

Дао Тхе Нам, С.Г. Пуховская, Ю.Б. Иванова, А.В. Глазунов, А.С. Семейкин

Дао Тхе Нам, Светлана Геннадьевна Пуховская (✉)

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153460

E-mail: namke@mail.ru, svetlana.puhovskaya@mail.ru (✉)

Юлия Борисовна Иванова

Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: jjiv@yandex.ru

Алексей Владимирович Глазунов, Александр Станиславович Семейкин

Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153460

E-mail: semeikin@isukt.ru

**ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ЛИГАНДОВ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 5,10,15,20-ТЕТРА(ТРИФТОРМЕТИЛ)ПОРФИНА
И 5,10,15,20-ТЕТРА(ИЗО-БУТИЛ)ПОРФИНА С АЦЕТАТОМ МЕДИ**

Проведены спектрофотометрические исследования основных и комплексообразующих свойств 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изо-бутил)порфина в системах ацетонитрил – HClO_4 и $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{Cu}(\text{OAc})_2$. Установлено, что при титровании лигандов хлорной кислотой в ацетонитриле происходит последовательное протонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дикатионных форм, электронные спектры поглощения которых могут быть выделены. Определены суммарные константы основности и концентрационные интервалы существования ионизированных форм лигандов в ацетонитриле. Измерены кинетические параметры образования комплексов меди(II). Обсуждено влияние природы заместителей в мезо-положениях порфиринового макроцикла на реакционную способность тетрапиррольных макроциклов.

Ключевые слова: порфирины, основные свойства, протонированные формы, координационные свойства

Dao The Nam, S.G. Pukhovskaya, Yu.B. Ivanova, A.V. Glazunov, A.S. Semeikin

Dao Tkhe Nam, Svetlana G. Puhovskaya (✉)

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru (✉)

Yulia B. Ivanova

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Academicheskaya str. 1, Ivanovo, Russia, 153045

E-mail: jjiv@yandex.ru

Alexey V. Glazunov, Aleksander S. Semeikin

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

E-mail: semeikin@isukt.ru

INFLUENCE OF LIGANDS BASICITY ON COMPLEXATION KINETICS OF 5,10,15,20-TETRA(TRIFLUOROMETHYL)PORPHYRIN AND 5,10,15,20-TETRA(*ISO*-BUTYL)PORPHYRIN WITH COPPER ACETATE

Spectrophotometric studies of base and complexation properties of 5,10,15,20-tetra(trifluoromethyl)porphine and 5,10,15,20-tetra(iso-butyl)porphine were carried out in systems acetonitrile – HClO₄ and CH₃COOH – Cu(OAc)₂. It was found that under ligands titration with perchloric acid in acetonitrile the consecutive protonating of nitrogen atoms of pyrrolic rings occurs with formation of mono – and dicationic forms. Electron absorption spectra may be obtained for these cationic forms. Total basicity constants and concentration intervals of existence of ligands ionized forms in acetonitrile were determined. Kinetic parameters of copper(II) complex formation was measured. The influence of nature of meso-position substituents of porphyrin macrocycle on reactivity of tetrapyrrolic macrocycle was discussed.

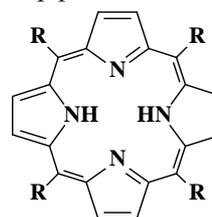
Key words: porphyrins, basic properties, protonated forms, coordination properties

ВВЕДЕНИЕ

Тетрапиррольные макротетрациклы, к числу которых относятся порфирины и металлопорфирины, широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение. Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой как для решения фундаментальных проблем (механизмы превращения и переноса энергии в процессе фотосинтеза, ферментативного катализа), так и многих практически важных вопросов (получение синтетических переносчиков кислорода, каталитически активных материалов и др.) [1-7]. Многообразие практически значимых свойств порфиринов и их аналогов связано с особенностями их строения [8-11]. Порфирины образуют устойчивые координационные соединения состава 1:1 (металл:лиганд) с большинством металлов (исключение составляют щелочные металлы). Типичные спектры порфиринов и их комплексов характеризуются интенсивным поглощением в области от 400 до 500 нм (полоса Core), при этом значения молярных коэффициентов поглощения могут достигать до 200000 л/(моль·см) [1]. Реакции образования металлопорфиринов, как правило, протекают довольно медленно, на несколько порядков медленнее, чем с другими лигандами [1, 3]. Это, однако, дает возможность контролировать процесс комплексообразования обычными методами химической кинетики, например, спектрофотометрически. Существенно то, что порфирины химически устойчивы в основном состоянии, а также в катионной и анионной форме. Природные порфирины обладают сложным набором заместителей, которые оказывают значительное влияние на все свойства макроцикла. Успешное решение вопросов фундаментальных исследований, а также практического применения соеди-

