

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ  
НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 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

*В обзоре приведены данные по комплексообразованию окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в системе азотсодержащее основание – бензол. Показано, что исследованные порфиразины, обладая выраженными кислотными свойствами по внутрициклическим NH-связям, вступают во взаимодействие с н-бутиламином, трет-бутиламином, морфолином и пиперидином в бензоле с образованием комплексов с переносом протонов. В этих комплексах внутрициклические протоны NH-групп, связанные с атомом кислорода молекулы диметилсульфоксида и внутрициклическими атомами азота, располагаются над и под плоскостью макроцикла. В среде инертного, малополярного бензола степень переноса протонов от кислоты к основанию ограничивается стадией образования H-комплекса (H-ассоциата) или ионного комплекса (ион-ионного) ассоциата. Обнаружено, что комплексы с переносом протонов окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина обладают низкой кинетической устойчивостью. Показана роль кислотно – основного взаимодействия в реакции комплексообразования окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметил-фенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка. Выявлена высокая кинетическая устойчивость комплексов цинка с изученными порфиразинами в отличие от комплексов с переносом протонов. На основании анализа кинетических данных установлено, что введению  $Zn^{2+}$  в координационный центр окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина предшествует стадия взаимодействия порфиразина с азотсодержащим основанием, приводящая к образованию промежуточного реакционноспособного кислотно-основного комплекса, отличающегося по составу от комплексов с переносом протонов порфиразинов. Показано, что максимальное каталитическое влияние на образование комплексов цинка с изученными порфиразинами оказывает пиперидин и н-бутиламин. Уменьшение рKa азотсодержащего основания, а также увеличение пространственного экранирования атома азота в амине алкильными заместителями противодействует образованию промежуточного кислотно-*

*основного комплекса и, как следствие, приводит к уменьшению скорости комплексообразования окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в бензоле.*

**Ключевые слова:** порфиразины, азотосодержащее основание, ацетат цинка, кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование, катализ

**CATALYTIC INFLUENCE OF NITROGEN-CONTAINING BASE ON COMPLEXATION OF OCTA(*m*-TRIFLUOROMETHYLPHENYL)PORPHYRAZINE AND HEXA(*m*-TRIFLUOROMETHYLPHENYL)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 review presents data on the complexation of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrzine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrzine with zinc acetate in a system nitrogen-containing base - benzene. It was shown that the investigated porphyrzines, having pronounced acidic properties at the incyclic NH bonds, interact with *n*-butylamine, *tert*-butylamine, morpholine and piperidine in benzene with the formation of proton-transfer complexes. In these complexes, the intocyclic protons of the NH-groups associated with the oxygen atom of the dimethyl sulfoxide molecule and the intocyclic nitrogen atoms are located above and below the plane of the macrocycle. In an inert, low-polar benzene, the degree of proton transfer from acid to base is limited by the stage of the H-complex (H-associate) formation or ionic complex (ion-ion) associate. It was found that proton transfer complexes of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrzine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrzine exhibit low kinetic stability. The role of this acid - base interaction in the complexation reaction of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrzine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrzine with zinc acetate is shown. High kinetic stability of zinc complexes with the investigated porphyrzines in contrast to complexes with proton transfer was revealed. Based on the analysis of kinetic data, it was found that the introduction of Zn<sup>2+</sup> into the coordination center of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrzine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrzine is preceded by the stage of interaction of porphyrzine with a nitrogen-containing base. This leads to the formation of an intermediate reactive acid-base complex that differs in composition from complexes with proton transfer of porphyrzines. It was shown that piperidine and *n*-butylamine exert the maximum catalytic effect on the formation of zinc complexes with the investigated porphyrzines. A decrease in the pKa of the nitrogen-containing base, as well as an increase in the spatial shielding of the nitrogen atom in the amine by alkyl substituents, counteracts the formation of an intermediate acid-base complex and, as a result, reduces the complexation rate of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrzine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrzine with zinc acetate in benzene.*

**Key words:** porphyrzines, nitrogen-containing base, zinc acetate, acid-base interaction, complexation, catalysis

**Для цитирования:**

Осипова Г.В., Петров О.А. Каталитическое влияние азотсодержащего основания на комплексообразование окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в бензоле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 4–11

**For citation:**

Osipova G.V., Petrov O.A. Catalytic influence of nitrogen-containing base on complexation of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrasine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrasine with zinc acetate in benzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 6. P. 4–11

**ВВЕДЕНИЕ**

Порфиразины, благодаря разнообразным возможностям модификации их структуры, представляют собой перспективные материалы в качестве жидкокристаллических веществ, химических сенсоров, а также в качестве катализаторов химических, электро- и фотохимических процессов [1]. Для расширения возможностей практического применения этих макроциклов необходимо всестороннее изучение их физико-химических свойств.

