

**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ  
10,15,(20)-ДИНИТРО-5-(4-НИТРОФЕНИЛ)-2,3,7,8,12,13,17,18-ОКТАМЕТИЛПОРФИНА  
С Co(II), Ni(II), Cu(II) И Pd(II)**

**М.И. Базанов, Н.М. Березина, М.С. Кокорин, А.С. Семейкин, Д.В. Петрова**

Михаил Иванович Базанов (ORCID 0000-0003-0425-2021), Надежда Михайловна Березина (ORCID 0000-0003-1784-7091)\*, Михаил Сергеевич Кокорин, Александр Станиславович Семейкин

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

E-mail: sky\_berezina@rambler.ru \*, bazanov@isuct.ru

Дарья Вадимовна Петрова (ORCID 0000-0003-0696-0056)

Институт Физики Микроструктур РАН, ул. Академическая, 7, Афонино, Кстовский р-н, Нижегородская обл., Российская Федерация, 603087

E-mail: petrovadar@ipmras.ru

*Впервые осуществлен синтез и идентификация комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Pd(II) 10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфинов. Методом циклической вольтамперометрии получены данные по электрохимическим свойствам комплексных соединений в водно-щелочном электролите. Определены значения редокс-потенциалов, связанных с процессами превращения порфиринового лиганда, иона-комплексобразователя, образованием катионных и анионных форм металлокомплексов. Предложена общая схема электрохимических процессов превращения металлокомплексов нитропроизводных октаметилпорфиринов, которая включает ряд последовательных одноэлектронных процессов окисления-восстановления центрального иона металла, органического лиганда и нитрогруппы. Проведена оценка электрокаталитической активности соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в водно-щелочном растворе. Установлено, что все соединения обладают электрокаталитическими свойствами и направляют процесс электровосстановления молекулярного кислорода как по двух-, так и по четырехэлектронному механизму. Установлено, что наибольшей электрокаталитической активностью обладает комплекс кобальта 10,15,(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина. Наибольшим предпочтением для практической реализации может рассматриваться комплекс CoP-2, где наблюдается наибольший сдвиг потенциала полуволны  $E_{1/2}(O_2)$  в положительную область процесса электровосстановления молекулярного кислорода и достаточно высокое значение эффективного числа электронов ( $n=3,4$ ). Проанализировано влияние скорости сканирования потенциала на электрохимические параметры и обратимость наблюдаемых процессов.*

**Ключевые слова:** металлокомплексы, нитропроизводные порфирина, циклическая вольтамперометрия, щелочной раствор, электровосстановление, молекулярный кислород

**Для цитирования:**

Базанов М.И., Березина Н.М., Кокорин М.С., Семейкин А.С., Петрова Д.В. Синтез и электрохимические превращения металлокомплексов 10,15,(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина с Co(II), Ni(II), Cu(II) и Pd(II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 46–55. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6853.

**For citation:**

Bazanov M.I., Berezina N.M., Kokorin M.S., Semeikin A.S., Petrova D.V. Electrochemical and electrocatalytic properties of metallocomplexes 10,15,(20)-dinitro-5-(4-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphine with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 9. P. 46–55. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6853.

**ELECTROCHEMICAL AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF METALLOCOMPLEXES  
10,15,(20)-DINITRO-5-(4-NITROPHENYL)-2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAMETHYLPORPHINE  
WITH Co(II), Ni(II), Cu(II) AND Pd(II)**

**M.I. Bazanov, N.M. Berezina, M.S. Kokorin, A.S. Semeikin, D.V. Petrova**

Mikhail I. Bazanov (ORCID 0000-0003-0425-2021), Nadezhda M. Berezina (ORCID 0000-0003-1784-7091)\*, Mikhail S. Kokorin, Aleksandr S. Semeikin

Department of Analytical and Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Shere-metevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: sky\_berezina@rambler.ru \*, bazanov@isuct.ru

Daria V. Petrova (ORCID 0000-0003-0696-0056)

Institute of Physics of Microstructures of the RAS. Akademicheskaya ave., 7, Afonino, Kstovsky district, Nizhny Novgorod region, 603087, Russia

E-mail: petrovadar@ipmras.ru

*Synthesis and identification of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) complexes of 10,15(20)-dinitro-5-(4-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphines was carried out for the first time. Data on the electrochemical properties of complex compounds in an aqueous-alkaline electrolyte were obtained by cyclic voltammetry. The values of redox potentials associated with the processes of transformation of porphyrin ligand, ion-complexing agent, the formation of cationic and anionic forms of metal complexes are determined. A general scheme of electrochemical processes of transformation of metal complexes of nitro derivatives of octamethylporphyrins is proposed, which includes a series of sequential one-electron oxidation processes-reduction of a central metal ion, an organic ligand and a nitro group. The electrocatalytic activity of compounds in the reaction of electroconduction of molecular oxygen in an aqueous-alkaline solution was evaluated. It has been established that all compounds have electrocatalytic properties and direct the process of electrical reduction of molecular oxygen by both two- and four-electron mechanisms. It was found that the cobalt complex of 10,15,(20)-dinitro-5-(4-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphine has the greatest electrocatalytic activity. The influence of the scanning rate of the potential on the electrochemical parameters and reversibility of the observed processes is analyzed. The greatest for practical implementation can be considered the CoP-2 complex, where the largest shift to the positive region of the half-wave potential  $E_{1/2}(O_2)$  for the process ORR and high value of the effective number of electrons ( $n=3.4$ ) are observed. The influence of the scanning rate of the potential on the electrochemical parameters and reversibility of the observed processes is analyzed.*

**Key words:** metallocomplexes, porphyrin nitro derivatives, cyclic voltammetry, alkaline solution, electrical recovery, molecular oxygen

#### ВВЕДЕНИЕ

Порфирины, и особенно их металлокомплексы, представляют значительный интерес как объекты исследований в биологии, фотохимии, катализе и электрокатализе, в создании сенсоров и наноструктурированных материалов [1-15]. Одним из важнейших изучаемых свойств металлопорфиринов является их способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах. Это определяет не только биологические функции металлопорфиринов, но также их участие в катализе многих редокс-реакций, в частности катодного восстановления молекулярного кислорода [9, 11, 13-16].