нений данного класса напрямую зависит от оптимизации современных методов синтеза порфиринов и возможности их модификации с целью придания необходимых физико-химических свойств. Введение тех или иных заместителей может как принципиально изменить геометрические параметры молекулы, так и избирательно регулировать необходимые физико-химические свойства [1, 7, 12]. В связи с этим представляется весьма актуальной задача исследования влияния электронных и стерических эффектов заместителей порфиринового макроцикла на координационные, кислотно-основные и спектральные свойства порфиринов.

В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрического исследования основных и комплексообразующих свойств мезо-замещенных производных порфина, содержащих заместители различной природы, а именно 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфина.



I, R = -CF₃, H₂(CF₃)₄P

5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфин

II, R = -CH₂CH(CH₃)₂, H₂(*i*Bu)₄P

5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфин

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные характеристики исследованных порфиринов (табл. 1), как и следовало ожидать, показали, что замена электронодонор-

ных алкильных групп в *мезо*-положениях макроцикла (порфирин **II**) на электроноакцепторные трифторметильные (порфирин **I**) приводит к сдвигу полос поглощения \approx на 6 – 10 нм в коротковолновую область спектра. Гипсохромный сдвиг в электронных спектрах поглощения обусловлен понижением энергии верхних заполненных молекулярных орбиталей из-за меньшей электронной плотности на атомах углерода метиновых групп и согласуется с четырехорбитальной моделью Симпсона – Плетта – Гоутермана [13].

Изучение реакций комплексообразования порфиринов **I** и **II** с ацетатом меди (1) проводили спектрофотометрическим методом.



Как и для порфиринов, исследованных ранее [1-3], реакция образования металлокомплексов порфиринов (I) и (II) имела первый кинетический порядок по лиганду. Кинетические параметры реакций образования металлокомплексов порфиринов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции образования медных комплексов порфиринов (I) и (II) в уксусной кислоте

Table 1. Kinetic parameters of the Cu-complex formation for porphyrins (I) and (II) in acetic acid

Порфирин	C_{CuAcO_2} , моль/л	$k_{\text{эф}}^{298} \cdot 10^4$	$k_{\text{в}}^{298} \cdot 10^4$, л ^{0,5} ·моль ^{-0,5} ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К
I	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \pm 0,05$	$41,5 \pm 2,3$	79 ± 2	-34 ± 6
II	$3,62 \cdot 10^{-4}$	$85,8 \pm 0,9$	4511 ± 135	75 ± 1	-7 ± 3

Во всех случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки, характерные примеры показаны на рис. 1, 2.

В соответствии с механизмом образования металлопорфиринов, предложенным Березиным [1] и подтвержденным последующими исследованиями [3, 5], главными факторами, влияющими на скорость реакции (1), являются: во-первых, перестройка и частичное разрушение координационной сферы сольватоккомплекса металла; во-вторых, возникновение координационных связей катиона металла с третичными атомами азота порфирина; в-третьих, растяжение и поляризация связей N–H лиганда.

Кроме того, заместители в порфириновом макроцикле, обладая теми или иными электронными эффектами (в нашем случае \pm), определяют распределение π -электронной плотности, а, следовательно, и степень сольватации в основном состоянии, а также приводят к различной кислот-