Наиболее важным свойством порфиразинов является их способность вступать в реакции образования молекулярных комплексов с солями различных металлов, среди которых важное место занимает цинк. Его эссенциальные свойства проявляются в регулировании ряда метаболических процессов [2, 3].

На комплексообразование порфиразинов с солями металлов достаточно сильное влияние оказывают протоноакцепторные свойства среды, которые вносят значительный вклад не только в кинетические параметры процесса, но и определяют механизм введения  $Zn^{2+}$  в координационный центр порфиразинового макроцикла.

*Состояние окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразина в протоноакцепторных средах*

Порфиразины, благодаря электроноакцепторному влиянию четырех *мезо*-атомов азота и заместителей, находящихся в пиррольных кольцах макроцикла, обладают выраженными кислотными свойствами по внутрициклическим NH-связям. В системе азотсодержащее основание (В) – бензол они вступают в нехарактерные для порфиринов кислотно-основные взаимодействия (КОВ) с образованием комплексов с переносом протонов [4-11]. Такие комплексы образуют также окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразин  $[H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8]$  и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразин  $[H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)]$ .

Взаимодействие  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  с *n*-бутиламином ( $BuNH_2$ ), *трет*-бутиламином ( $Bu^tNH_2$ ), морфолином (Morph) и пиперидином (Pip) в бензоле происходит только в условиях значительного избытка основания [12-14]. При этом картина спектральных изменений в ходе реакции не зависит от природы В (рис. 1, 2).

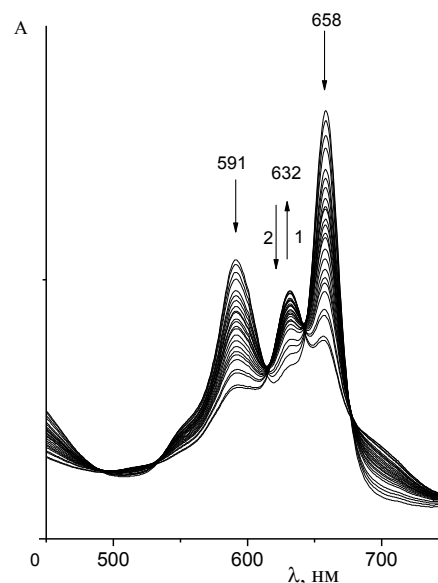
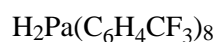
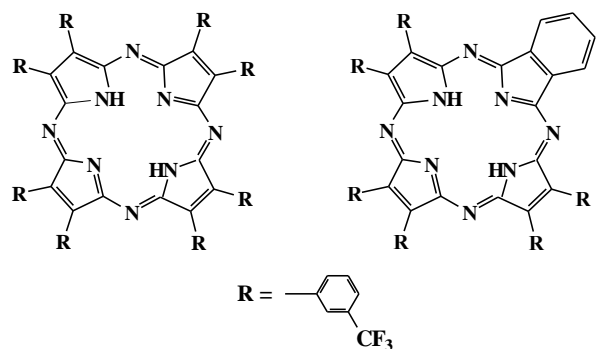


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  в присутствии  $BuNH_2$  в течение 60 мин при 348 К и  $CoBuNH_2 = 5,06$  моль/л в бензоле [12]

Fig. 1. Changes in the electronic absorption spectrum of  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  in the presence of  $BuNH_2$  for 60 min at 348 K and  $CoBuNH_2 = 5.06$  mol/l in benzene [12]

Она идентична изменениям электронных спектров поглощения в ходе образования металлокомплексов порфиразинов. Следовательно, в ходе КОВ, как и при комплексообразовании, происходит повышение по энергии нижней свободной молекулярной орбитали  $\pi_1^*$  и высшей заполненной орбитали  $\pi_1$ , а энергии высшей заполненной молекулярной орбитали  $\pi_2$  и нижней свободной молекулярной орбитали  $\pi_2^*$  не претерпевают суще-

ственных изменений [15]. Уменьшение энергетической разности между двумя высшими заполненными молекулярными орбиталями  $\pi_1$  и  $\pi_2$ , а также вырождение двух низших свободных молекулярных орбиталей  $\pi_{1,2}^*$  приводит к повышению симметрии  $\pi$ -хромофора молекулы до  $D_{4h}$  (рис. 3).