Внимание к исследованиям в области катализа электрохимического восстановления молеку-

лярного кислорода не иссякает на протяжении последних десятилетий и будет расти вследствие необходимости разработки критически важных технологий электрохимической энергетики [18-21]. Работы по созданию неплатиновых электрокатализаторов восстановления кислорода в щелочных средах, обусловленные современными прикладными задачами снижения стоимости, уменьшения размеров источников тока при одновременном повышении их токовых характеристик, продолжают. Таким образом, поиск и изучение свойств новых соединений, обладающих интересным набором электрохимических и электрокаталитических свойств, является актуальной задачей.

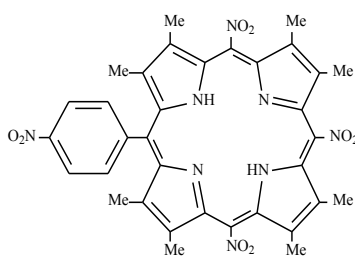
Данное исследование является продолжением цикла работ, проводимых на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по изучению электрохимических свойств макрогетероциклических соединений в композиции с углеродным материалом и их каталитического действия в реакции электровосстановления кислорода в водно-щелочном электролите [9, 13, 22-24]. Объектами настоящего исследования послужили ранее не изученные в щелочном растворе металлокомплексы *10,15,(20)*-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина. Введение нитро-группы в молекулу порфирина – один из путей ее модификации, которая приводит к деформации макроцикла [25-26] и изменению его физико-химических свойств, что представляет существенный интерес с точки зрения, как органической химии, так и изучения прикладных свойств. Производные порфирина и их структурные аналоги, содержащие нитро-группы, исследованы ранее в ряде работ [13, 27-29]. В известной нам литературе отсутствуют работы, в которых бы изучались электрохимические свойства группы нитро-порфиринов в щелочных электролитах [27-30].

В работах [28-29, 31] приводятся  $E_{redox}$  близкие к -0,6 В, связанные с электрохимическим

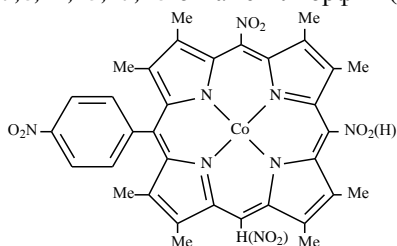
восстановлением (окислением)  $NO_2$ -группы. Для ряда арилпорфиринов, где  $NO_2$ -группы изолированы от сопряженной системы макрокольца [13], данный редокс-процесс не фиксировался или накладывался по потенциалам по металлу ( $Co^{2+}$ ). В целом, это не противоречит результатам исследований для процессов каталитического восстановления ароматических нитро-производных в щелочном растворе [32]. Для *5,10,15,20*-тетракис(4-нитрофенил)порфина при определенных экспериментальных условиях удалось наблюдать этот процесс в области потенциалов -0,4 – -0,5 В. Нитропроизводные порфиринов и их металлокомплексы могут представлять большой научный интерес, поскольку в своем исходном состоянии содержат одновременно два типа заместителей разной электронной природы.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

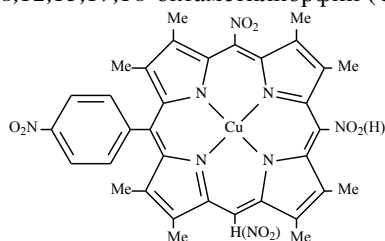
Исследованные в настоящей работе порфирины синтезированы на кафедре органической химии ФГБОУ ВО «ИГХТУ» под руководством профессора А.С. Семейкина. Химическая структура, названия и ряд физико-химических параметров соединений представлены ниже.



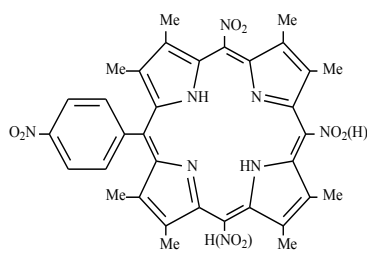
*10,15,20*-тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (**P-1**)



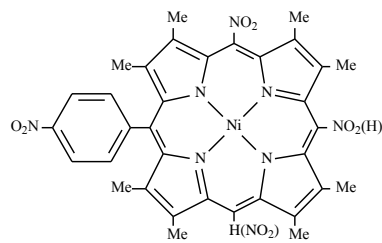
Co(II)-*10,15(20)*-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (**CoP-2**)



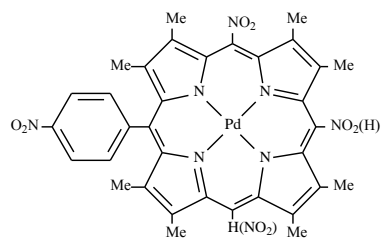
Cu(II)-*10,15(20)*-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (**CuP-2**)



*10,15,(20)*-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (**P-2**)



Ni(II)-*10,15(20)*-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (**NiP-2**)



Pd(II)-*10,15(20)*-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (**PdP-2**)

ЭСП растворов порфиринов регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Россия), ИК спектры порфиринов – на спектрометре VERTEX 80v с гранулой KBr в диапазоне волновых чисел 4000-400 см<sup>-1</sup>. Эксперименты <sup>1</sup>H ЯМР проводились на спектрометре Bruker 500. MALDI-TOF анализ выполнялся с использованием на масс-спектрометра SHIMADZU AXIMA CONFIDENCE (Shimadzu, Великобритания). Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol с толщиной слоя 0,5 мм (Merck).

Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с использованием потенциостата-гальваностата «J-31P» (Electrochemical Instruments, Россия). В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. При изучении окислительно-восстановительных процессов, протекающих на поверхности исходного и модифицированных порфиринами электродов, в начале осуществлялась продувка электролита аргоном (99,99%) путем барботажа в течение 40 мин. Далее в электролит погружался рабочий электрод, и проводилась регистрация циклических вольтамперограмм в интервале потенциалов 0,5 – -1,5 В. После завершения измерений в атмосфере аргона в электролит вводился газообразный кислород. Фиксация потенциалов катодных ( $E_{кат}$ ) и анодных ( $E_{ан}$ ) максимумов для электродных процессов осуществлялась с точностью  $\pm 0,01$  В. Значения окислительно-восстановительных потенциалов ( $E_{red/ox}$ ) определялись как средние из серии пяти параллельных опытов. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышала 3-5%. Исследования проводили в водном растворе КОН (0,1 М) квалификации «х.ч.». Кислород или аргон подавался в электролит со скоростью 20 мл·мин<sup>-1</sup>.

*Синтез исследованных соединений*

*10,15,20-тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (P-1)*. К перемешиваемому раствору 100 мг (0,18 ммоль) 5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина [33] в 5,0 мл трифторуксусной кислоты прибавляли раствор 150 мг (2,17 ммоль) нитрита натрия в 1 мл воды. Затем смесь выдерживали 4 сут. при комнатной температуре и выливали в 50 мл воды, нейтрализовали раствором аммиака до перехода окраски. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Далее осадок растворяли в бензоле и хроматографировали на

силикагеле, элюируя бензолом. Элюат упаривали и осаждали продукт метанолом, отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход: 40 мг (32,7%).  $R_f$  (силуфол): 0,55 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 660 (3,46); 609 (3,79); 530 (4,11); 438 (4,99). <sup>1</sup>H ЯМР (вн.ст. CHCl<sub>3</sub>) (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (м.д.): 8,70 d (2H,  $J = 8,5$  Hz, 2,6-H-Ar), 8,34 d (2H,  $J = 8,5$  Hz, 2,6-H-Ar), 3,02 bs (12H, 12,13,17,18-CH<sub>3</sub>), 2,87 bs (6H, 2,8-CH<sub>3</sub>), 2,03 bs (6H, 3,7-CH<sub>3</sub>), -2,78 bs, -3,00 bs (2x1H, NH). MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 679,31 [M]<sup>+</sup>, вычислено: 678,66. ИК (KBr):  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3328; 2929; 1644; 1596; 1540; 1448; 1345; 1137; 1093; 1010; 873; 840; 735; 688; 599.

*Кобальт(II)-10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (CoP-2)*. Кипятили раствор 50 мг (0,079 ммоль) P-1 и 100 мг (0,39 ммоль) ацетилацетоната кобальта в 20 мл хлороформа 1 ч (прохождение реакции наблюдали по ЭСП). Реакционную массу охлаждали и хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя хлороформом. Элюат упаривали, высаживали комплекс метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали при комнатной температуре на воздухе. Выход: 27 мг (49,5%).  $R_f$  (силуфол): 0,59 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 569 (4,10); 540 (4,06); 400 (5,39). MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 690,69 [M+H]<sup>+</sup> вычислено: 690,58.

*Ni(II)-10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (NiP-2)*. Кипятили раствор 50 мг (0,079 ммоль) 10,15,20-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина и 100 мг (0,39 ммоль) ацетилацетоната никеля в 20 мл хлороформа 2 ч (прохождение реакции наблюдали по ЭСП). Реакционную массу охлаждали и хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя хлороформом. Элюат упаривали, высаживали комплекс метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали при комнатной температуре на воздухе. Выход: 43 мг (78,8%).  $R_f$  (силуфол): 0,60 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 576 (4,12); 542 (4,05); 416 (5,28). MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 690,27 [M]<sup>+</sup> вычислено: 690,34.

*Cu(II)-10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (CuP-2)*. Кипятили раствор 50 мг (0,079 ммоль) 10,15,20-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина и 100 мг (0,39 ммоль) ацетилацетоната меди в 20 мл хлороформа 1 ч (прохождение реакции наблюдали по ЭСП). Реакционную массу охлаждали и хроматографировали на колонке с си-

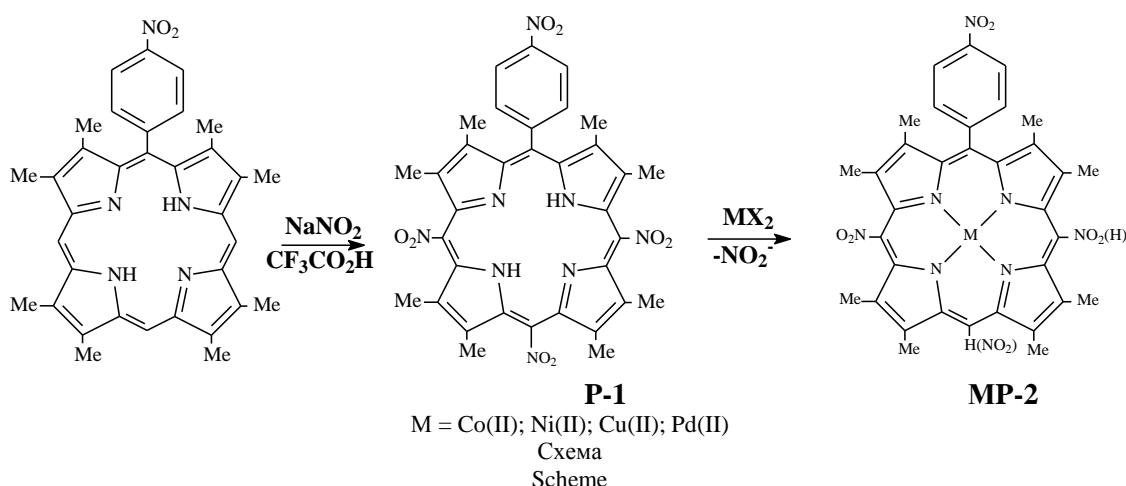
ликагелем, элюируя хлороформом. Элюат упаривали, высаживали комплекс метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали при комнатной температуре на воздухе. Выход: 50 мг (91,0%).  $R_f$  (силуфол): 0,55 ( $C_6H_6$ ). ЭСП ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 577 (4,38); 542 (4,34); 409 (5,38). MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 694,60  $[M]^+$  вычислено: 695,19.

