

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ НА КИНЕТИКУ
ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С ГЕКСА(М-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)-
БЕНЗОПОРФИРАЗИНОМ**

О.А. Петров, И.Н. Садовская

Олег Александрович Петров*

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

E-mail: poa@isuct.ru*

Ирина Николаевна Садовская

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-
технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: i-sadovskaya@inbox.ru

Изучена реакция комплексообразования гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в системе морфолин (пиперидин) – бензол. Показано, что при $C_{Mor} < 0,95$ моль/л и $C_{Pip} < 0,2$ моль/л в бензоле спектрально-фиксируемое взаимодействие порфиразина с ацетатом цинка не наблюдается. Реакция протекает в интервале концентраций морфолина от 0,95 до 8,70 моль/л и пиперидина от 0,2 до 7,74 моль/л в бензоле. Комплексообразование сопровождается повышением симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} , что свидетельствует об образовании комплекса цинка с гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразином. Реакция имеет порядок равный единице по порфиразину и близкий к единице по ацетату цинка. Установлено, что скорость реакции комплексообразования увеличивается с увеличением концентрации азотсодержащих оснований в бензоле. При этом порядок реакции по основанию близок к единице. Таким образом, взаимодействие гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка имеет суммарный третий порядок. Предложена возможная схема механизма. Обнаружено, что максимальная скорость реакции комплексообразования наблюдается в системе пиперидин – бензол. Замена пиперидина на морфолин приводит к понижению константы скорости реакции. При этом энергия и энтропия активации процесса не претерпевают существенных изменений. Этот факт указывает на то, что менее выраженная протоноакцепторная способность морфолина, по сравнению с пиперидином, затрудняет удаление внутрициклического протона из плоскости макроцикла и, как следствие, затрудняет комплексообразование цинкового комплекса с гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразином.

Ключевые слова: порфиразины, ацетат цинка, азотсодержащие основания, комплексообразование, кинетика

CATALYTIC ACTION OF NITROGEN-CONTAINING BASES ON KINETICS OF ZINC AND HEXA- (*m*-TRIFLUOROMETHYLPHENYL)BENZOPORPHYRAZINE COMPLEX FORMATION

O.A. Petrov, I.N. Sadovskaya

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*

Irina N. Sadovskaya

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: i-sadovskaya@inbox.ru

*A complexation reaction of hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrzine with zinc acetate in the system “morpholine (piperidine) – benzene” was studied. Preliminary studies have shown that at concentrations of morpholine and piperidine in benzene less than 0.95 and 0.2 mol/l respectively, the reactions between hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrzine and zinc acetate not observed. The reaction takes place only at the range of concentrations of morpholine of 0.95 to 8.70 mol /l in benzene and at the range of concentrations of piperidine of 0.2 to 7.74 mol /l in benzene. The changes in the electronic absorption spectrum do not depend on the nature of the nitrogen-containing base, and accompanied by π - chromophore molecules from D2h to D4h symmetry increase. It was shown that complexation describes with the total kinetic equation of the third order. That is there is the first order on every reagent -hexa (*m*-trifluoromethylphenyl) benzoporphyrzine, zinc acetate and the base. A possible scheme of the mechanism in which the acid - base interaction of hexa (*m*-trifluoromethylphenyl) benzoporphyrzine with morpholine (piperidine), leading to the H – complex formation is the rate-limiting step of the process proposed. This complex unlike molecular form posseses higher reactivity at interaction with zink cation since an expenditure of energy for breaking intracyclic NH bonds is essentially lower. It was found that rate of hexa (*m*-trifluoromethylphenyl) piperidin benzoporfirazina coordination by zinc is higher in system “piperidine – benzene”. At replacement of piperidine with morpholine pKa of bases decreases by a factor of about 2.5. It results in the decrease in complexation rate judging by values of k^{298} by a factor of ~7 on the background of constancy of activation parameters of reaction. This fact is not surprising since less pronounced proton acceptor ability of morpholine complicates removal of intracyclic proton of NH - groups with formation of N - complex and, consequently, complicates zinc cation entrance into the coordination plane of the macrocycle.*

Key words: porphyrzines, zink acetate, nitrogen-containing bases, complexation, kinetics

Для цитирования:

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.