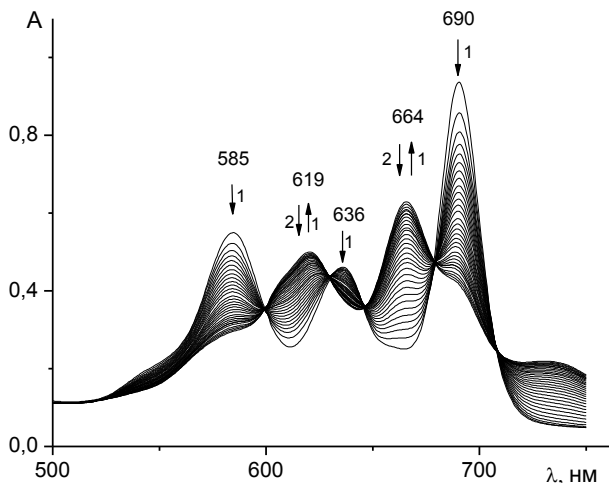


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  в присутствии  $BuNH_2$  в течение 90 мин при 338 К и  $CoBuNH_2 = 2,53$  моль/л в бензоле [14]

Fig. 2. Changes in the electronic absorption spectrum of  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  in the presence of  $BuNH_2$  for 90 min at 338 K and  $CoBuNH_2 = 2.53$  mol/l in benzene [14]

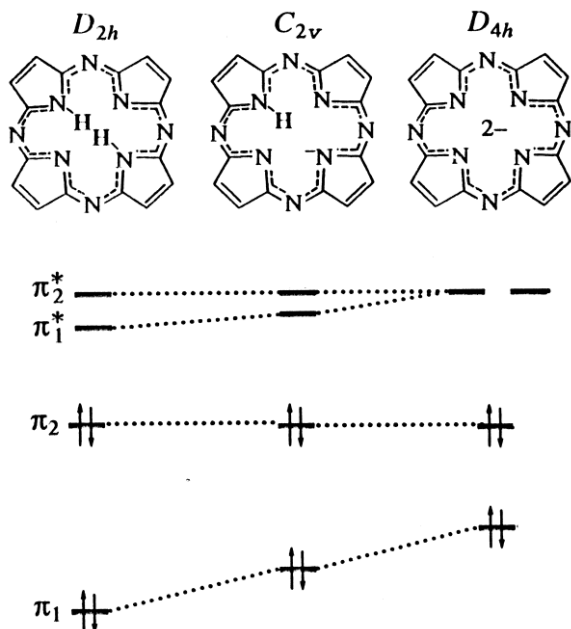


Рис. 3. Изменение энергий высшей заполненной молекулярной орбитали и низшей свободной молекулярной орбитали в процессе кислотно-основного взаимодействия с участием порфиразинового макроцикла [15]

Fig. 3. Change in the energy of the higher filled molecular orbital and the lower free molecular orbital during the acid - base interaction with the participation of the porphyrizine macrocycle [15]

Этот факт свидетельствует о том, что  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  в присутствии  $BuNH_2$ ,  $Bu^iNH_2$ , Morph и Pip в бензоле проявляют свойства двухосновных NH-кислот и образуют с В депротонированные дианионные формы, существующие в виде комплексов с переносом протонов. В этих комплексах атомы водорода, связанные с молекулами основания и внутрициклическими атомами азота, выведены из плоскости порфиразинового макроцикла. При этом степень переноса протонов от NH-кислоты к акцепторному центру основания зависит от силы и стерических возможностей взаимодействующих молекул, а также от диэлектрической проницаемости среды. В случае  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  полная передача протонов от NH-групп к основанию, приводящая к возникновению разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией в среде малополярного бензола, представляется маловероятной. Кислотно-основное взаимодействие (рис. 4) ограничивается либо стадией образования Н-комплекса (Н-ассоциата) (а), либо ионного комплекса (ион-ионного ассоциата), представляющего собой Н-связанную ионную пару (б) [16].