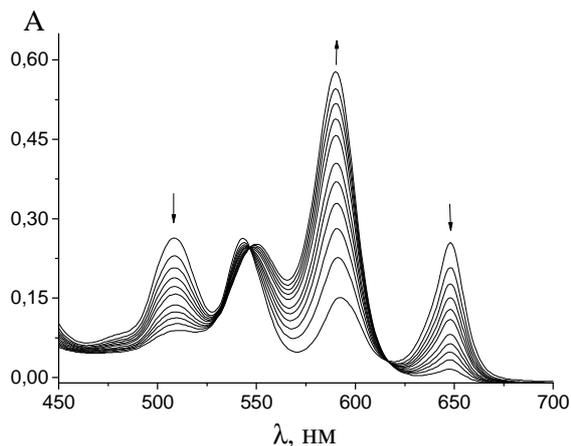


Рис. 1. Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина (I) ацетатом меди в уксусной кислоте при 298 К, ($C_{\text{порф}} = 5,20 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{CuAc}_2} = 1,81 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Fig. 1. Changes in electronic absorption spectra during the coordination reaction of porphyrin (I) and copper acetate in acetic acid at 298 K ($C_{\text{por}} = 5,20 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $C_{\text{CuAc}_2} = 1,81 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

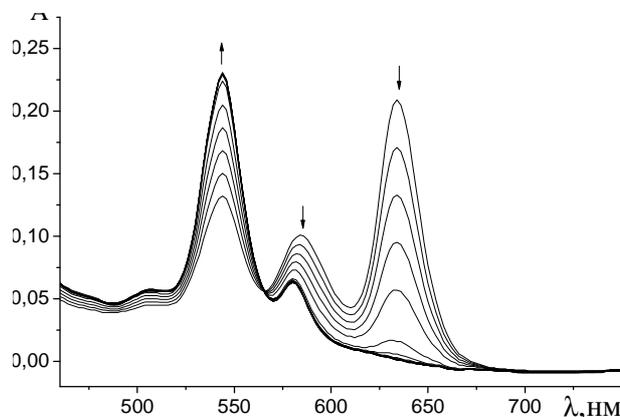


Рис. 2. Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина (II) ацетатом меди в уксусной кислоте при 298 К, ($C_{\text{порф}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{CuAc}_2} = 3,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Fig. 2. Changes in electronic absorption spectra during the coordination reaction of porphyrin (II) and copper acetate in acetic acid at 298 K ($C_{\text{por}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $C_{\text{CuAc}_2} = 3,62 \cdot 10^{-4}$ mol/l)

ности связей N–H. Из литературных источников известно [1-3], что введение электроноакцепторных заместителей в *мезо*- и/или β -положения макроцикла приводит к уменьшению эффективного отрицательного заряда на атомах азота связи N–H. Это, очевидно, облегчает растяжение и деформацию связи в переходном состоянии, с последующим отрывом протонов, и, как следствие, увеличивает скорость реакции комплексообразования. С другой стороны, электроноакцепторные группы в *мезо*-положениях макроцикла снижают электронную плотность на третичных атомах азота, что не способствует упрочнению связей N→M в переходном состоянии, и тем самым способны уменьшать скорость реакции. Противоположное влияние оказывают электронодонорные заместители: упрочняют N–H связи, увеличивая основность порфиринов, способствуют более эффек-

тивному взаимодействию третичных атомов азота с катионом соли. Кинетические параметры реакции образования комплексов меди(II) порфиринов (I) и (II), представленные в табл. 1, показывают, что замена четырех электронодонорных заместителей на электроноакцепторные приводит к уменьшению константы скорости реакции в 100 раз при близких значениях энергии активации. Очевидно, что четыре алкильных заместителя в мезо-положениях макроцикла порфирина (II) значительно увеличивают электронную плотность на третичных атомах азота по сравнению с порфирином (I). Это приводит к возникновению более эффективного взаимодействия с катионом металла в переходном состоянии и, как следствие, к значительному возрастанию скорости процесса комплексообразования. Увеличение энтропии активации на ~ 30 Дж/моль·К также способствует протеканию процесса.

