,08 \cdot 10^{-4}$ моль/л и более реакции (4) и (5) протекают в достаточно узком интервале концентраций пиридина в бензоле, что не позволило определить порядок реакции по основанию. Однако из данных таблицы видно, что скорость образования $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$, судя по величинам k_3^{298} , возрастает с увеличением концентрации пиридина в бензоле на фоне достаточно низких значений E_a процесса. Это связано не

только с электроноакцепторным влиянием мезо-атомов азота и заместителей, находящихся в пиррольных кольцах порфиразина, которые повышают полярность NH-связей, но и с протонноакцепторной способностью пиридина, благоприятствующего удалению протонов HN-групп из плоскости макроцикла. В результате этого контакт реакционных центров $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ значительно облегчается в отличие от порфиринов [3].

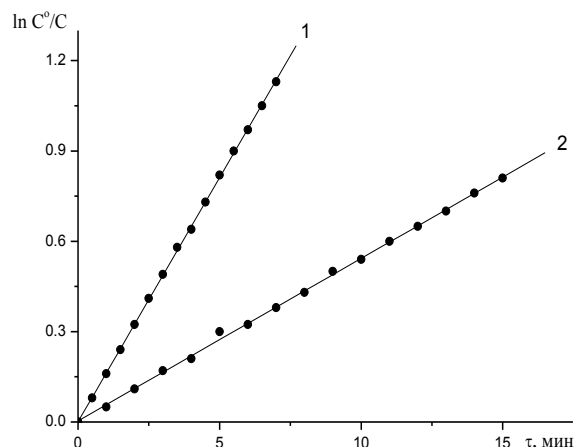


Рис. 3. Зависимость $\ln(C^0/C)$ от времени образования $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ (1) и $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ (2) в системе пиридин – бензол при исходных концентрациях пиридина 0,25 моль/л (1,313 К) и 0,09 (2,303 К)

Fig. 3. Dependence of $\ln(C^0/C)$ on the time of formation of $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ (1) and $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ (2) in the system “pyridine – benzene” at initial concentrations of pyridine is 0.25 mol/l (1.313 K) and 0.09 mol/l (2.303 K)

Таблица

Кинетические параметры реакции образования $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ в системе пиридин – бензол, $C^0_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8} = C^0_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)} = 1,03 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C^0_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} = 1,08 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Table. Kinetic parameters of the formation reaction of $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ and $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ in the system “pyridine – benzene”, $C^0_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8} = C^0_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)} = 1.03 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $C^0_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} = 1.08 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Порфиразин	C^0_{Py} , моль/л	T, К	$k_3 \cdot 10^3$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$	0,09	293	0,46	27	225
		298	0,55		
		303	0,66		
		313	0,93		
	0,25	293	1,35	26	219
		298	1,60		
		303	1,90		
		313	2,70		

H ₂ Pa(C ₆ H ₄ CF ₃) ₆ (C ₄ H ₄)	0,09	293	0,62	28	219
		298	0,75		
		303	0,90		
		313	1,30		
		0,25	293		
298	2,20				
303	2,60				
313	3,80				

Примечание: а) Значения k_3 при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса. Погрешность в определении k_3 не превышает 5%, E_a и ΔS^\ddagger – 12%

Note: A) The values of k_e at 298 K were calculated by the Arrhenius equation. The error in the determination of k_e does not exceed 5%, E_a and ΔS^\ddagger – 12%

Представляется вполне вероятным, что возможная схема реакции (4) и (5) в системе пиридин-бензол аналогична таковой в системе морфолин (пиперидин) – бензол [9, 13].

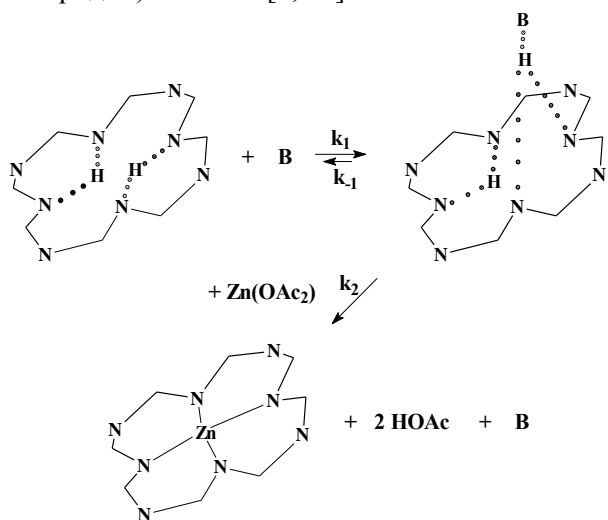


Схема
Scheme

На первой стадии процесса (схема) молекула пиридина вступает в кислотно-основное взаимодействие с одним из двух внутрициклических делокализованных протонов NH-групп H₂Pa(C₆H₄CF₃)₈ или H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) с образованием Н-комплекса, в котором атом водорода, связанный с молекулой пиридина и двумя внутрициклическими атомами азота через водородные связи, по-видимому, располагается над плоскостью макроцикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Петров О.А.** Реакционная способность тетраазпорфиринов в процессах кислотно-основного взаимодействия и образования молекулярных комплексов. Дисс. ... д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2004. 267 с.
2. **Стужин П.А.** Синтез, строение и физико-химические свойства азапорфиринов. Дисс. ... д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2004. 382 с.
3. **Березин Д.Б.** Макроциклический эффект и структурная химияпорфиринов. М.: Красанд. 2010. 424 с.