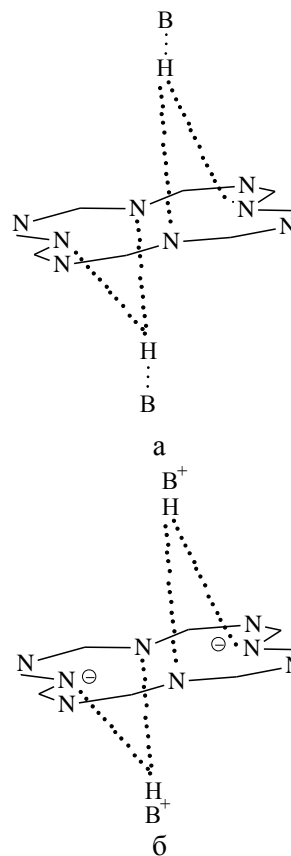


Рис. 4. Структура комплекса с переносом протонов порфиразинов; а – Н-комплекс, б – ионный комплекс  
Fig. 4. The structure of the complex with porphyrizines proton transfer; а - H-complex; б - ionic complex

Комплексы с переносом протонов  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8 \cdot 2B$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) \cdot 2B$  в системе азотосодержащее основание – бензол обладают чрезвычайно низкой кинетической устойчивостью и подвергаются самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов.

*Роль кислотно-основного взаимодействия в образовании комплекса цинка с окта(м-трифторметилфенил)порфиразином и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразином в протоноакцепторных средах*

Комплексообразование ацетата цинка  $[Zn(OAc)_2]$  с порфиразидами в системе азотосодержащее основание-бензол сопровождается спектральными изменениями (рис. 5, 6), идентичными для кислотно-основных взаимодействий  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  в системе В-бензол (рис. 1, 2). Однако комплексы цинка с  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ , в отличие от комплексов с переносом протонов порфиразинов, обладают высокой кинетической стабильностью [17-20].

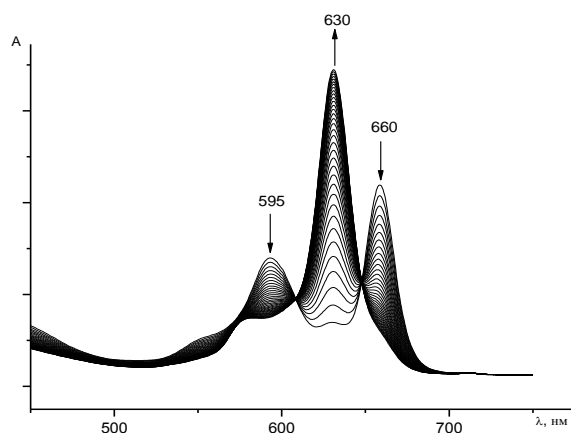


Рис. 5. Изменение электронного спектра поглощения  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  в присутствии  $Zn(OAc)_2$  в системе  $BuNH_2$  – бензол в течение 17 мин при 298 K и  $CoBuNH_2 = 0,1$  моль/л в бензоле [20]

Fig. 5. Changes in the electronic absorption spectrum of  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  in the presence of  $Zn(OAc)_2$  in the  $BuNH_2$  – benzene system for 17 min at 298 K and  $CoBuNH_2 = 0.1$  mol/l in benzene [20]

Реакция комплексообразования в системе азотосодержащее основание – бензол

$H_2PA + Zn(OAc)_2 + B \xrightarrow{k_H} ZnPA + 2HOAc + B$  (1)  
описывается кинетическим уравнением третьего порядка

$$-dC_{H_2PA}/dt = kC_{H_2PA} C_{Zn(OAc)_2} C_B \quad (2)$$

Здесь  $H_2PA$  –  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ ;  $B$  –  $BuNH_2$ ,  $Bu^iNH_2$ ,  $Morph$  и  $Pip$ ;  $k_H$  и  $k$  – наблюдаемая (эффективная) константа скорости комплексообразования и константа скорости третьего порядка соответственно.