*Pd(II)-10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (PdP-2)*. Растирали в ступке 100 мг (0,56 ммоль) хлорида палладия(II) с 13 мл DMF. Добавляли 50 мг (0,079 ммоль) 10,15,20-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина, кипятили с обратным холодильником в течение 30 мин (контроль прохождения реакции наблюдали по ЭСП). Реакционную массу охлаждали, выливали в 100 мл холодной воды, для лучшей коагуляции осадка добавляли ацетат натрия. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и высушивали на воздухе. Далее растворяли в хлороформе и очищали колоночной хроматографией на оксиде алюминия (II), элюируя хлороформом. Элюат, содержащий продукт, упаривали, осадок высаживали метанолом, отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход: 35 мг (60,0%).  $R_f$  (силуфол): 0,59 ( $C_6H_6$ ). ЭСП ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg \epsilon$ ): 561 (4,31); 530 (4,19); 413 (5,17). MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 738,60  $[M]^+$  вычислено: 738,07.  $^1H$  ЯМР (вн.ст.  $CHCl_3$ ) ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (м.д.): 9,23 s (1H, 20-H); 8,63 d (2H,  $J =$

8,4 Hz; 3,5-H-Ar); 8,07-8,13 m (2H, 2,6-H-Ar); 3,32 s (6H, 12,13- $CH_3$ ); 3,22 s (3H, 17- $CH_3$ ); 3,17 s (3H, 8- $CH_3$ ); 3,10 s (3H, 18- $CH_3$ ); 3,08 s (3H, 2- $CH_3$ ); 2,16 s (3H, 7- $CH_3$ ); 2,13 s (3H, 3- $CH_3$ ) (10,15-изомер); 9,80 s (1H, 15-H); 8,63 d (2H,  $J = 8,4$  Hz; 3,5-H-Ar); 8,07-8,13 m (2H, 2,6-H-Ar); 3,25 s (6H, 2,8- $CH_3$ ); 3,18 s (6H, 12,18- $CH_3$ ); 3,05 s (6H, 13,17- $CH_3$ ); 2,18 s (6H, 3,7- $CH_3$ ) (10,20-изомер).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный 10,15,20-тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (**P-1**) синтезирован нитрованием 5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина [33] нитритом натрия в трифторуксусной кислоте с выходом продукта 32,7%. Дальнейшее металлизирование порфирина (**P-1**)  $MX_2$  в подходящем растворителе (бис(ацетилацетонат) кобальта, никеля и меди в  $CHCl_3$  и дихлорид палладия в DMF), приводит с выходом 49,5%, 78,8%, 91,0% и 60,0% к соответствующим комплексам 10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (схема). Отщепление одной нитрогруппы в 15- или 20-положении порфиринового цикла полученных металлокомплексов доказано данными масс-спектрометрии и  $^1H$  ЯМР-спектроскопии для **PdP-2**. Смесь изомерных металлокомплексов 10,20-динитро- и 10,15-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина не удалось разделить препаративно, так как они имеют близкую подвижность при ТСХ на силуфоле.



### Электрохимические свойства комплексов нитрозамещенных порфиринов

Отличительной особенностью объектов исследования является природа иона металла –  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pd^{2+}$ . Для идентификации электрохимических процессов, наблюдаемых на циклических

вольтамперограммах в присутствии металлопорфиринов, за основу выбран углерод технический элементный (УТЭ), который в исследуемой области потенциалов 0,5 – -1,5 В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода проявляет электрохимическую «инертность». Для указанного

углеродистого материала в атмосфере аргона на циклических вольтамперограммах отсутствуют максимумы, отвечающие каким-либо окислительно-восстановительным превращениям. При наличии в активной массе исследуемых соединений на катодных и анодных участках  $I, E$ -кривых наблюдается ряд катодных и анодных максимумов, связанных с электрохимическим восстановлением (окислением) порфиринового макроцикла, функциональных заместителей ( $\text{NO}_2$ -группы) и металла- комплексообразователя.

Для **CoP-2** на циклических  $I, E$ -кривой (рис. 1) при продувке электролита аргоном зафиксированы четыре области катодных и анодных потенциалов (максимумы), которые на основании литературных данных, могут быть связаны с последовательным протеканием следующих редокс процессов. Первый процесс - окисление (восстановление) металла ( $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ ), второй - окисление (восстановление) лиганда порфирина - образование монокаationной (радикальной) формы порфирина ( $\text{P}^+ \leftrightarrow \text{P}^0$ ), третий - восстановление  $\text{NO}_2$ -группы, входящей в состав макроцикла ( $\text{PNO}_2^-$ ), четвертый - восстановление (окисление) порфиринового лиганда ( $\text{PNO}_2^- \leftrightarrow \text{PNO}_2^{2-}$ ), с образованием

дианиона. Значения потенциалов наблюдаемых максимумов и рассчитанных редокс переходов при различных скоростях сканирования приведены в табл. 2.