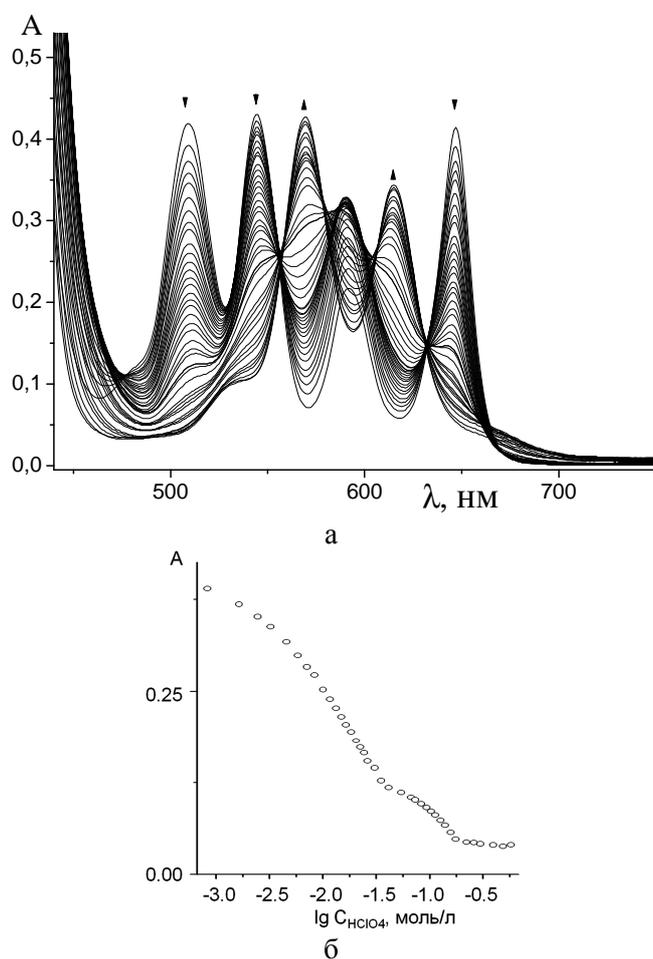


Рис. 3. Изменение ЭСП (а) и кривая спектрофотометрического титрования ($\lambda = 509$ нм) (б) соединения (I) в системе АН – HClO_4 , ($C_{\text{порф}} = 3,04 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4} = 0 \square 0,576$ моль/л), $T = 298$ К

Fig. 3. Changes in electronic absorption spectra (a) and curve of spectrophotometric titration ($\lambda = 509$ nm) (б) of compounds (I) with HClO_4 in acetonitrile at 298 K. $C_{\text{por}} = 3.04 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{HClO}_4} = 0 \square 0.576$ mol/L

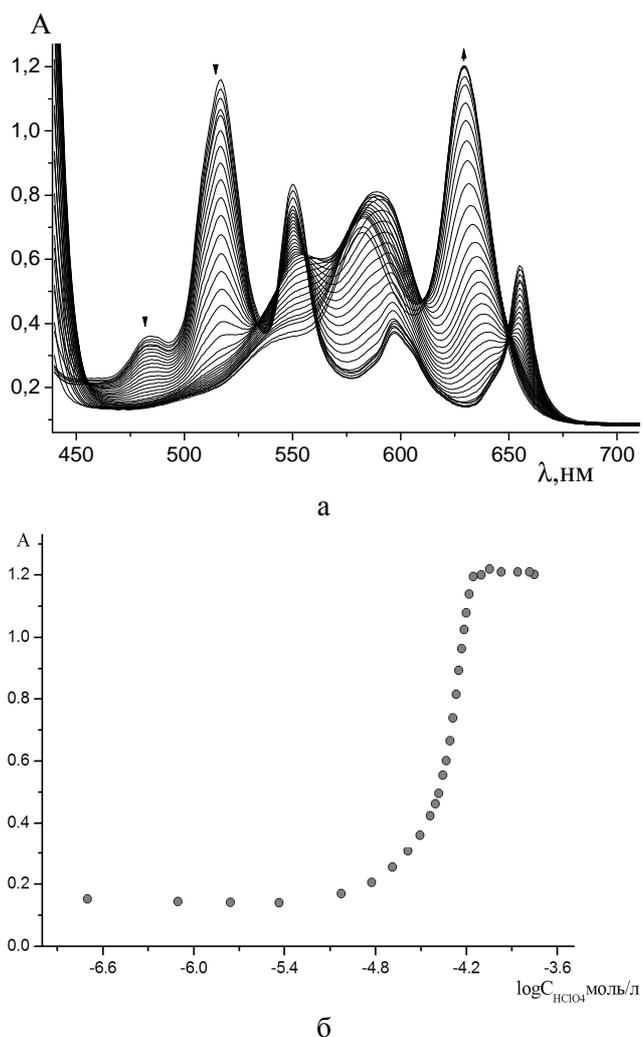


Рис. 4. Изменение ЭСП (а) и кривая спектрофотометрического титрования ($\lambda = 629$ нм) (б) соединения (II) в системе АН – HClO_4 , ($C_{\text{порф}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4} = 0 - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), $T = 298$ К