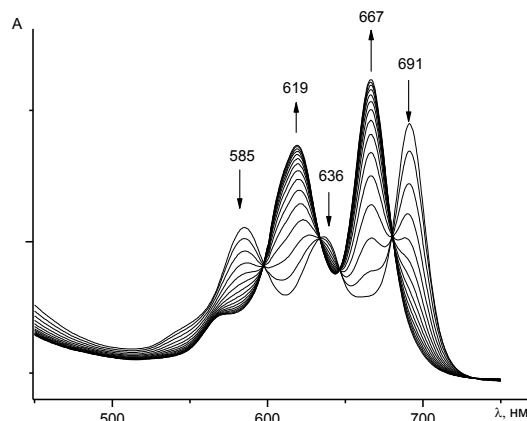


Рис. 6. Изменение электронного спектра поглощения  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  в присутствии  $Zn(OAc)_2$  в системе  $Pip$  – бензол в течение 30 мин при 318 K и  $CoPip = 1,35$  моль/л в бензоле [18]

Fig. 6. Changes in the electronic absorption spectrum of  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  in the presence of  $Zn(OAc)_2$  in the  $Pip$  – benzene system for 30 min at 318 K and  $CoPip = 1.35$  mol/l in benzene [18]

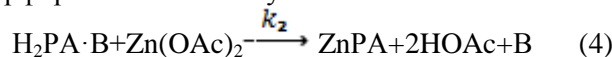
Несмотря на то, что образование комплексов  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  подчиняется кинетическому уравнению третьего порядка, лимитирующая стадия процесса имеет бимолекулярный характер. Судя по кинетическому уравнению (1), первоначально  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  вступают в КОВ с одной молекулой азотосодержащего основания с образованием промежуточного кислотно-основного комплекса:



Этот комплекс, судя по данным [15], должен иметь симметрию  $C_{2v}$ . При этом в электронном спектре поглощения  $H_2PA$  должен наблюдаться гипсохромный сдвиг длинноволновой компоненты  $Q_x$  для  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  (рис. 5, 6).

Однако подобные спектральные изменения в ходе реакции не наблюдаются. Это обстоятельство дает основание полагать, что образование  $H_2PA \cdot B$  является лимитирующей стадией процесса.

Представляется вполне вероятным, что в комплексе  $H_2PA \cdot B$  один из двух внутрициклических протонов  $NH$ -групп, связанный с молекулой азотосодержащего основания, располагается вне плоскости порфиразинового макроцикла. Благодаря этому уменьшается наиболее энергоемкая составляющая разрыва связи  $NH$  и облегчается вхождение иона  $Zn^{2+}$  в координационный центр порфиразиновой молекулы:



Образование комплексов с переносом протонов (а) или (б) энергетически невыгодно, поскольку в этом случае фронтальная и тыльная стороны макроцикла оказываются пространственно экранированными молекулами азотсодержащего основания, и подход  $Zn^{2+}$  к  $N_4H_2$ -центру порфирина оказывается затруднен [4].

Анализ кинетических данных (таблица) показывает, что среди циклических азотсодержащих оснований максимальное каталитическое влияние на реакцию (1) оказывает пиперидин. Его высокая протонакцепторная способность и благоприятное пространственное строение [4] облег-

чают протекание стадии (3) и, как следствие, инициируют образование ZnPA. Введение в четвертое положение пиперидинового макроцикла дополнительного гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина, однако приводит к понижению  $pK_a$  на ~2,5 единицы. При замене пиперидина ( $pK_a = 11,23$  [21]) на морфолин ( $pK_a = 8,70$  [21]) скорость образования комплекса цинка с  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ , судя по величинам  $k^{298}$ , уменьшается в ~15 и 11 раз соответственно. При этом  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  процесса не претерпевают изменений.

Таблица

**Кинетические параметры реакции образования  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  в системе Азотсодержащее основание – бензол [17-20]**

**Table. Kinetic parameters of  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$  and  $ZnPaH_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  formation in the nitrogen-containing base – benzene system [17–20]**

Основание (B)	$C_B^0$ , моль/л	$k_H^{298} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k^{298}$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль К)
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$					
Морфолин	8,70	1,23	0,13	31	224
Пиперидин	7,74	16,30	1,95	29	209
<i>n</i> -Бутиламин	0,58	84,00	8,70	17	236
<i>трет</i> -Бутиламин	6,77	20,50	2,80	70	69
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$					
Морфолин	8,70	0,40	0,05	33	226
Пиперидин	7,74	5,50	0,53	28	205
<i>n</i> -Бутиламин	7,77	11,35	1,10	43	165
<i>трет</i> -Бутиламин	8,30	0,45	0,50	73	72

В случае ациклических оснований протонакцепторная способность В не играет ключевой роли в реакции (1). Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что разветвление углеводородной цепи в амине препятствует оптимальной пространственной ориентации молекул-партнеров на стадии образования  $H_2PA \cdot B$ . При переходе от *n*-бутиламина ( $pK_a = 10,60$  [21]) к близкому по основности *трет*-бутиламину ( $pK_a = 10,68$  [21]) каталитическое влияние последнего на реакцию (1) заметно ослабевает. Значение  $k^{298}$  для  $BuNH_2$  и  $Bu^tNH_2$  различаются в ~3 и 2,2 раза соответственно на фоне существенного роста  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  процесса (таблица).