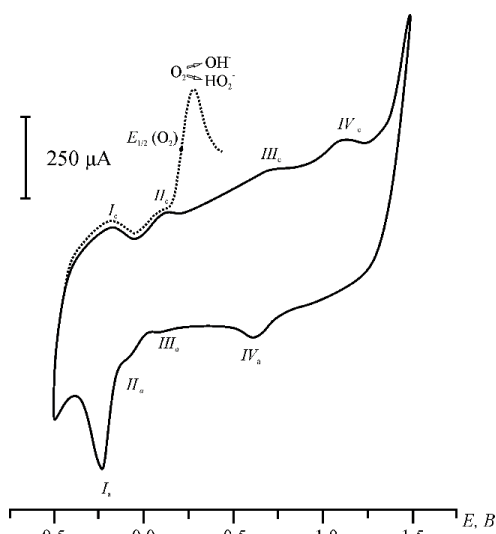


Рис. 1. Циклическая  $I, E$ -кривые для электрода при нанесении комплекса **CoP-2**. 1 – Ar, 2 –  $\text{O}_2$ . Скорость сканирования ( $v$ ) –  $0,020 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 1. Cyclic  $I, E$ -curve for the electrode with complex of **CoP-2**. 1 — Ar, 2 ---  $\text{O}_2$ . Scan rates ( $v$ ) –  $0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Таблица 1

Потенциалы окислительно-восстановительных процессов для электродов, содержащих **CoP-2**.  $0,1\text{M KOH}$ ,  $T=298,15 \text{ K}$

Table 1. Potentials of redox processes for electrodes with **CoP-2**.  $0.1\text{M KOH}$ .  $T=298.15 \text{ K}$

$v$ , мВ/с	Процесс I			Процесс II			Процесс III			Процесс IV		
	$E_{c, B}$	$E_{a, B}$	$E_{red/ox, B}$	$E_{c, B}$	$E_{a, B}$	$E_{red/ox, B}$	$E_{c, B}$	$E_{a, B}$	$E_{red/ox, B}$	$E_{c, B}$	$E_{a, B}$	$E_{red/ox, B}$
5	0,16	0,18	0,17	-0,08	0,08	0,00	-0,70	-0,35	-0,53	-1,06	-0,73	-0,90
10	0,15	0,21	0,18	-0,09	0,10	0,01	-0,72	-0,33	-0,53	-1,10	-0,67	-0,88
20	0,14	0,23	0,19	-0,10	0,13	0,02	-0,73	-0,29	-0,51	-1,13	-0,64	-0,88
50	0,13	0,29	0,21	-0,14	0,18	0,02	-0,76	-0,22	-0,49	-1,18	-0,58	-0,88
100	0,11	0,33	0,22	-0,17	0,21	0,02	-0,79	-0,17	-0,48	-1,23	-0,57	-0,87
Среднее значение	$0,20 \pm 0,02$			$0,01 \pm 0,01$			$-0,51 \pm 0,02$			$-0,88 \pm 0,02$		

Примечание:  $E_c$  и  $E_a$  – потенциалы катодных и анодных процессов;  $E_{red/ox}$  – редокс-потенциал

Note:  $E_c$  and  $E_a$  are potentials of cathode and anode processes;  $E_{red/ox}$  – redox potential

Детальный анализ полученных данных (рис. 1, табл. 1) указывает на то, что с ростом скорости сканирования ( $v$ ) во всех случаях наблюдается закономерный сдвиг катодных максимумов в область отрицательных, а анодных – в область положительных значений потенциалов. При этом значения  $E_{red/ox}$  в исследуемом диапазоне  $v$  изменяются незначительно. По величинам количества электричества для рассматриваемых катодных и анодных максимумов для процесса I можно сделать заключение о некотором сдвиге равновесия в сторону образования окисленной формы соединения. Процессы II – IV по значениям потенциала и

количеству электричества могут быть отнесены к квазиобратимым одноэлектронным процессам. Наличие дополнительных электроноакцепторных  $\text{NO}_2$ -групп порфиринового макрокольца приводит к возможному протеканию процесса электроокисления соединения и образованию монокаationной формы (процесс II) при  $E_{red/ox} = 0,09 \pm 0,02 \text{ В}$ . Последующие стадии процессов электровосстановления с участием нитрогруппы и лиганда порфирина (процессы III и IV) сохраняются как и для лиганда, взятого в качестве исходного для синтеза металло-комплексов.

Из представленных данных можно заметить, что снижение  $v$  приводит к уменьшению разности потенциалов ( $\Delta E = E_c - E_a$ ), то есть к более обратимому протеканию наблюдаемых процессов. Поэтому для проведения сравнительного анализа окислительно-восстановительного поведения исследованных в данной работе комплексов использованы экспериментальные данные, полученные при скорости сканирования  $0,020 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Таблица 2**  
Электрохимические свойства исследованных соединений

**Table 2. Electrochemical properties of the studied compounds**

Образец	$E_{\text{red/ox}}, \text{ В}$			
	$\text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}^{2+}$ $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^+ (\text{a})$	$\text{P}^{+*} \leftrightarrow \text{P}^0$	$\text{P}^0(\text{NO}_2) \leftrightarrow \text{P}(\text{NO}_2)^-$	$\text{P}^{*-} \leftrightarrow \text{P}^{2-}$
УТЭ	-	-	-	-
<b>P-2</b>	-	0,09	-0,37	-0,82
<b>CoP-2</b>	0,20	0,10	-0,51	-0,88
<b>CuP-2</b>	-0,40 (a)	0,11	-0,61	-0,88
<b>NiP-2</b>	-	-	-0,38	-0,85
<b>PdP-2</b>	-0,29 (a)	0,07	-0,48	-0,93

Примечание: Погрешность в определении значений потенциалов составила  $\pm 0,01 \text{ В}$

Note: error for potential determination is  $\pm 0.01 \text{ V}$

*Электрохимическая активность комплексов нитро-замещенных порфиринов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.* Наряду с исследованием собственно электрохимического поведения нитро-замещенных порфиринов в водно-щелочном электролите, проведен эксперимент по изучению процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, модифицированных нитропорфинами (рис. 1, кр. 2).