For citation:

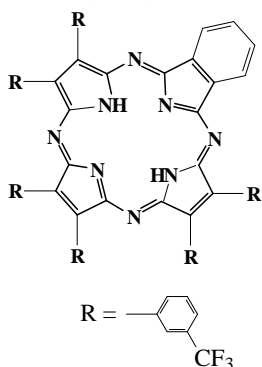
Petrov O.A., Sadovskaya I.N. Catalytic action of nitrogen-containing bases on kinetics of zinc and hexa (*m*-trifluoromethylphenyl) benzoporphyrzine complex formation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 36–41.

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины относятся к числу ароматических макроциклических соединений, которые, благодаря необычному строению, находят все более широкое применение в качестве катализаторов, жидкокристаллических веществ и фотосенсибилизаторов. Они проявляют полупроводниковые свойства и рассматриваются в качестве перспективных материалов в сенсорных устройствах [1]. Всестороннее исследование физико-химических свойств порфиринов во многом определяет их успешное практическое применение.

Одним из наиболее важных свойств порфиринов является их способность вступать в реакции комплексообразования с солями металлов, среди которых особое место занимает цинк, поскольку в качестве кофермента он участвует в многочисленных ферментативных реакциях [2]. Известно [3], что на процесс комплексообразования немаловажную роль оказывают свойства среды. В случае порфиринов влияние протоноакцепторного характера среды достаточно подробно изучено на примере образования комплекса магния [4-6]. Напротив, влияние азотсодержащего основания на кинетику и механизм введения иона цинка в тетрапиррольный макроцикл до сих пор остается неизученным.

В связи с этим в данной работе исследовано влияние добавок азотсодержащих оснований (В) – морфолина (Mor) и пиперидина (Pip) на реакцию комплексообразования гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфирина $[H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)]$ с ацетатом цинка $[Zn(OAc)_2]$ в бензоле.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфирин был синтезирован по методике [7]. Ацетат цинка, азотсодержащие основания и бензол подвергали очистке согласно [8, 9]. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету

спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ в бензоле с постоянной концентрацией и добавляли ацетат цинка, растворенный в системе бензол-азотсодержащее основание с переменной концентрацией последнего. Скорость реакции комплексообразования определяли по увеличению оптической плотности раствора на длине $\lambda = 667$ нм, соответствующей максимуму полосы поглощения образующегося комплекса цинка. Текущую и конечную концентрации $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ определили по формуле (1):

$$C = C^0(A_\infty - A_\tau)/(A_\infty - A_0) \quad (1)$$

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 комплекса $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективную (наблюдаемую) константу скорости реакции образования $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ рассчитывали по формуле:

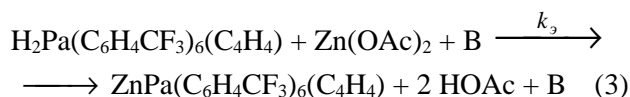
$$k_3 = (1/\tau) \ln[(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_\tau)] \quad (2)$$

Погрешность кинетических параметров определяли по методу Стьюдента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что в бензоле электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ содержит в видимой области расщепленную Q-полосу с $\lambda_I = 691$ нм, $\lambda_{II} = 636$ нм и $\lambda_{III} = 585$ нм, характерную для D_{2h} -симметрии π -хромофора молекулы. При $C_{Mor} < 0,95$ моль/л и $C_{Pip} < 0,2$ моль/л в бензоле спектрально-фиксируемое взаимодействие $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ с $Zn(OAc)_2$ не наблюдается. Об этом свидетельствует характер исходного ЭСП $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$, который остается без изменений в течении 68 ч при $T = 338$ К. При увеличении концентрации морфолина от 0,95 до 8,70 моль/л и пиперидина от 0,2 до 7,74 моль/л в ЭСП независимо от природы основания с течением времени регистрируется рост полос поглощения с $\lambda = 667$ нм и $\lambda = 619$ нм и одновременное уменьшение интенсивности полос поглощения при λ_I , λ_{II} и λ_{III} (рис. 1). Это указывает на повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} и свидетельствует об образовании комплекса $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$.