Fig. 4. Changes in electronic absorption spectra (a) and curve of spectrophotometric titration ($\lambda = 629$ nm) (б) of compounds (II) with HClO_4 in acetonitrile at 298 K. $C_{\text{por}} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{\text{HClO}_4} = 0 - 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $T = 298$ K

Полученные данные хорошо согласуются с основными свойствами порфиринов, приведенными ниже. Более сильные основные свойства порфирина (II) в сравнении с порфирином (I) подтверждены спектрофотометрическим титрованием. На рис. 3, 4 приведены электронные спектры поглощения и кривые титрования соединений (I) и (II) в системе ацетонитрил – хлорная кислота. Полученные данные показывают, что в обоих случаях с увеличением концентрации хлорной кислоты в ЭСП наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изобестических точек, что свидетельствует о двухстадийном процессе протонирования. Параметры электронных спектров поглощения порфиринов и их протони-

рованных форм для (I) и (II) приведены в табл. 2. Определение точек перегиба на кривых титрования дало возможность вычлениить области концентраций титранта, при которых возможно существование моно- и дипротонированных форм порфиринов (I) и (II). Индивидуальные спектры моно- и дипротонированных форм порфирина (I) при концентрациях титранта, соответствующих точкам перегиба, приведены на рис. 5.

Таблица 2

ЭСП 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изо-бутил)порфина, их медных комплексов в CH_3COOH и протонированных форм в ацетонитриле

Table 2. UV-vis spectra 5,10,15,20-tetrakis(trifluoromethyl)porphine and 5,10,15,20-tetrakis(iso-butyl)porphine and their copper complexes in CH_3COOH and protonated form in acetonitrile

Порфирин	Core	$\lambda_4(\text{lg}\epsilon)$	$\lambda_3(\text{lg}\epsilon)$	$\lambda_2(\text{lg}\epsilon)$	$\lambda_1(\text{lg}\epsilon)$
$\text{H}_2(\text{CF}_3)_4\text{P}$	400 (5,23)	509 (4,14)	544 (4,13)	591 (3,84)	647 (4,11)
$\text{H}_4(\text{CF}_3)_4\text{P}^{2+}$	417 (5,55)		570 (4,22)		614 (4,13)
$\text{Cu}(\text{CF}_3)_4\text{P}$	405 (5,37)		550 (4,00)		590 (4,43)
$\text{H}_2(i\text{Bu})_4\text{P}$	410 (5,04)	517 (4,02)	550 (3,88)	597 (3,57)	655 (3,72)
$\text{H}_4(i\text{Bu})_4\text{P}^{2+}$	418 (5,04)		583 (3,76)		629 (4,03)
$\text{Cu}(i\text{Bu})_4\text{P}$	414 (5,41)		544 (4,06)		602 (3,81) пл.

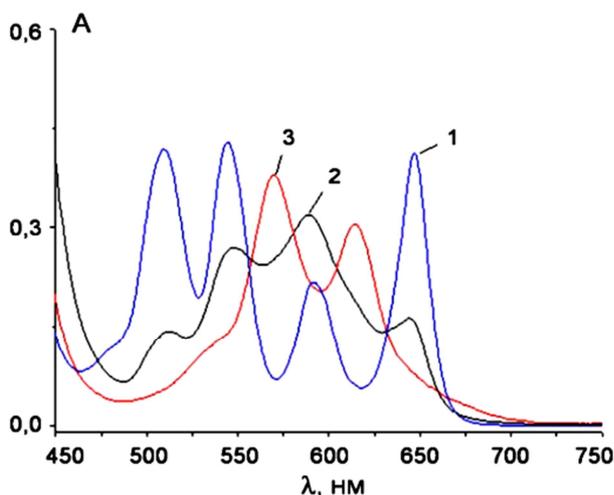
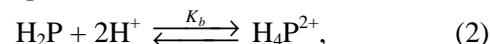