Исследование электрокаталитического поведения металлокомплексов проводилось путем измерения циклических  $I, E$ -кривых при полном насыщении электролита молекулярным кислородом. Следует отметить, что для всех изученных комплексов в этом случае наблюдается дополнительная катодная волна (максимум тока), либо усиление сигнала в области  $0,0 - -0,4 \text{ В}$ . Измерялось значение величины силы тока в области максимумов пиков процесса электровосстановления при различных скоростях сканирования. Во всех случаях, в области от  $0,005$  до  $0,020 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  (рис. 2) наблюдалась линейная зависимость в координатах  $I_p - \sqrt{v}$ .

Полученная закономерность свидетельствует о диффузионном контроле данного процесса и открывает возможность использования

уравнения Рэндлса-Шевчика [34], для расчета эффективного числа электронов ( $n$ ) с целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода:

$$I_p = 272 n^{3/2} S c_A D_A^{1/2} v^{1/2},$$

где  $I_p$  – максимальный ток (ток пика) (А);  $S$  – поверхность электрода, ( $\text{см}^2$ );  $c_A$  – растворимость вещества А (моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ );  $D_A$  – коэффициент диффузии ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ );  $v$  – скорость сканирования ( $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ ). В расчетах использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение:  $S = 0,64 \text{ см}^2$ ;  $c(\text{O}_2) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $D(\text{O}_2) = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

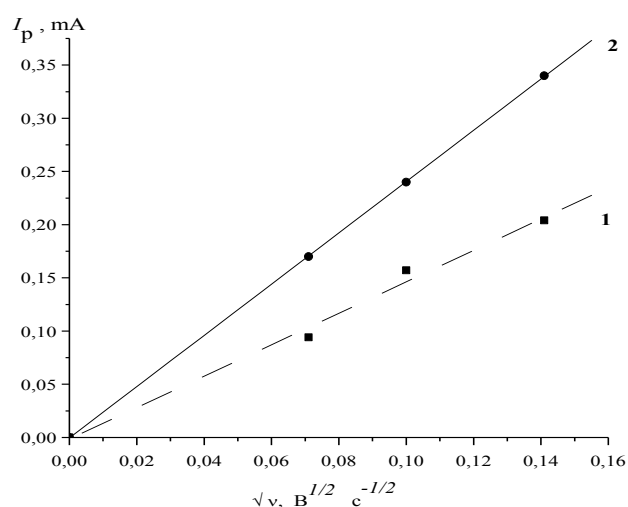


Рис. 2. Зависимость изменения тока в максимуме для процесса электровосстановления молекулярного кислорода от квадратного корня из скоростей сканирования для электрода с нанесением **NiP-2** (линия 1) и **CuP-2** (линия 2)

Fig. 2. Dependence of current changes in the maximum for the oxygen reduction reaction on the square root of the rates with **NiP-2** (line 1) and **CuP-2** (line 2)

**Таблица 3**  
Электрохимические параметры процесса электровосстановления молекулярного кислорода для электродов, содержащих металлокомплексы нитропорфиринов при  $v = 0,020 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ М KOH}$

**Table 3. Electrochemical parameters of oxygen reduction reaction for electrodes containing metal complexes of nitroporphyrins at  $v = 0.020 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ M KOH}$**

Образец	$E_{1/2}(\text{O}_2), \text{ В}$	$E_{\text{max}}(\text{O}_2), \text{ В}$	$n$
УТЭ	-0,35	-0,39	2,0
<b>P-2+УТЭ</b>	-0,28	-0,36	2,2
<b>CoP-2+УТЭ</b>	-0,19	-0,27	3,4
<b>CuP-2+УТЭ</b>	-0,28	-0,36	3,3
<b>NiP-2+УТЭ</b>	-0,27	-0,35	2,0
<b>PdP-2+УТЭ</b>	-0,28	-0,37	4,0

Расчет показал (табл. 3), что некоторые из изученных нитропроизводных порфиринов (**P-2**, **NiP-2**) проявляют невысокую электрокаталитиче-



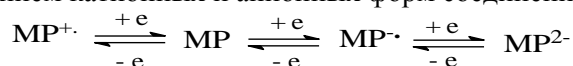
скую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Эффективное число электронов ( $n$ ) для них составляет 2,0–2,2. Это свидетельствует о преимущественном протекании процесса электровосстановления молекулярного кислорода с участием 2-х электронов, то есть через промежуточное образование пероксид-иона. Для катализаторов **CoP-2**, **CuP-2** и **PdP-2** эффективное число электронов составило от 3,4 до 4,0, что указывает на возможность для ряда соединений направлять протекание процесса электровосстановления дикислорода как, по 2-х ( $O_2 + H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + OH^-$ ), так и по 4-х ( $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ ) электронному механизму. Полученные данные согласуются с результатами, опубликованными ранее [8-9, 11, 13, 32, 34]. Несколько завышенные значения  $n$  от ожидаемых для комплексов с  $Cu^{2+}$  и  $Pd^{2+}$  могут быть связаны с наложением тока в области потенциалов, где одновременно протекают процессы электровосстановления кислорода и ионов металлов, входящих в координационный центр комплексов.

#### ВЫВОДЫ

Показана возможность использования метода циклической вольтамперометрии для измерений редокс-потенциалов и электрокаталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода на угольных электродах, содержащих комплексы 10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина.

Установлено, что изменение природы центрального иона металла влияет не только на количество редокс-процессов, связанных со строением макроциклического комплекса, но и электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

В исследуемой области потенциалов (+0,5 – -1,5 В) для металлокомплексов может реализовываться общая схема редокс-превращений с образованием катионных и анионных форм соединений:



где P – 10,15(20)-динитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Berezin D.B., Kustov A.V., Krestyaninov M.A., Batov D.V., Kukushkina N.V., Shukhto O.V. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 283. P. 532-536. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.091.
2. Kustov A.V., Morshnev P.K., Kukushkina N.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Karimov D.R., Shukhto O.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Mal'shakova M.V., Zorin

Наибольшим предпочтением для практической реализации может рассматриваться комплекс **CoP-2**, где наблюдается наибольший сдвиг в положительную область потенциала полуволны  $E_{1/2}(O_2)$  для процесса электровосстановления молекулярного кислорода и достаточно высокое значение эффективного числа электронов ( $n = 3,4$ ). Полученные результаты об изменении окислительно-восстановительных и электрокаталитических свойств комплексов  $NO_2$ -замещенных порфиринов являются важным шагом в проведении направленного синтеза новых электрокатализаторов на основе порфиринов и их структурных аналогов. Работа способствует продвижению вперед в понимании механизмов электрохимических и электрокаталитических процессов с участием производных порфиринов и дает возможность для дальнейших разработок катализаторов кислородного (воздушного) электрода для химического источника тока со щелочным электролитом.