Кинетические исследования показали, что реакция



имеет порядок, равный единице по $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ и близкий к единице по $Zn(OAc)_2$ (рис. 2).

Из данных таблицы видно, что скорость реакции (3), судя по величинам k_3 , увеличивается с увеличением концентрации азотсодержащих оснований в бензоле. Каталитическое влияние добавок морфолина и пиперидина на реакцию образования $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ иллюстрируют прямолинейные зависимости $lgk_3 = f(lgC_B)$ (рис. 3) с тангенсом угла наклона близким к единице.

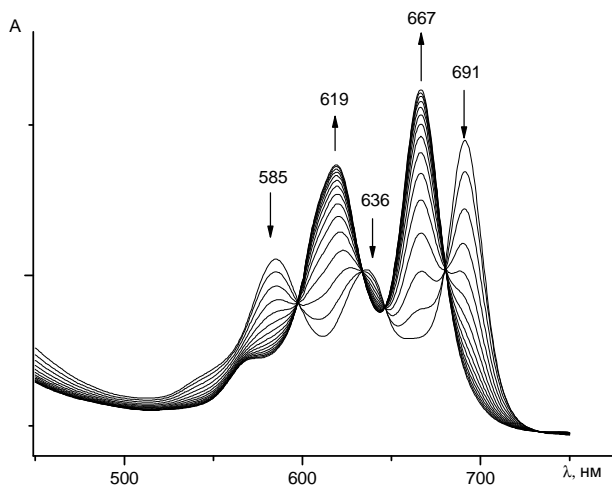


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения при комплексообразовании $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ с $Zn(OAc)_2$ в системе пиперидин – бензол при 318 K и $C_{pip} = 1.35$ моль/л

Fig. 1. The change in the electronic absorption spectrum at complex formation of $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ with $Zn(OAc)_2$ in the system “piperidine – benzene” at 318 K and $C_{pip} = 1.35$ mol/l

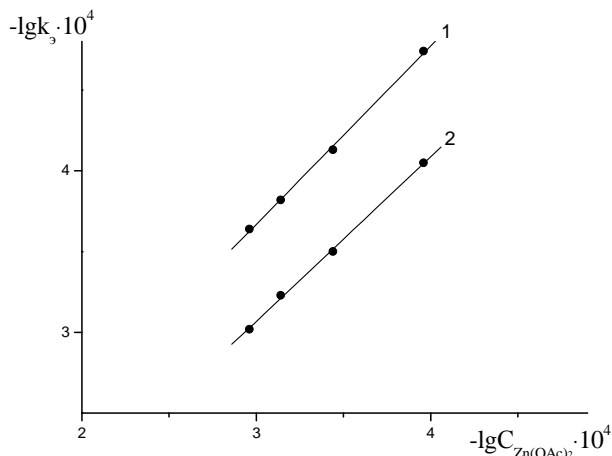


Рис. 2. Зависимость lgk_3 от $lgC_{Zn(OAc)_2}$ для образования $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ в системе морфолин (пиперидин) – бензол при исходных концентрациях морфолина 0,95 моль/л (1, T=328 K) и пиперидина 1,35 моль/л (2, T=308 K)

Fig. 2. The dependence of lgk_3 on $lgC_{Zn(OAc)_2}$ at formation of $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ in the system “morpholine (piperidine) – benzene” at initial concentrations of morpholine equals to 0.95 mol/l (1, T = 328 K) and piperidine equals to 1.35 mol / l (2, T = 308 K)

