

**СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
5-ФЕНИЛ-2,3,7,8,12,18-ГЕКСАМЕТИЛ-13,17-ДИЭТИЛПОРФИНА
И ЕГО НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Е.М. Кувшинова, М.А. Быкова, И.А. Вершинина, О.В. Горнухина, Т.В. Любимова, А.С. Семейкин

Елизавета Михайловна Кувшинова*, Мария Александровна Быкова, Ольга Владимировна Горнухина, Александр Станиславович Семейкин

Кафедра органической химии, НИИ химии макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, д. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

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

Ирина Алексеевна Вершинина, Татьяна Владимировна Любимова

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, д. 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: vershinina_ia@mail.ru

Синтезированы 5-фенил-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфин (1), 5-фенил-10,20-динитро-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфин (2), 5-(п-нитрофенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфин (3). Чистота и индивидуальность синтезированных соединений доказана методами: тонкослойной хроматографией на силуфоле, ЭСП; ^1H , ^{13}C ЯМР; MALDI-TOF. Исследована кинетика образования и диссоциации их кобальтовых комплексов в пиридине и уксусной кислоте. В уксусной кислоте скорость образования кобальтовых комплексов растет при переходе от порфирина 1 к порфируну 2. По спектральным характеристикам порфирин 2 деформирован. Это проявляется в сильном bathochromном сдвиге всех полос поглощения в ЭСП при переходе от 1 к 2: 623, 571, 536, 502, 403 и 648, 591, 518, 413 (хлороформ) и слабопольном сдвиге сигналов мезо-атомов водорода и атомов водорода метильных групп 2 по сравнению с 1. Известно, что эффект деформации способствует росту основности третичных атомов азота, они образуют прочные водородные связи с молекулами уксусной кислоты, блокирующими реакционный центр порфина, и скорость реакции комплексообразования уменьшается. Одновременно -I-эффект нитрогрупп в порфирине 2 способствует растяжению связей N-H порфирина и росту скорости реакции. По-видимому, увеличение скорости реакции от 1 к 2 порфируну в уксусной кислоте связано с превалирующим влиянием акцепторных свойств нитрогрупп. В пиридине, обладающем слабоосновными свойствами, скорость реакции резко возрастает при введении нитрогрупп в положение 10,20 ядра порфина. Это связано с тем, что отклонение тетрапиррольного макроцикла от планарности приводит к увеличению скорости реакции. Стерические искажения плоскостного строения порфиринов (1-3) в ряду 1 < 3 < 2 относительно мало влияют на скорость сольвопротолитической диссоциации их кобальтовых комплексов. По-видимому, это связано с тем, что координация катиона кобальта приводит к более плоской структуре тетрапиррольного макроцикла, и основной вклад в значение скорости реакции диссоциации порфиринов (1-3) вносят электронные эффекты нитрогрупп.

Ключевые слова: порфирин, синтез, комплексообразование, диссоциация, координационные свойства, кинетика

SYNTHESIS AND COORDINATION PROPERTIES OF COBALT COMPLEXES OF 5-PHENYL-2,3,7,8,12,18-HEXAMETHYL-13,17-DIETHYLPORPHYRIN AND ITS NITRO-SUBSTITUTED IN ORGANIC SOLVENTS

E.M. Kuvshinova, M.A. Bykova, I.A. Vershinina, O.V. Gornukhina, T.V. Lyubimova, A.S. Semeikin

Elizaveta M. Kuvshinova, Maria A. Bykova, Olga V. Gornukhina, Alexander S. Semeikin
Department of Organic chemistry, Institute of Chemistry of Macrocyclic Compounds,
Ivanovo state University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: kuvshinovae@isuct.ru*, ov_gor@mail.ru, semeikin@isuct.ru

Irina A. Vershinina, Tatyana V. Lyubimova
Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st. 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: vershinina_ia@mail.ru