*Спектральные исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2023-0009.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*Spectral studies were carried out using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of IHSTU (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, Agreement No. 075-15-2021-671) and the Center for Collective Use of Scientific Equipment "Verkhnevolzhsky Regional Center for Physico-Chemical Research" of the IHR RAS.*

*The study was carried out in the frame of State Task № FZZW-2023-0009.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### REFERENCES

1. Berezin D.B., Kustov A.V., Krestyaninov M.A., Batov D.V., Kukushkina N.V., Shukhto O.V. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 283. P. 532-536. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.091.
2. Kustov A.V., Morshnev P.K., Kukushkina N.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Karimov D.R., Shukhto O.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Mal'shakova M.V., Zorin



- V.P., Zorina T.E. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 5294. DOI: 10.3390/ijms23105294.
3. Grin M.A., Suvorov N.V., Mironov A.F. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. N 4. P. 406-418. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.003.
  4. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., Ch. von Borczyskowski, Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrbu S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. // *Macroheterocycles.* 2020. V. 13. N 4. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
  5. Шухто О.В., Худяева И.С., Бельх Д.В., Березин Д.Б. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 86-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6500.
  6. Shirley N., Gabriel K.B.F., Geani M.U., Kelly A.D. // *Molecules.* 2013. V. 18. P. 7279-7308. DOI: 10.3390/molecules18067279.
  7. Berezina N.M., Berezin M.B., Semeikin A.S. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 290. P. 111196. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111196.
  8. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. Электрохимия порфиринов. М.: Наука. 1991. 312 с.
  9. Березина Н.М., Базанов М.И., Коифман О.И. Пиридилзамещенные порфирины: электрохимия и катализ процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В кн.: Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. М.: Ленанд. 2019. С. 619-656.
  10. Kadish K.M., Caemelbecke E.V., Royal G. Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media. In: *The Porphyrin Handbook.* San Diego: Academic Press. 2000. V. 8. Chap. 55. P. 1-114.
  11. Masa J., Ozoemena K., Schuhmann W., Zagal J.H. // *J. Porph. Phtal.* 2012. V. 16. P. 761-784. DOI: 10.1142/S1088424612300091.
  12. Ragoussi M.-E., de la Torre G., Torres T. // *Eur. J. Org. Chem.* 2013. V. 2013. N 14. P. 2832-2840. DOI: 10.1002/ejoc.201300124.
  13. Базанов М.И., Филимонов Д.А., Волков А.В., Коифман О.И. Макрогетероциклические соединения: Электрохимия, электрокатализ, термохимия. М.: Ленанд. 2016. 320 с.
  14. Komarova N.S., Konev D.V., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. N 4. P. 472-473. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.021.
  15. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. N 6. P. 777-780. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.11.030.
  16. Tammeveski K., Zagal J.H. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. V. 9. P. 207-213. DOI: 10.1016/J.COEELEC.2018.04.001.
  17. Sonkar P.K., Prakash K., Yadav M., Ganesan V., Sankar M., Gupta R., Yadav D.K. // *J. Mater. Chem.* 2017. V. 5. P. 6263-6276. DOI: 10.1039/C6TA10482G.
  - V.P., Zorina T.E. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 5294. DOI: 10.3390/ijms23105294.
  3. Grin M.A., Suvorov N.V., Mironov A.F. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. N 4. P. 406-418. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.003.
  4. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., Ch. von Borczyskowski, Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrbu S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. // *Macroheterocycles.* 2020. V. 13. N 4. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
  5. Shukhto O.V., Khudyaeva I.S., Belykh D.V., Berezin D.B. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol].* 2021. V. 64. N 11. P. 86-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6500.
  6. Shirley N., Gabriel K.B.F., Geani M.U., Kelly A.D. // *Molecules.* 2013. V. 18. P. 7279-7308. DOI: 10.3390/molecules18067279.
  7. Berezina N.M., Berezin M.B., Semeikin A.S. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 290. P. 111196. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111196.
  8. Tarasevich M.R., Radyushkina K.A., Bogdanovskaya V.A. Electrochemistry of porphyrins. М.: Наука. 1991. 312 p. (in Russian).
  9. Berezina N.M., Bazanov M.I., Koifman O.I. Pyridyl-substituted porphyrins: electrochemistry and catalysis of the process of electrical recovery of molecular oxygen. In: *Materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic functional compounds.* М.: Ленанд. 2019. P. 619-656 (in Russian).
  10. Kadish K.M., Caemelbecke E.V., Royal G. Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media. In: *The Porphyrin Handbook.* San Diego: Academic Press. 2000. V. 8. Chap. 55. P. 1-114.
  11. Masa J., Ozoemena K., Schuhmann W., Zagal J.H. // *J. Porph. Phtal.* 2012. V. 16. P. 761-784. DOI: 10.1142/S1088424612300091.
  12. Ragoussi M.-E., de la Torre G., Torres T. // *Eur. J. Org. Chem.* 2013. V. 2013. N 14. P. 2832-2840. DOI: 10.1002/ejoc.201300124.
  13. Bazanov M.I., Filimonov D.A., Volkov A.V., Koifman O.I. Macroheterocyclic compounds: Electrochemistry, electrocatalysis, thermochemistry. М.: Ленанд. 2016. 320 p. (in Russian).
  14. Komarova N.S., Konev D.V., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. N 4. P. 472-473. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.021.
  15. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. N 6. P. 777-780. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.11.030.
  16. Tammeveski K., Zagal J.H. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. V. 9. P. 207-213. DOI: 10.1016/J.COEELEC.2018.04.001.