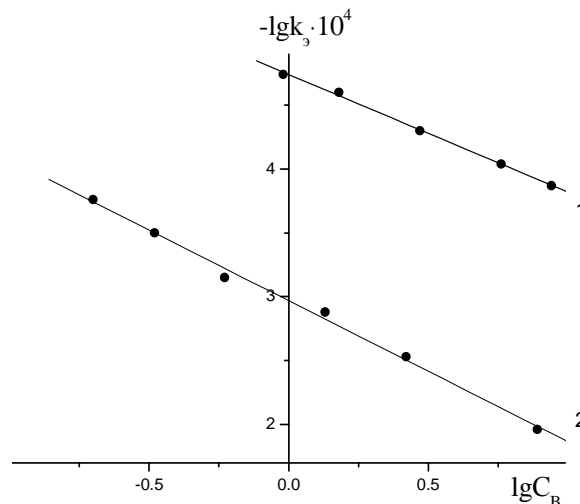


Рис. 3. Зависимость lgk_3 от lgC_B для образования $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ в системе морфолин (пиперидин) – бензол при исходных концентрациях морфолина 0,95 – 8,70 моль/л (1, T = 328 K) и пиперидина 0,2 – 7,74 моль/л (2, T = 318 K)

Fig. 3. The dependence of lgk_3 on lgC_B at formation of $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ in the system “morpholine (piperidine) – benzene” at initial concentrations of morpholine equals to 0.95–8.70 mol / l (1, T = 328 K) and piperidine - 0.2-7.7 mol/l (2, T = 308 K)

Из полученных данных следует, что

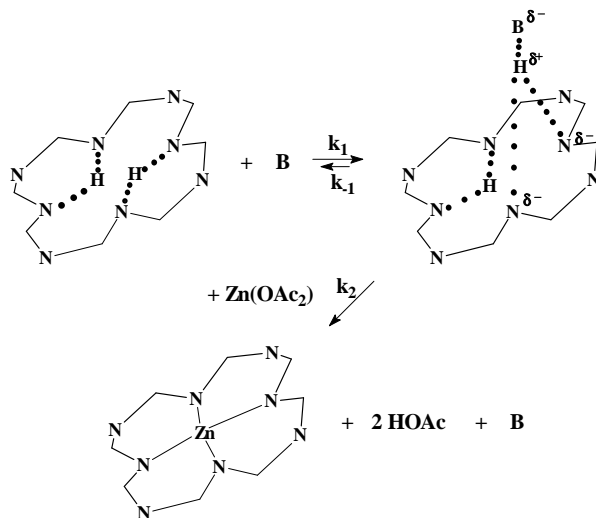
$$k_3 = k \cdot C_{Zn(OAc)_2} \cdot C_B \quad (4)$$

и

$$-dC_{H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)}/dt = k \cdot C_{H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)} \cdot C_{Zn(OAc)_2} \cdot C_B \quad (5)$$

Здесь k_3 и k – эффективная константа скорости и константа скорости третьего порядка образования $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ соответственно.

Полученные данные указывают на сложный характер активации реагирующей системы в процессе комплексообразования $Zn(OAc)_2$ с $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$, возможный механизм которого может быть представлен в виде схемы.



Таблица

Кинетические параметры реакции образования $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ в системе азотсодержащее основание – бензол, $CoH_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) = 0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $CoZn(OAc)_2 = 1,08 \cdot 10^{-4}$ моль/л
 Table. The kinetic parameters of formation reaction of $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ in the system “nitrogen-containing base – benzene”, $CoH_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) = 0,75 \text{ mol/l}$, $CoZn(OAc)_2 = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

C^0_B , моль/л	T, K	$k_3 \cdot 10^4$, c^{-1}	k, $л^2/(моль^2 \cdot c)$	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
Морфолин					
0,95	298	0,05	0,06	32	246
	318	0,13	0,13		
	328	0,18	0,17		
	338	0,27	0,26		
1,52	298	0,09	0,06	30	248
	318	0,20	0,13		
	328	0,25	0,16		
	338	0,40	0,25		
2,96	298	0,18	0,06	28	250
	318	0,37	0,13		
	328	0,50	0,17		
	338	0,70	0,24		
5,83	298	0,25	0,05	32	234
	318	0,65	0,12		
	328	0,90	0,17		
	338	1,35	0,25		
8,70	298	0,40	0,05	33	226
	318	0,95	0,12		
	328	1,35	0,18		
	338	2,00	0,26		
Пиперидин					
0,2	298	0,075	0,40	32	225
	308	0,11	0,60		
	318	0,17	0,90		
0,33	298	0,15	0,48	30	225
	308	0,22	0,70		
	318	0,32	1,00		
0,59	298	0,32	0,53	31	216
	308	0,47	0,77		
	318	0,70	1,15		
1,35	298	0,59	0,40	31	212
	308	0,88	0,60		
	318	1,30	0,85		
2,63	298	1,40	0,44	29	210
	308	2,00	0,64		
	318	2,95	0,95		
7,74	298	5,50	0,53	28	205
	308	7,60	0,74		
	318	11,00	1,07		