Рис. 5. ЭСП 1-свободного лиганда (I); 2- моно- и 3-дипротонированных форм

Fig. 5. Electronic absorption spectra of 1-free ligand (I); 2- mono- and 3-di-protonated forms

Ступенчатый характер кривой спектрофотометрического титрования в случае соединения (I) (рис. 3) свидетельствует о присоединении двух протонов к атомам азота координационного центра лиганда (ур-е 2). В случае соединения (II)

(рис. 4), при наличии двух семейств изосбестических точек в ЭСП, кривая титрования оказалась гладкой и монотонной, что характерно для процессов с близкими значениями ступенчатых констант протонирования [14]:



где: H_2P и H_4P^{2+} – свободное основание и дважды протонированные формы порфиринов (I) и (II), соответственно, K_b – константа основности.

По уравнению (3) были вычислены суммарные константы основности по двум ступеням протонирования, их значения для соединений (I) и (II) в системе ацетонитрил – HClO_4 при 298K составили, соответственно, $\lg K_b = 3,58$ и $\lg K_b = 9,04$.

$$\lg K_b = \lg Ind - n \cdot \lg c_{\text{HClO}_4}, \quad (3)$$

здесь Ind – индикаторное отношение $[\text{H}_4\text{P}^{2+}]/[\text{H}_2\text{P}]$ для порфирина (I) или (II), вычисленное как $\lg((A_T - A_{\min})/(A_{\max} - A_T))$ или $\lg((A_{\max} - A_T)/(A_T - A_{\min}))$, где A_T , A_{\max} , A_{\min} – текущее, максимальное и минимальное значения оптических плотностей растворов порфиринов, соответственно, C_{HClO_4} – аналитическое значение концентрации HClO_4 в растворе, моль/л, $n=2$ количество присоединившихся протонов.

Более сильные основные свойства порфирина (II) в сравнении с порфирином (I) подтверждаются высоким значением константы основности K_b (~ на 5 порядков), что и определяется влиянием природы заместителя. По данным компьютерного моделирования оба порфирина имеют близкую к плоской структуру макроцикла (с небольшим рифлением).

Исследование процессов образования протонированных форм порфиринов в растворах ацетонитрила в присутствии хлорной кислоты показывает, что наличие электроакцепторных CF_3 - и электронодонорных $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ групп в мезоположениях макроцикла, в отсутствии фактора искажения плоскостного строения молекулы, в значительной мере влияет на распределение электронной плотности атомов азота макроцикла, и, как следствие, на координирующую способность лигандов. Полученные характеристики координирующих и основных свойств 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изо-бутил)порфина существенно отличаются (например, изменение ~в 100 раз константы скорости реакций комплексообразования и на 5 порядков для суммарной константы основности), что конкретизирует прогнозируемые свойства порфиринов и способствует достаточно точному использованию дизайна порфириновой молекулы для получения соединений с требуемыми свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе порфирины: 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфин (порфирин I) и 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфин (порфирин II) синтезировали по известным методикам [15,16].

Порфирин I очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента бинарный растворитель 10:1 (гексан:бензол). Соединение перекристаллизовывали из смеси дихлорметан - метанол. Элементный анализ: вычислено для $C_{24}H_{10}N_4F_{12}$: С, 49,50; Н, 1,73; N, 9,62. Найдено: С, 49,53; Н, 1,64; N, 9,33. Спектральные характеристики порфирина I соответствовали литературным данным [15]. 1H ЯМР δ (м.д.): 9,60 (s, 8H), -2,08 (s, 2H, NH); ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (lg ϵ): 403 (5,08), 510 (3,97), 545 (3,97), 593 (3,67), 649 (4,00) (растворитель CH_2Cl_2).

Очистку порфирина II проводили с помощью колоночной хроматографии на Al_2O_3 (III степени активности по Брокману), используя в качестве элюента хлороформ с последующей перекристаллизацией из смеси хлороформ - метанол. Во избежание протекания побочных реакций в процессе синтеза использовались растворители высокой степени очистки (фирма «Aldrich») (содержание воды не более 0,01%). Элементный анализ: вычислено для $C_{36}H_{46}N_4$: С 80,86, Н 8,67, N 10,48; найдено: С 80,64, Н 8,50, N 10,59. Спектральные характеристики порфирина II соответствовали литературным данным [16]. 1H ЯМР δ (м.д.): -2,65 (br, s, 2H, NH), 1,19 (d, 24H, CH_3), 2,62-2,81 (m, 4H, CH), 4,86 (d, 8H, CH_2), 9,45 (s, 8H, β -H). ЭСП (CH_2Cl_2), λ_{max} , нм (lg ϵ): 417 (5,65), 519 (4,15), 553 (4,04), 598 (3,7), 658 (3,95) (растворитель CH_2Cl_2).