При этом слабовыраженная протонакцепторная способность пиридина ($pK_a = 5,23$ [19]) по сравнению с морфолином (пиперидином) [19], приводящая к полной передаче NH-протона к Ру с образованием ион-ионного комплекса с полной его диссоциацией, представляется маловероятной. В условиях значительного избытка пиридина и ацетата цинка убыль концентрации порфиразинов (рис. 1, 2) происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы, а именно Н-комплекса. Это обстоятельство позволяет считать, что на завершающей стадии процесса вхождение Zn²⁺ в координационный центр макроцикла требует меньших энергетических затрат, т.е. $k_1 < k_2$, $k_1 > k_{-1}$.

Результаты эксперимента (таблица) показывают, что бензозамещение в H₂Pa(C₆H₄CF₃)₈ не оказывает существенного влияния на скорость и активационные параметры реакции (4) и (5). Этот факт дает основание полагать, что при переходе от H₂Pa(C₆H₄CF₃)₈ к H₂Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) полярность внутрициклических NH-связей не претерпевает существенных изменений, и как следствие, не влияет на вхождение Zn²⁺ в координационную полость макроцикла.

ВЫВОДЫ

Установлено каталитическое влияние пиридина на реакцию комплексообразования окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатам цинка в бензоле.

Высказано предположение, что образование ZnPa(C₆H₄CF₃)₈ и ZnPa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄) в системе пиридин-бензол проходит через стадию образования Н-комплекса, который обладает более выраженной реакционной способностью по сравнению с молекулярной формой изученных порфиразинов.

Обнаружено, что бензозамещение в окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразине не влияет на скорость и активационные параметры комплексообразования.

REFERENCES

1. **Petrov O.A.** Reactivity of tetraazaporphyrins during the acid-base interaction and formation of molecular complexes. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2004. 267 p. (in Russian).
2. **Stuzhin P.A.** Synthesis, structure and physico-chemical properties of azaporphyrins. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2004. 382 p. (in Russian).
3. **Berezin D.B.** Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins. M.: Krasand. 2010. 424 p. (in Russian).

4. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд. 2012. 480 с.
5. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Хромофорные системы макроциклов и линейных молекул. М.: Красанд. 2013. 240 с.
6. Комов В.П., Шведова В.Н. Биохимия. М.: Дрофа. 2004. 640 с.
7. Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Химия общая и биоорганическая. С.-П.: Элби-СПб. 2003. 712 с.
8. Koolman J., Rohm K.-H. Taschenatlas der Biochemie. N-Y.: Georg Thieme Verlag Stuttgart. 2007. 469 p.
9. Петров О.А., Осипова Г.В. Влияние природы азотсодержащего основания на кинетику образования комплекса цинка с окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразином в бензоле. *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1376-1380. DOI: 10.1134/S1070363216080223.
10. Петров О.А., Чижова Н.В., Сырбу С.А., Березин Б.Д. Роль кислотно-основных взаимодействий в реакции комплексообразования тетрагалогентетраазпорфиринов с ацетатом магния в системе диметилсульфокси – хлорбензол. *ЖОХ*. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 825-829.
11. Петров О.А., Киселев Р.Ю. Роль кислотно-основных взаимодействий в реакции комплексообразования ацетилацетоната магния с тетрагалогентетраазпорфиринами в системе азотсодержащее основание-бензол. *Координац. химия*. 2000. Т. 26. № 3. С. 169-173.
12. Петров О.А. Кинетика реакции комплексообразования ацетилацетоната магния с окта(*p*-нитрофенил)тетраазпорфиринов в системе азотсодержащее основание-бензол. *Координац. химия*. 2000. Т. 26. № 9. С. 652-656.
13. Петров О.А., Садовская И.Н. Каталитическое действие азотсодержащих оснований на кинетику образования комплекса цинка с гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 36-41. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5543.
14. Петров О.А., Чижова Н.В. Особенности кинетики и механизма комплексообразования ацетата магния с атафенилзамещенными тетраазпорфиринами в системе диметилсульфоксид-бензол. *ЖОХ*. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 320-325.
15. Петров О.А., Лысова С.А., Чижова Н.В., Березин Б.Д. Комплексообразование ацетилацетоната магния с тетраазпорфирином в системе азотсодержащее основание-бензол. *Координац. химия*. 2003. Т. 29. № 3. С. 187-191.
16. Петров О.А., Лысова С.А., Березин Б.Д. Роль кислотно-основных взаимодействий в реакции комплексообразования ацетилацетоната магния с тетраазпорфиринами в системе диметилсульфоксид-бензол. *Координац. химия*. 2003. Т. 29. № 3. С. 192-196.
17. Vagin S.I., Hanack M. Synthesis and Spektroscopic Properties of Non-Symmetrical Benzo-Annulated Porphyrasines and Their Metall Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* 2002. P. 2859-2862. DOI: 10.102/1009-0690 (200208) 2002:16.
18. Титце Л., Айхер Г. Препаративная органическая химия. М.: Мир. 1999. 704 с.
19. The Handbook of Chemistry and Physics. Ed. by W. and M. Haynes. Boca Raton, Fl.: Taylor and Francis. 2013. 2668 p.
4. Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.P. Modified phthalocyanines and their structural analogues. M.: Krasand. 2012. 480 p. (in Russian).
5. Berezin B.D., Berezin D.B. Chromophore systems of macrocycles and linear molecules. M.: Krasand. 2013. 240 p. (in Russian).
6. Komov V.P., Shvedova V.N. Biochemistry. M.: Drofa. 2004. 640 p. (in Russian).
7. Zelenin K.N., Alekseev V.V. General and bioorganic chemistry. SPb.: Albi-SPb. 2003. 712 p. (in Russian).
8. Koolman J., Rohm K.-H. Taschenatlas der Biochemie. N-Y.: Georg Thieme Verlag Stuttgart. 2007. 469 p.
9. Petrov O.A., Osipova G.V. The effect of the nitrogen-containing base nature on the kinetic of zinc complex formation with octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrasine in benzene. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. T. 86. N 8. P. 1912-1916. DOI: 10.1134/S1070363216080223.
10. Petrov O.A., Chizhova N.V., Syrbu S.A., Berezin B.D. The role of acid-base interactions in the complexation of tetrahalogenetetraazaporphyrines with magnesium acetate in the dimethylsulphoxy- chlorinebenzene system. *Zhurn. Obshch. Khimii*. 2000. V. 70. N 5. P. 825-829 (in Russian).
11. Petrov O.A., Kiselev R.Yu. Acid-base interactions in the complexation between magnesium acetylacetonate and tetrahalogenetetraazaporphyrins in the benzene-nitrogen-containing base systems. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. V. 26. N 3. P. 162-169.
12. Petrov O.A. Kinetics of complexation of magnesium acetylacetonate with octa(*p*-nitrophenyl)tetraazaporphin in nitrogen-containing base-benzene system. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. V. 26. N 9. P. 612-615.
13. Petrov O.A., Sadovskaya I.N. Catalytic action of nitrogen-containing bases on kinetics of zinc and hexa(*m*-threefluoromethylphenyl)benzoporphyrazine complex formation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 37-41. DOI: 10:6060/tcct.2017603.5543 (in Russian);
14. Petrov O.A., Chizhova N.V. Peculiarities of the kinetics and mechanism of the complexation of magnesium acetate with ataphenyl-substituted tetraazaporphyrines in the dimethyl sulphoxide-benzene system. *Zhurn. Obshch. Khimii*. 2002. V. 72. N 2. P. 320-325 (in Russian).
15. Petrov O.A., Lysova S.A., Chizhova N.V., Berezin B.D. Complexation of magnesium acetylacetonate with tetraazaporphine in the nitrogen-containing base-benzene system. *Koord. Khim.* 2003. V. 29. N 3. P. 187-191 (in Russian).
16. Petrov O.A., Lysova S.A., Berezin B.D. Role of acid-base interactions in the complexation of magnesium acetylacetonate with tetraazaporphyrins in the dimethylsulfoxide-benzene system. *Russ. J. Coord. Chem.* 2003. V. 29. N 3. P. 182-196.
17. Vagin S.I., Hanack M. Synthesis and Spektroscopic Properties of Non-Symmetrical Benzo-Annulated Porphyrasines and Their Metall Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* 2002. P. 2859-2862. DOI: 10.102/1009-0690 (200208) 2002:16.
18. Tittse L., Aikher G. Reactions and syntheses in the organic chemistry laboratory. Univ. Sei.: Mill Valky. 1989. 710 p. (in Russian).
19. The Handbook of Chemistry and Physics. Ed. by W. and M. Haynes. Boca Raton, Fl.: Taylor and Francis. 2013. 2668 p.

Поступила в редакцию 31.10.2017
Принята к опубликованию 16.05.2018

Received 31.10.2017
Accepted 16.05.2018