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

Note. K values at 298 K for morpholine were calculated by the Arrhenius equation. The error for determining k_3 does not exceed 5%, the error for determining E_a and ΔS^\ddagger does not exceed 12%

Следует отметить, что в порфиразиновых макроциклах внутрициклические NH-связи обладают более высокой полярностью по сравнению с порфириновыми, а протоны NH-групп являются делокализованными, т.е. связанными с двумя атомами азота посредством двухцентровых водородных связей [10]. Этот факт дает основание полагать, что на первой стадии процесса молекула морфолина (пиперидина) вступает в кислотно-основное взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH-групп $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ с образованием H-комплекса, в котором атом водорода, связанный с молекулой основания и двумя внутрициклическими атомами азота через водородные связи, должен располагаться над плоскостью макроцикла. При этом в малополярной среде (азотсодержащее основание – бензол) полная передача NH-протона к В, приводящая к образованию ион-ионного комплекса с последующей его диссоциацией, представляется маловероятной [11].

В условиях значительного избытка азотсодержащего основания и $Zn(OAc)_2$ убыль концентрации $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ происходит с сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы, а именно H-комплекса. Приведенные данные позволяют считать, что на завершающей стадии процесса вхождение Zn^{2+} в координационный центр макроцикла требует меньших энергетических затрат, т.е. $k_1 < k_2$, $k_1 > k_{-1}$.

Результаты эксперимента (таблица) показывают, что максимальная скорость реакции $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ с $Zn(OAc)_2$, судя по величинам k^{298} , наблюдается в системе пиперидин – бензол. Замена пиперидина ($pK_a = 11,23$ [12]) на морфолин ($pK_a = 8,50$ [12]) приводит к понижению pK_a на ~2,5 единицы и, как следствие, к уменьшению k^{298} в ~7 раз. При этом E_a и ΔS^\ddagger процесса не претерпевают существенных изменений. Этот факт не является неожиданным, поскольку менее выраженная протоноакцепторная способность морфолина, по сравнению с пиперидином, затрудняет удаление внутрициклического протона NH-групп из плоскости макроцикла и, как следствие, затрудняет комплексообразование $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ с $Zn(OAc)_2$.

ВЫВОДЫ

Установлено каталитическое влияние морфолина (пиперидина) на реакцию комплексообразования гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфирина с ацетатом цинка в бензоле.

Предположено, что образование $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ в системе морфолин (пипе-

ридин) проходит через стадию образования Н-комплекса, который обладает более выраженной реакционной способностью по сравнению с молекулярной формой $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$.