5-Phenyl-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diethylporphyrin (1), 5-phenyl-10,20-dinitro-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diethylporphyrin (2), 5-(p-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diethylporphyrin (3) were synthesized. The kinetics of formation and dissociation of their cobalt complexes in pyridine and acetic acid was studied. It was found that the change in reactivity upon transition from porphyrin 1 to 2 during complexation in acetic acid is due to an increase in the degree of deformation of the tetrapyrrole aromatic nucleus and the electronic effect of nitro groups. This is manifested by a strong bathochromic shift of all absorption bands in electronic spectra. It is shown that the opposite effect of the deformation effect and the i-effect of nitro groups on the rate of the reaction of formation of metal porphyrin leads to an insignificant change in the kinetic parameters. In pyridine, which has weakly basic properties, the reaction rate increases sharply with the introduction of nitro groups at position of 10, 20 of the porphyrin core. This is due to the fact that the deviation of the tetrapyrrole macrocycle from planarity leads to an increase in the reaction rate. It was found that a spherical distortion of the planar structure of porphyrins (1-3) in the series 1<3<2 relatively slightly influence on the rate of dissociation of their cobalt complexes. Apparently, this is due to the fact that coordination of the cobalt cation leads to a more flat structure of the tetrapyrrole macrocycle and the electronic effects of the nitro groups is the main contribution to the rate of the dissociation reaction of porphyrins (1-3).

Key words: porphyrin, synthesis, complexation, dissociation, coordination properties, kinetics

Для цитирования:

Кувшинова Е.М., Быкова М.А., Вершинина И.А., Горнухина О.В., Любимова Т.В., Семейкин А.С. Синтез и координационные свойства кобальтовых комплексов 5-фенил-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфина и его нитрозамещенных в органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 44–49

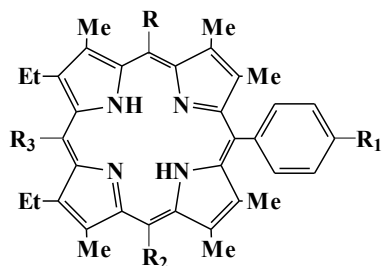
For citation:

Kuvshinova E.M., Bykova M.A., Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Lyubimova T.V., Semeikin A.S. Synthesis and coordination properties of cobalt complexes of 5-phenyl-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-diethylporphyrin and its nitro-substituted in organic solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 44–49

ВЕДЕНИЕ

Исследование координационных свойств порфиринов в органических растворителях показало [1-17], что нарушение плоскостного строения порфириновых фрагментов, вызванного наличием объемных заместителей в мезо- и β-положениях порфина, оказывает существенное влияние на кинетические параметры реакций образования и дис-

социации их металлокомплексов. В продолжение исследования структурных особенностей порфириновых молекул на их координационные свойства исследована кинетика комплексообразования и диссоциации кобальтовых комплексов 5-фенил-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфина (**1**) и его нитрозамещенных (**2,3**) в уксусной кислоте и пиридине.



- 1:** R=R₁=R₂=R₃=H
2: R=R₂=NO₂; R₁=R₃=H
3: R=R₂=R₃=H, R₁=NO₂

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порфирины **1-3** получали по методикам, представленным в [18, 19] и очищали методом колоночной хроматографии с использованием силикагеля Мерк 40-60. Их индивидуальность доказана методами: тонкослойной хроматографией (ТСХ) на силуфоле, ЭСП; ¹H, ¹³C ЯМР; MALDI-TOF.

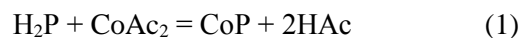
Электронные спектры поглощения **1-3** не отличались от литературных данных [18, 19]. Кобальтовые комплексы порфиринов **1-3** получали кипячением порфиринов с 50-кратным мольным избытком ацетата кобальта в ДМФА и очищали хроматографией на Al₂O₃. В качестве растворителя использовали хлороформ. Электронные спектры поглощения (ЭСП) порфиринов **1, 2** и их кобальтовых комплексов регистрировали на сканирующем спектрофотометре *Shimadzu UV-1800* с точностью установки длины волны ± 0,1 нм (фотометрическая точность ± 0,002 нм).

Пиридин марки ХЧ обезвоживали гидроксидом калия и дважды перегоняли с дефлегматором [20]. Уксусную кислоту марки «хч» многократно вымораживали и перегоняли. Содержание воды в растворителях определяли по методу Фишера [21], оно составляло в уксусной кислоте 0,03 мас. %, в пиридине 0,02 мас. %. Моногидрат H₂SO₄ марки «хч» получали насыщением 95 %-ной серной кислоты олеумом с потенциометрическим контролем содержания воды. Трифторуксусную кислоту (ТФК) марки «ч» смешивали с концентрированной серной кислотой в соотношении 10:1. Обезвоженную ТФК отгоняли из смеси с дефлегматором при атмосферном давлении, собирая фракцию с температурой кипения 72-73 °С, затем повторно перегоняли.