Ацетат меди марки «ч.д.а.» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380 – 390K согласно [17].

Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали методом вымораживания и перегоняли с дефлегматором [18]. Содержание воды в растворителе определяли титрованием по методу Фишера (содержание воды 0,03 %).

Бензол, гексан, дихлорметан, хлороформ высокой степени очистки (фирма «Aldrich») (сод. воды не более 0,01%) были использованы в качестве растворителей. 1H ЯМР - спектры растворов соединений (I) и (II) регистрировали на спектрометре «Bruker-500» с рабочей частотой 500 МГц в $CDCl_3$ (внутренний стандарт –тетраметилсилан).

ЭСП растворов порфиринов записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в термостабируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 293 до 308 К. Колебание температуры в ходе опыта не превышало $\pm 0,1$ К.

Первый кинетический порядок реакции образования металлопорфиринов подтверждали прямолинейностью зависимостей в координатах $lg (C_{H_2P}^0 / C_{H_2P}) - t (C_{H_2P}^0$ и C_{H_2P} – начальная и текущая концентрации порфирина). Концентрацию порфиринов в ходе эксперимента контролировали по изменению оптической плотности раствора. Прямолинейность зависимости оптической плотности растворов порфиринов от концентрации подтверждена в ранее проведенных экспериментах [1,3,19].

Кинетические опыты проводили в условиях ~ 50-кратного избытка соли $Cu(OAc)_2$ по отношению к порфирину, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ($k_{эф}$) реакции (1) по уравнению (2).

$$k_{эф} = (1/t) \ln[(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)] \quad (4)$$

Здесь A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора порфирина в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции, соответственно. Измерение оптической плотности растворов проводили для каждого порфирина на двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения лиганда и Cu -комплекса. При этом среднеквадратичная ошибка в определении $k_{эф}$ не превышала 3%

Константы скорости $n+1$ порядка рассчитывали по уравнению (5).

$$k_{n+1} = k_{эф} / C_{Cu(OAc)_2}^n \quad (5)$$

где n -порядок реакции (2) по ацетату меди, который равен 0,5 в уксусной кислоте [19].

Энергию активации (E_a) для изученного температурного диапазона рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$E_a = 19,1 \cdot [(T_1 \cdot T_2)/(T_2 - T_1)] \lg(k_2/k_1), \quad (6)$$

где k_2 , k_1 – эффективные константы скорости реакции, при T_2 и T_1 , соответственно, а энтропию процесса образования переходного состояния (ΔS^\ddagger) по уравнению:

$$\Delta S^\ddagger = 19,1 \cdot \lg kv + E_a/T - 253. \quad (7)$$

Спектрофотометрическое титрование исследуемых порфиринов хлорной кислотой в ацетонитриле проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Методики проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных соответствовали представленным в работе [20, 21]. Погрешность в определении констант основности составляла не более 3 - 5%. При титровании в качестве растворителя использовался диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее чем 0,03 %), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждается исходными спектрами порфиринов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука. 1978. 280 с.
2. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. К.А. Аскарова, Б.Д. Березина, Р.П. Евстигнеевой. М.: Наука. 1985. 333 с.
3. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука. 1988. 160 с.
4. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. К.А. Аскарова, Б.Д. Березина, Е.В. Быстрицкой. М.: Наука. 1987. 384 с.
5. The Porphyrin Handbook / Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 3. 47 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
6. The Porphyrin Handbook / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 6. 280 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
7. Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е.М. // Усп. химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 263.
8. Вашурин А. С., Пуховская С. Г., Воронина А. А., Семейкин А. С., Голубчиков О. А. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 1. С. 72.
9. Senge M.O. // Chem. Commun. 2006. P. 243–256. DOI: 10.1039/b511389j.
10. Medforth C.J., Muzzi C.M., Smith K.M., Abraham R.J., Hobbs J.D., Shelnut J.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. N 16. P. 1843. DOI: 10.1039/C39940001843.
11. Retsek J.L., Medforth C.J., Nurco D.J., Gentemann S., Chirvony V.S., Smith K.M., Holten D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 27. P. 6396. DOI: 10.1021/jp004556k.
12. Пуховская С.Г., Гусева Л.Ж., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 205.
13. Gouterman M. // J. Mol. Spectrosc. 1961. V. 6. N 1. P. 138.
14. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. 200 с.
15. Goll J.G., Moore K.T., Ghosh A., Therien M.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 35. P. 8344. DOI: 10.1021/ja9610904.
16. Rocha Gonsalves A.M.d'A., Varejao J.M.T.B., Pereira M.M.J. // Heterocyclic Chem. 1991. V. 28. N 3. P. 635. DOI: 10.1002/jhet.5570280317.
17. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия. 1974. 407 с.
18. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Гупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1958. С. 518.
19. Агеева Т.А., Пономарева Е.Л., Голубчиков О.А., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 886.
20. Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2007. Т. 77. № 8. С. 1380.
21. Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 4. С. 691.