Наиболее сильное каталитическое влияние на реакцию комплексообразования (1) оказывает *n*-бутиламин. Несмотря на его менее выраженную основность по сравнению с пиперидином, скорость образования  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  в системе  $BuNH_2$  – бензол в ~ 5 и 2 раза выше, чем в системе  $Pr^i$ -бензол соответственно.

Наряду с протонакцепторной способностью азотсодержащего основания не менее силь-

ное каталитическое влияние на реакцию (1) оказывает природа заместителей, находящихся в пиррольных фрагментах порфиринового макроцикла. Из данных (таблица) видно, что в реакции (1)  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  более реакционноспособен, чем  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ , не зависимо от величины  $pK_a$  и стерических возможностей основания. Следовательно, бензоаннелирование в порфираине приводит к уменьшению кислотных свойств молекулы, что затрудняет образование  $H_2PA \cdot B$  и, как следствие, ингибирует реакцию (1). Этот факт подтверждает ключевую роль стадии (3) в реакции образовании ZnPA.

#### ВЫВОДЫ

Установлено каталитическое влияние *n*-бутиламина, *трет*-бутиламина, морфолина и пиперидина на комплексообразование окта(*м*-трифторметилфенил)порфирина и гекса(*м*-трифторметилфенил)бензопорфирина с ацетатом цинка в бензоле.

Предположено, что образованию  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  в системе азотсодержащее основание – бензол предшествует

стадия кислотного-основного взаимодействия, приводящая к образованию комплекса  $H_2Pa \cdot B$ , обладающего более выраженной реакционной способностью по сравнению с молекулярной формой порфиразина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. The Porphyrins Handbook Phthalocyanines: Properties and Materials. Ed. by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guilard. Amsterdam, Boston, London, N.Y., Oxford, Paris, S. Diego, S. Francisco, Singapore, Sydney, Tokio: Acad. Press. 2003. V. 17. 284 p.
2. **Комов В.П., Шведова В.Н.** Биохимия. М.: Дрофа. 2004. 640 с.
3. **Koolman Y., Rohm K.-H.** Taschenatlas der Biochemie. N-Y.: Georg Thieme Verlag Stuttgart. 2007. 469 p.
4. **Петров О.А.** Реакционная способность тетраазпорфиринов в процессах кислотного-основного взаимодействия с азотсодержащим основанием. *ЖОХ*. 2013. Т.83. Вып. 4. С. 681-690. DOI: 10.1134/S1070363213040269.
5. **Петров О.А.** Комплексы с переносом протонов  $\beta$ -замещенных и  $\beta,\beta$ -аннелированных тетраазпорфиринов. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 6. С. 1006-1012. DOI: 10.1134/S1070363213060224.
6. **Петров О.А., Кузмина Е.Л., Майзлиш В.Е., Родионов А.В.** Кинетика переноса протонов от тетра(4-нитро-5-трет-бутил)фталоцианина к азотсодержащим основаниям в бензоле. *ЖФХ*. 2014. Т. 88. № 1. С. 11-15. DOI: 10.1134/S0036024414010208.
7. **Петров О.А.** Кинетика переноса протонов от тетра(м-трифторметилфенил)дибензотетраазпорфирина к азотсодержащим основаниям в системе бензол-диметилсульфоксид. *ЖФХ*. 2015. Т. 89. № 2. С. 214-219. DOI: 10.1134/S003602241502020.
8. **Петров О.А., Осипова Г.В., Горнухина О.В.** Кинетические особенности деструкции  $\beta,\beta$ -аннелированных порфиразинов в системе азотсодержащее основание-диметилсульфоксид. *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 3. С. 459-465. DOI: 10.1134/S0036024417030219.
9. **Petrov O.A., Kiselev A.N., Syrбу S.A.** Influence of the nature of the nitrogen-containing base on the kinetic stability of tetra(1,2,5-thiadiazolo)porphyrizine in dimethyl sulfoxide. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 9. P. 2028-2033. DOI: 10.1134/S1070363218090463.
10. **Петров О.А., Киселев А.Н., Телецкий З.А., Беляева А.О.** Кинетическая устойчивость тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина в системе азотсодержащее основание-диметилсульфоксид. *ЖОХ*. 2019. Т. 89. № 3. С. 400-404. DOI: 10/1134S1070363219030101.
11. **Петров О.А., Прокин Ю.М., Осипова Г.В.** Кинетические особенности кислотного-основного взаимодействия тетра(3-нитро-5-трет-бутил)фталоцианина с азотсодержащими основаниями в бензоле. *ЖОХ*. 2011 Т. 81. № 2. С. 322-326. DOI: 10.1134/S107036321102023X.
12. **Петров О.А., Хелевина О.Г., Кузмина Е.Л.** Кинетические особенности межмолекулярного переноса протонов NH-групп окта(м-трифторметилфенил)тетраазпорфина в системе азотсодержащее основание -бензол. *ЖФХ*. 2010. Т. 84. №9. С. 1654-1659. DOI: 10.1134/S0036024410090104.