Скорость реакции образования и диссоциации кобальтовых комплексов порфиринов **1-3** исследовали спектрофотометрическим методом на приборе *Shimadzu UV-1800* в термостатируемых кюветах в интервале температур от 298 до 318 К. Колебание температуры не превышало ± 0,1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексообразование порфиринов **1-2** с CoAc₂ (схема) подчиняется кинетическому уравнению (2).



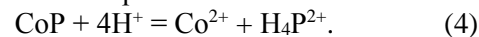
$$d[H_2P]/dt = -k [H_2P] [CoAc_2]^n, \quad (2)$$

где H₂P – порфирин, CoP – кобальтовый комплекс порфирина, k – константа скорости реакции (1).

Образование кобальтовых комплексов порфиринов **1-2** имеет первый кинетический порядок по порфирину [22]. Кинетические опыты проводили при значительном избытке ацетата кобальта по отношению к порфирину (более 100-кратного), что позволило рассчитать эффективные константы скорости (k_{эф}) реакции (1) по уравнению первого порядка (3)

$$k_{эф} = 1/\tau \ln[A_0 - A_\infty]/[A - A_\infty]. \quad (3)$$

Кинетику реакций диссоциаций кобальтовых комплексов порфиринов **1-3** исследовали в уксусной кислоте с добавкой 1,5 мас.% смеси H₂SO₄-CF₃COOH (1:1), мольный избыток которой по отношению CoP ~1000-кратный.



В этих условиях реакция имеет первый кинетический порядок по CoP, что доказывают линейные зависимости в координатах lg(C_{CoP}/C⁰_{CoP}) – τ, где C_{CoP} и C⁰_{CoP} – текущая и начальная концентрация кобальтовых комплексов порфиринов **1-3**, τ – время. Эффективные константы скорости реакции диссоциации рассчитывали по уравнению (3). Энергию активации (E_a) рассчитывали по уравнению (5)

$$(E_a) = 19,1T_1T_2/(T_2 - T_1) \lg/k_2/k_1. \quad (5)$$

В спектрах всех реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки (рис. 1).

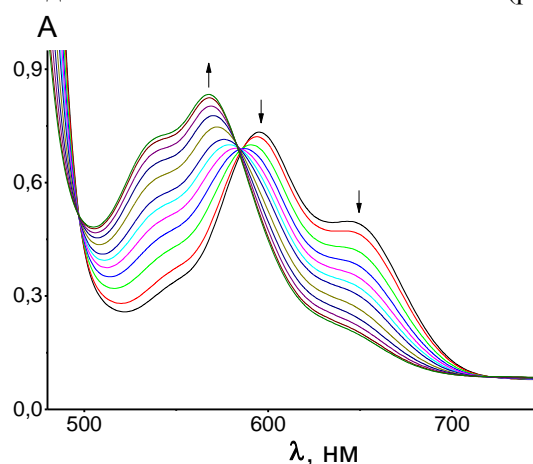


Рис. Изменение ЭСП в ходе реакции комплексообразования порфирина (2) с CoAc₂ в уксусной кислоте при 298 К
 Fig. Change in the electron adsorption spectrum during the complexation reaction of porphyrin (2) with CoAc₂ in acetic acid at 298 K

Кинетические параметры реакции координации и диссоциации комплексов кобальта представлены в табл. 1, 2.

Данные табл. 1 показывают, что в уксусной кислоте скорость образования кобальтовых комплексов растет при переходе от порфирина **1** к порфиру **2**. По спектральным характеристикам порфирин **2** деформирован. Это проявляется в сильном bathochromном сдвиге всех полос поглощения в ЭСП при переходе от **1** к **2**: 623, 571, 536, 502, 403 и 648, 591, 518, 413 (хлороформ) и слабопольном сдвиге сигналов мезо-атомов и атомов метильных групп **2** по сравнению с **1** [18]. Известно, что эффект деформации способствует росту основности третичных атомов азота, они образуют прочные водородные связи с молекулами уксусной кислоты, блокирующими реакционный центр порфина, и скорость реакции (1) уменьшается. Одновременно -I -эффект нитрогрупп в порфирине **2** способствует растяжению связей N-H порфирина и росту скорости реакции. По-видимому, увеличение скорости реакции от **1** к **2** порфиру в уксусной кислоте связано с превалирующим влиянием акцепторных свойств нитрогрупп.