Обнаружено, что с уменьшением pK_a азотсодержащего основания при переходе от пи

перидина к морфолину скорость образования $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ существенно уменьшается на фоне постоянства значений E_a и ΔS^\ddagger процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (N 16-53-00100Бел_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. The Porphyrins Handbook. Applications: Past, Present and Future. Ed. by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guilard. S. Diego, S. Francisco, N.Y., Boston, London, Sydney, Tokio: Aead. Press. 2000. V. 6. 346 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
2. **Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф.** Биологическая химия. М.: Медицина. 1998. 704 с.
3. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.
4. **Петров О.А., Чижова Н.В., Карасева Н.А.** Координация магнием (II) молекулярной и кислотно-основной форм окта(*p*-нитрофенил) тетраазпорфина в системе ДМСО-бензол. *Коорд. химия*. 1999. Т. 25. № 6. С. 415-419.
5. **Петров О.А., Киселев Р.Ю.** Роль кислотно-основных взаимодействий в реакции комплексообразования ацетилацетоната магния с тетрагалогентетраазпорфинами в системе азотсодержащее основание-бензол. *Коорд. химия*. 2000. Т. 26. № 3. С. 169-176.
6. **Петров О.А., Чижова Н.В.** Особенности кинетики и механизма комплексообразования ацетата магния с октафенилзамещенными тетраазпорфинами в системе диметилсульфоксид-бензол. *ЖОХ*. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 320-324.
7. **Vagin S.I., Hanack M.** Synthesis and Spektroscopic Properties of Non-Symmetrical Benzo-Annulated Porphyrines and Their Metall Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* 2002. P. 2859 - 2862.
8. **Титце Л., Айхер Г.** Препаративная органическая химия. М.: Мир. 1999. 704 с.
9. **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** Чистые химические реактивы. М.: Химия. 1974. 407 с.
10. **Мамаев В.М., Глоризов И.П., Орлов В.В.** Квантовохимические модели строения фталоцианина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1982. Т. 25. Вып. 11. С. 1317-1332.
11. Молекулярные взаимодействия. Под ред. Г. Ратайчика и У. Орвилла-Томаса. М.: Мир. 1984. Т. 2. 598с.
12. The Handbook of Chemistry and Pysics. Ed. by William and M. Haynes. Taylor and Francis. Boca Raton, Fl. 2013. 2668 p.

REFERENCES

1. The Porphyrins Handbook: Past, Present and Future. Ed. by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guilard. S. Diego, S. Francisco, N.Y., Boston, London, Sydney, Tokio: Aead. Press. 2000. V. 6. 346 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
2. **Berezov T.T., Korovkin B.F.** Biological chemistry. M.: Meditsina. 1998. 704 p. (in Russian).
3. **Berezin B.D.** Coordination compounds of porphyrines and phtlozianines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
4. **Petrov O.A., Chizhova N.V., Karaseva N.A.** Coordination of molecular and acid-base forms of octa(*p*-nitrorhenyl)-tetraazaporphyrine with magnesium (II) in a dimethylbenzene system. *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. V. 25. N 6. P. 388-292.
5. **Petrov O.A., Kiselev R.Yu.** The role of acid-base interactions at the complexation of magnesium acetylacetonate and tetrahalogenotetraazaporphyrines in the benzene-nitrogen-containing base systems. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. V. 26. N 3. P. 162-169.
6. **Petrov O.A., Chizhova N.V.** Features of kinetic and mechanism of complexation of magnesium acetate with octaphenyl-substituted tetraazoporphyrines in the system sulfoxide -bensene. *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. V. 72. N 2. P. 295-299. DOI: 10.1023/A:1015450407975.
7. **Vagin S.I., Hanack M.** Synthesis and Spektroscopic Properties of Non-Symmetrical Benso-Annulated Porphyrines and Their Metall Complexes. *Eur. J. Org. Chem.* 2002. P. 2859 – 2862. DOI: 10.102/1009-0690(200208)2002:16.
8. **Tittse L., Aikher G.** Reactions and Syntheses in the Organic Chemistry Laboratory. Univ. Sei.: Mill Valky. 1989. 710 p.
9. **Karyakin Yu.V., Angelov I.I.** Pure chemical reagents. M.: Khimiya. 1974. 407 p. (in Russian).
10. **Mamaev V.M., Glorizov I.P., Orlov V.V.** Quatum-chemical models of phtalocyanine structure. *Izv. vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1982. V. 25. N 11. P. 1317-1332 (in Russian).
11. Molecular Interactions. Ed. by H. Rataiyle-Tomas. Chichester, N.Y., Brisbene, Toronto: Wiley and Sons. 1981. V. 2. 604 p.
12. The Handbook of Chemistry and Pysics. Ed. by William and M. Haynes. Taylor and Francis. Boca Raton, Fl. 2013. 2668 p.

Поступила в редакцию 07.12.2016
Принята к опубликованию 25.01.2017

Received 07.12.2016
Accepted 25.01.2017