Обнаружено, что увеличение протонно-акцепторной способности основания способствует комплексообразованию  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$  с  $Zn(OAc)_2$  в бензоле, а увеличение пространственного экранирования атома азота в амине ингибирует этот процесс.

## REFERENCES

1. The Porphyrins Handbook Phthalocyanines: Properties and Materials. Ed. by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guilard. Amsterdam, Boston, London, N.Y., Oxford, Paris, S. Diego, S. Francisco, Singapore, Sydney, Tokio: Acad. Press. 2003. V. 17. 284 p.
2. **Komov V.P., Shvedova V.N.** Biochemistry. M.: Drofa. 2004. 640 p. (in Russian).
3. **Koolman Y., Rohm K.-H.** Taschenatlas der Biochemie. N-Y.: Georg Thieme Verlag Stuttgart. 2007. 469 p.
4. **Petrov O.A.** Reactivity of tetraazaporphyrins in the acid-base interactions with nitrogen bases. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V.83. N. 4. P. 762-770. DOI: 10.1134/S1070363213040269.
5. **Petrov O.A.** Proton transfer complexes of  $\beta$ -substituted and  $\beta,\beta$ -fused tetraazaporphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 6. P. 1136-1142. DOI: 10.1134/S1070363213060224.
6. **Petrov O.A., Kuzmina E.L., Maizlish V.E., Rodionov A.V.** Kinetic of proton transfer from tetra(4-nitro-5-tert-butyl)phthalocyanine to nitrogen-containing bases in benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. N 1. P. 7-11. DOI: 10.1134/S0036024414010208.
7. **Petrov O.A.** Kinetic of proton transfer tetra(m-trifluoromethylphenyl)dibenzotetraazaporphin to nitrogen-containing bases in a benzene-dimethyl sulfoxide system. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2015. V. 89. N 2. P. 214-219 (in Russian). DOI: 10.1134/S 003602241502020X.
8. **Petrov O.A., Osipova G.V., Gornukhina O.V.** Kinetic characteristics of the destruction of  $\beta,\beta$ -annellated-porphyrizines in a nitrogen-containing base dimethylsulfoxide system. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. N 3. P. 476-481/ DOI: 10.1134/S0036024417030219.
9. **Petrov O.A., Kiselev A.N., Syrбу S.A.** Influence of the nature of the nitrogen-containing base on the kinetic stability of tetra(1,2,5-thiadiazolo)porphyrizine in dimethyl sulfoxide. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 9. P. 2028-2033. DOI: 10.1134/S1070363218090463.
10. **Petrov O.A., Kiselev A.N., Teletskii Z.A., Belyaeva A.O.** Kinetic stability of Tetra(1,2,5-selenodiazolo)porphyrizine in the Nitrogen-Containing Base-Dimethyl Sulfoxide System. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 3. P. 429-433. DOI: 10.1134/S1070363219030101.
11. **Petrov O.A., Prokhin Yu.M., Osipova G.V.** Kinetic features of acid-base interaction of tetra(3-nitro-5-tert-butyl)phthalocyanine with nitrogen-containing bases in benzene. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 2. P. 420-424. DOI: 10.1134/S107036321102023X.
12. **Petrov O.A., Khelevina O.G., Kuzmina E.L.** The kinetic peculiarities of intermolecular of proton transfer from NH-groups of octa(m-trifluoromethylphenyl)tetraazaporphin in the nitrogen base-benzene system. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V.84. N 9. P. 1506-1510. DOI: 10.1134/S0036024410090104.