В пиридине (табл. 1), обладающем слабоосновными свойствами, увеличение скорости реакции комплексообразования от **1** к **2** порфиру обусловлено нарастанием степени деформации плоскостного строения тетрапиррольного макроцикла, из-за наличия в положениях 10, 20 двух нитрогрупп порфирина **2** [11-13]. По-видимому, в этом случае определяющий вклад в энергетику переходного состояния вносит растяжение связей N-H реакционного центра.

Стерические искажения плоскостного строения порфиринов (**1-3**) в ряду **1**<**3**<**2** относительно мало влияют на скорость сольвопротолитической диссоциации их кобальтовых комплексов. Скорость реакции диссоциации уменьшается соответственно увеличению числа нитрогрупп в молекуле порфирина (табл. 2). По-видимому, это связано с тем, что координация катиона кобальта приводит к более плоской структуре тетрапиррольного макроцикла, и основной вклад в значение скорости реакции диссоциации порфиринов (**1-3**) вносят электронные эффекты нитрогрупп.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции координации порфиринов **1, 2** ацетатом кобальта в уксусной кислоте и пиридине

Table 1. Kinetic parameters of the reaction of coordination of porphyrins **1, 2** with cobalt acetate in acetic acid and pyridine

Соль	1					2				
	$c \cdot 10^3$, моль/л	λ^* , нм	T, К	$k_{эф} \cdot 10^3$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$c \cdot 10^3$, моль/л	λ^* , нм	T, К	$k_{эф} \cdot 10^3$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль
В уксусной кислоте										
CoAc ₂	1,72	532	298	0,167±0,004	106±2	1,72	592	298	1,53±0,07	58±1
			308	0,69±0,03				308	3,24±0,15	
			318	2,52±0,13				318	6,6±0,30	
В пиридине										
CoAc ₂	Реакция не завершается в течение 3 сут					5,5	513	298	0,30±0,014	63±1
								308	0,70±0,03	
								318	1,50±0,07	

Примечание: *λ - аналитическая длина волны

Note: *λ - analitical wave length

Таблица 2

Кинетические параметры диссоциации кобальтовых комплексов порфиринов (**1-3**) в уксусной кислоте с добавкой 1,5 мас.-% смеси H₂SO₄-CF₃COOH (1:1)

Table 2. Kinetic parameters of dissociation of cobalt complexes of porphyrins (**1-3**) in acetic acid with the addition of 1.5% by weight of a mixture of H₂SO₄-CF₃COOH (1:1)

Порфирин	E_a , кДж/моль	λ^* , нм	$K_{эф} \cdot 10^3$, с ⁻¹		
			298 К	308 К	318 К
1	59±1	532	2,3±0,11	5±0,25	10,5±0,5
2	72±2	643	0,03±0,0013	0,079±0,0039	0,187±0,009
3	63±2	553	0,6±0,03	1,4±0,06	3±0,14

Примечание: см. табл. 1

Note: see Table 1

ВЫВОДЫ

Изучены физико-химические свойства синтезированных 5-фенил-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфина (**1**), 5-фенил-10,20-динитро-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфина (**2**), 5-(п-нитрофенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфина (**3**) и их кобальтовых комплексов в уксусной кислоте и пиридине. Показано, что скорость реакций комплексообразования исследованных порфиринов определяется деформацией порфиринового макроцикла и электронными эффектами нитрогрупп. При исследовании устойчивости кобальтовых комплексов порфиринов **1 - 3** в уксусной кислоте с добавкой 1.5 мас.-% смеси H₂SO₄-