REFERENCES

1. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrines and phtalozianines M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
2. Porphyrines: structure, properties, synthesis / Ed. K.A. Askarov, B.D. Berezin, R.P. Evstigneeva. M.: Nauka. 1985. 333 p. (in Russian).
3. Berezin B.D., Enikolopyan N.S. Metal porphyrines. M.: Nauka. 1988. 160 p. (in Russian).
4. Porphyrines: spectroscopy, electrochemistry, application / Ed. by K.A. Askarov, B.D. Berezin, E.V. Bystritskaya M.: Nauka. 1987. 384 c. (in Russian).
5. The Porphyrin Handbook / Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 3. 47 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
6. The Porphyrin Handbook / Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 2000. V. 6. 280 p. DOI: 10.1021/ja004708p.
7. Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. N 3. P. 249. DOI:10.1070/RC2005v074n03ABEH000925.
8. Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Voronina A.A., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. N 1. P. 72. DOI: 10.6060/mhc2012.111251v.
9. Senge M.O. // Chem. Commun. 2006. P. 243–256. DOI: 10.1039/b511389j.
10. Medforth C.J., Muzzi C.M., Smith K.M., Abraham R.J., Hobbs J.D., Shelnut J.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994. N 16. P. 1843. DOI: 10.1039/C39940001843.
11. Retsek J.L., Medforth C.J., Nurco D.J., Gentemann S., Chirvony V.S., Smith K.M., Holten D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 27. P.6396. DOI: 10.1021/jp004556k.
12. Pukhovskaya S.G., Guseva L.Zh., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Kinetics and Catalysis. 2007. V. 48. N 2. P. 190. DOI:10.1134/S0023158407020024.
13. Gouterman M. // J. Mol. Spectrosc. 1961. V. 6. N 1. P. 138.
14. Bernshtein I.Ya., Kaminskiy Yu.L. Spectrophometric analysis in organic chemistry. L.: Khimiya. 1986. 200 p. (in Russian).
15. Goll J.G., Moore K.T., Ghosh A., Therien M.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. N 35. P. 8344. DOI: 10.1021/ja9610904.
16. Rocha Gonsalves A.M.d'A., Varejao J.M.T.B., Pereira M.M.J. // Heterocyclic Chem. 1991. V. 28. N 3. P. 635. DOI: 10.1002/jhet.5570280317.
17. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure chemical reagents. M.: Khimiya. 1974. 407 c. (in Russian).
18. Vayisberg A., Prockauer E., Riddik J., Gups E. Organic solvents. Physical properties and purification methods. M.: Izd-vo inostr. Lileratury. 1958. P. 518 (in Russian).
19. Ageeva T.A., Ponomareva E.L., Golubchikov O.A., Berezin B.D. // Koord. Khim. 1987. V. 13. N 7. P. 886 (in Russian).
20. Ivanova Yu.B., Sheynin V.B., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. N 8. P. 1458. DOI: 10.1134/S1070363207080270.
21. Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. N 4. P. 673. DOI: 10.1134/S1070363208040269

Поступила в редакцию 08.02.2016

Принята к печати 16.03.2016