13. **Петров О.А., Кузмина Е.Л., Хелевина О.Г., Майзлиш В.Е.** Кинетика переноса протонов от октафенилзамещенных тетраазпорфиринов к органическим основаниям в бензоле. *ЖФХ*. 2011. Т. 85. № 9. С. 1696-1701. DOI: 10.1134/S0036024411090238.
14. **Петров О.А., Кузмина Е.Л.** Кинетика переноса протонов от гекса(м-трифторметилфенил)бензотетраазпорфина к азотсодержащим основаниям в бензоле. *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 12. С. 1958-1963. DOI: 10.1134/S0036024412120217.
15. **Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.** Phthalocyanines: Properties and Applications. Ed. By C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. N.Y.: VCH Publ. Inc. 1996. V. 4. P. 19-47.
16. **Petrov O.A., Osipova G.V., Khelevina O.G.** Reactivity of Porphyrazines in Acid-Base Interaction with N-Bases. *Macrocyclics*. 2009. V. 2. N 2. P. 151-156. DOI: 10.6060/mhc2009.2.151.
17. **Петров О.А., Осипова Г.В.** Влияние природы азотсодержащего основания на кинетику образования комплекса цинка с окта(м-трифторметилфенил)порфиразином в бензоле. *ЖОХ*. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1376-1380. DOI: 10.1134/S1070363216080223.
18. **Петров О.А., Садовская И.Н.** Каталитическое действие азотсодержащих оснований на кинетику образования комплекса цинка с гекса(м-трифторметилфенил)-бензопорфиразином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 36-41. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5543.
19. **Петров О.А.** Кинетические особенности образования комплекса цинка с гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразином в системе азотсодержащее основание - бензол. *ЖФХ*. 2018. Т. 92. № 9. С. 1390-1395. DOI: 10.1134/S0036024418090200.
20. **Петров О.А., Осипова Г.В., Харламова П.С.** Влияние азотсодержащего основания на кинетику образования комплекса цинка с окта(м-трифторметилфенил)порфиразином в бензоле. *ЖФХ*. 2019. Т. 93. № 6. С. 840-844. DOI: 10.1134/S0044453719060244.
21. *The Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. by W.M. Haynes. Taylor and Francis. 2013. 2668 p.
13. **Petrov O.A., Kuzmina E.L., Khelevina O.G., Maizlish V.E.** The kinetics of proton transfer from octaphenylsubstituted tetraazaporphyrin to organic bases in benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85. N 9. P. 1578-1583. DOI: 10.1134/S0036024411090238.
14. **Petrov O.A., Kuzmina E.L.** The kinetics of proton transfer from hexa(m-trifluoromethylphenyl)benzotetraazaporphine to nitrogen-containing bases in benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. N 12. P. 1821-1825. DOI: 10.1134/S0036024412120217.
15. **Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.** Phthalocyanines: Properties and Applications. Ed. By C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. N.Y.: VCH Publ. Inc. 1996. V. 4. P. 19-47.
16. **Petrov O.A., Osipova G.V., Khelevina O.G.** Reactivity of Porphyrazines in Acid-Base Interaction with N-Bases. *Macrocyclics*. 2009. V. 2. N 2. P. 151-156. DOI: 10.6060/mhc2009.2.151.
17. **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)porphyrazine in benzene. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 8. P. 1912-1916. DOI: 10.1134/S1070363216080223.
18. **Petrov O.A., Sadovskaya I.N.** Catalytic action of nitrogen-containing bases on kinetics of zinc and hexa(m-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrazine complex formation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 37-41. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5543.
19. **Petrov O.A.** Kinetic features of the Formation of zinc complex with hexa(m-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrazine in a nitrogen-containing base - benzene system. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 9. P. 1664-1669. DOI: 10.1134/S0036024418090200.
20. **Petrov O.A., Osipova G.V., Kharlamova P.S.** Effect of a nitrogen-containing base on the kinetics of formation of zinc-octa(m-trifluoromethylphenyl)porphyrazine complex in benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. N 6. P. 1049-1053. DOI: 10.1134/S0044453719060244.
21. *The Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. by W.M. Haynes. Taylor and Francis. 2013. 2668 p.

Поступила в редакцию 19.12.2019  
Принята к опубликованию 20.04.2020

Received 19.12.2019  
Accepted 20.04.2020