CF₃COOH (1:1) установлено, что устойчивость кобальтовых комплексов возрастает в ряду $2 < 3 < 1$, что обусловлено влиянием электронных эффектов нитрогрупп.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания (базовая часть) проект № 4.7305.2017/8.9 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувшинова Е.М., Кузьмин Д.Л., Дудкина Н.С., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. Кинетика диссоциации комплексов меди и кобальта с пространственно искаженными порфиринами. *ЖОХ*. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 142-145.
2. Кувшинова Е.М., Кузьмин Д.Л., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. Структура фенильных производных октаэтилпорфина и кинетика диссоциации их Mn³⁺, Co²⁺, Cu²⁺ комплексов в уксусной кислоте. *ЖОХ*. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 691-693.
3. Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. Синтез и физико-химические свойства «перепоясанных» порфиринов. *ЖОХ*. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1733-1738.
4. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М. Пространственно искаженные порфирины. В кн.: Успехи химии порфиринов. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ. 2004. Т. 4. С. 45 – 72.
5. Пуховская С.Г., Гусева Л.Ж., Семейкин А.С., Кувшинова Е.М., Голубчиков О.А. Экстраординационные свойства пространственно искаженных порфиринов. *ЖНХ*. 2005. Т. 50. № 4. С. 635.
6. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М. Строение и свойства пространственно искаженных порфиринов. *Усп. химии*. 2005. Т. 74. № 3. С. 268-284.
7. Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. Кинетика образования и диссоциации комплексов меди (II) с "перепоясанными" порфиринами в уксусной кислоте. *ЖФХ*. 2005. Т. 79. № 6. С. 1010-1013.
8. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Синтез и кинетика координации биядерного медного комплекса порфириновотримера ацетатом меди в уксусной кислоте. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 18-20.
9. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Вершинина И.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Кинетика диссоциации медных и кобальтовых комплексов мезо-фенильных производных октаметилпорфина в уксусной кислоте. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 11. С. 63-66.
10. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Кинетика образования и диссоциации комплексов кобальта (II) с мезо-фенильными производными октаметилпорфина в органических растворителях. *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 9. С. 1666-1669.
11. Семейкин А.С., Колодина Е.А., Кувшинова Е.М., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Синтез, физико-химические и координационные свойства нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина. *ЖОХ*. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 495-500.
12. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Кинетика координации нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина ацетатом кобальта в органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 47-51.

REFERENCES

1. Kuvshinova E.M., Kuz'min D.L., Dudkina N.S., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. Dissociation kinetics of copper and cobalt complexes with sterically distorted porphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. V. 72. N 1. P. 133-136. DOI: 10.1023/A:1015322118490.
2. Kuvshinova E.M., Kuzmin D.L., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. Structure of phenyl derivatives of octaethylporphyrin and dissociation kinetics of their Mn³⁺, Co²⁺, and Cu²⁺ complexes in acetic acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. N 4. P. 652-654. DOI: 10.1023/A:1025673427341.
3. Kuvshinova E.M., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. Synthesis and physicochemical properties of girded porphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. V. 74. N 10. P. 1610-1615.
4. Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M. Spatially distorted porphyrins. The structure and properties. In: Successes in the chemistry of porphyrins. SPb.: Publishing house of the Research Institute of Chemistry of St. Petersburg State University. 2004. V. 4. P. 45 - 72 (in Russian).
5. Pukhovskaya S.G., Guseva L.Zh., Semeikin A.S., Kuvshinova E.M., Golubchikov O.A. Extra coordination properties of spatially distorted zinc porphyrins. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 50. N 4. P. 572-576.
6. 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. 249-264. DOI: 10.1070/RC2005v074n03ABEH000925.
7. Kuvshinova E.M., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. The kinetics of formation and dissociation of copper II complexes with "girded" porphyrins in acetic acid. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 79. N 6. P. 871-874.
8. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Sirbu S.A., Golubchikov O.A. Synthesis and kinetics of coordination of the binuclear copper complex of the porphyrin trimer with copper acetate in acetic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 6. P. 18-20 (in Russian).
9. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Verшинina I.A., Syrбу S.A., Golubchikov O.A. Kinetics of dissociation of copper and cobalt complexes of meso-phenyl octamethylporphine derivatives in acetic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 11. P. 63-66 (in Russian).
10. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrбу S.A., Golubchikov O.A. Kinetics of the formation and dissociation of complexes of cobalt (II) with meso-phenylocta(methyl)porphine derivatives in organic solvents. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 9. P. 1516-1519. DOI: 10.1134/S0036024410090128.
11. Semeikin A.S., Kolodina E.A., Kuvshinova E.M., Syrбу 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.
12. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Sirbu S.A., Golubchikov O.A. Kinetics of coordination of nitroderivatives of

13. **Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** Синтез нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина и кинетика образования их комплексов с цинком (II) в органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 96-99.
14. **Кувшинова Е.М., Вершинина И.А., Сырбу С.А.** Координационные свойства тримерного порфирина в уксусной кислоте. *ЖОХ*. 2015. Т. 85. Вып. 6. С. 1004-1007.
15. **Kuvshinova E.M., Vershinina I.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A.** Synthesis and coordination properties of nitro derivatives of 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphyrin. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 9. P. 2181-2187. DOI: 10.1134/S1070363217090444
16. **Kuvshinova E.M., Gornukhina O.V., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** Dimeric and trimeric supramolecular systems formed by donor-acceptor interactions of ZnII, MnIII and SnIV porphyrin complexes. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 12. P. 3071-3078. DOI:10.1134/S1070363217120556.
17. **Кувшинова Е.М., Вершинина И.А., Исляйкин М.К., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.** Кинетика диссоциации Cu^{2+} и Co^{2+} комплексов нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина в протонодонорных средах. *Рос. хим. журн.* 2016. Т. LX. № 5. С. 35-38.
18. **Kolodina E.A., Lubimova T.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S.** Phenylsubstituted porphyrins. 2. Synthesis of 5-arylporphyrins. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 1. P. 33-41.
19. **Колодина Е.А., Сырбу С.А., Семейкин А.С., Койфман О.И.** Фенилзамещенные порфирины. III. Относительная реакционная способность в реакции нитрования. *ЖОрХ*. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 136-141.
20. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.
21. **Денеш И.** Титрование в неводных средах. М.: Мир. 1971. 130 с.
22. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.
- 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphyrin with cobalt acetate in organic solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 7. P. 47-51 (in Russian).
13. **Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A.** Synthesis of nitroderivatives of 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphyrin and the kinetics of the formation of their complexes with zinc (II) in organic solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 11. P. 96-99 (in Russian).
14. **Kuvshinova E.M., Vershinina I.A., Syrbu S.A.** Coordination properties of trimeric porphyrin in acetic acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 6. P. 1470-1473. DOI: 10.1134/S1070363215060183.
15. **Kuvshinova E.M., Vershinina I.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A.** Synthesis and coordination properties of nitro derivatives of 5,15-diphenyl-3,7,13,17-tetramethyl-2,8,12,18-tetraethylporphyrin. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 9. P. 2181-2187. DOI: 10.1134/S1070363217090444.
16. **Kuvshinova E.M., Gornukhina O.V., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** Dimeric and trimeric supramolecular systems formed by donor-acceptor interactions of ZnII, MnIII and SnIV porphyrin complexes. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. N 12. P. 3071-3078. DOI:10.1134/S1070363217120556.
17. **Kuvshinova E.M., Vershinina I.A., Islyaikin M.K., Syrbu S.A., Golubchikov O.A.** Kinetics of dissociation of Cu^{2+} and Co^{2+} complexes of nitroderivatives of 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphyrin in proton-donor media. *Ros. Khim. Zhurn.* 2016. M. LX. N 5. P. 35-38 (in Russian)
18. **Kolodina E.A., Lubimova T.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S.** Phenylsubstituted porphyrins. 2. Synthesis of 5-arylporphyrins. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 1. P. 33-41.
19. **Kolodina E.A., Syrbu S.A., Semeikin A.S., Koifman O.I.** Phenyl-substituted porphyrins. III. Relative reactivity in the nitration reaction. *Russ. J. Org. Chem.* 2010. V. 46. N 1. P. 138-143.
20. **Gordon A., Ford R.** The chemist's companion. M.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).
21. **Denech I.** Titration in non-aqueous media. M.: Mir. 1971. 130 p. (in Russian).
22. **Berezin B.D.** Coordination chemistry of porphyrins and phthalocyanine. M.: Nauka. 1979. 280 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 22.01.2018
Принята к опубликованию 28.05.2018

Received 22.01.2018
Accepted 28.05.2018