18. Кривенко А.Г., Манжос Р.А., Коткин А.С., Кочергин В.К. // *Электрохимия*. 2020. № 5. С. 442-445. DOI: 10.31857/S0424857020050072.
19. Янилкин В.В., Настапова Н.В., Фазлеева Р.Р. // *Электрохимия*. 2018. № 3. С. 307-326. DOI: 10.7868/S0424857018030064.
20. Тарасевич М.Р., Давыдова Е.С. // *Электрохимия*. 2016. Т. 52. № 3. С. 1-30. DOI: 10.7868/S0424857016030117.
21. Yao B., He Y., Wang S., Sun H., Liu X. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. N 11. P. 6036. DOI: 10.3390/ijms23116036.
22. Коптяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // *Журн. орг. химии*. 2020. Т. 56. № 5. С. 735-745. DOI: 10.31857/S0514749220050109.
23. Березина Н.М., Ву Тхи Тхао, Каримов Д.Р., Кумеев Р.С., Кустов А.В., Базанов М.И., Березин Д.Б. // *Журн. общей химии*. 2014. Т. 84. № 4. С. 661-669. DOI: 10.1134/S1070363214040239.
24. Березин Д.Б., Ву Тхи Тхао, Гусейнов С.С., Шухто О.В., Березина М.И., Базанов Н.М., Петрова Д.В., Семейкин А.С. // *Журн. неорг. химии*. 2017. Т. 62. № 5. С. 694-700. DOI: 10.1134/S0036023617050035.
25. Farley C., Aggarwal A., Singh S., Dolor A., To Ph., Falber A., Crossley M. // *J. Comput. Chem.* 2018. V. 39. N 18. P. 1129-1142. DOI: 10.1002/jcc.24887.
26. Mikus A., Łopuszyńska B. // *Chem. - An Asian J.* 2021. V. 16. N 4. P. 261-276. DOI: 10.1002/asia.202000985.
27. Sun B., Ou Zh., Yang Sh. // *Dalton Trans.* 2014. V. 28. P. 10809-10815. DOI: 10.1039/C4DT01072H.
28. Березина Н.М., Каримов Д.Р., Базанов М.И., Березин Д.Б. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 37-41.
29. Березина Н.М., Ву Тхи Тхао, Березин Д.Б., Базанов М.И. // *Журн. неорг. химии*. 2017. Т. 63. № 12. С. 1614-1619. DOI: 10.1134/S0036023617120051.
30. Ke X., Kumar R., Sankar M., Kadish K. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 3. P. 1490-1503. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02856.
31. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука. 1987. 384 с.
32. Барбов А.В., Гостикин В.П., Коифман О.И. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. М.: Красанд. 2016. 528 с.
33. Иванова Ю.Б., Плотникова А.О., Семейкин А.С., Любимова Т.В., Мамардашвили Н.Ж. // *Журн. общей химии*. 2017. Т. 87. № 8. С. 1331-1341. DOI: 10.1134/S1070363217080187.
34. Майрановский В.Г. Электрохимия порфиринов. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука. 1987. С. 127.
17. Sonkar P.K., Prakash K., Yadav M., Ganesan V., Sankar M., Gupta R., Yadav D.K. // *J. Mater. Chem.* 2017. V. 5. P. 6263-6276. DOI: 10.1039/C6TA10482G.
18. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K. // *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. N 5. P. 418-421. DOI: 10.1134/S1023193520050079.
19. Yanilkin V.V., Nastapova N.V., Fazleeva R.R. // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. N 3. P. 265-282. DOI: 10.7868/S0424857018030064.
20. Tarasevich M.R., Davydova E.S. // *Russ. J. Electrochem.* 2016. V. 52. P. 193. DOI: 10.7868/S0424857016030117.
21. Yao B., He Y., Wang S., Sun H., Liu X. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. N 11. P. 6036. DOI: 10.3390/ijms23116036.
22. Koptyaev A.I., Bazanov M.I., Galanin N.E. // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. V. 56. N 5. C. 788-796. DOI: 10.31857/S0514749220050109.
23. Berezina N.M., Wu Thi Thao, Karimov D.R., Kumeev R.S., Kustov A.V., Bazanov M.I., Berezin D.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. V. 84. N 4. P.737-744. DOI: 10.1134/S1070363214040239.
24. Berezin D. B., Vu Thi Thao, Guseinov S.S., Shukhto O.V., Berezina N.M., Bazanov M.I., Petrova D.V., Semeikin A.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. N 5. P. 688-694. DOI: 10.1134/S0036023617050035.
25. Farley C., Aggarwal A., Singh S., Dolor A., To Ph., Falber A., Crossley M. // *J. Comput. Chem.* 2018. V. 39. N 18. P. 1129-1142. DOI: 10.1002/jcc.24887.
26. Mikus A., Łopuszyńska B. // *Chem. - An Asian J.* 2021. V. 16. N 4. P. 261-276. DOI: 10.1002/asia.202000985.
27. Sun B., Ou Zh., Yang Sh. // *Dalton Trans.* 2014. V. 28. P. 10809-10815. DOI: 10.1039/C4DT01072H.
28. Berezina N.M., Karimov D.R., Bazanov M.I., Berezin D.B. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 6. P. 37-41.
29. Berezina N.M., Vu Thi Thao, Berezin D.B., Bazanov M.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. N 12. P. 1617-1621. DOI: 10.1134/S0036023617120051.
30. Ke X., Kumar R., Sankar M., Kadish K. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 3. P. 1490-1503. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02856.
31. Askarov K.A., Berezin B.D., Bystritskaya E.V. Porphyrins: spectroscopy, electrochemistry, application. M.: Nauka. 1987. 384 p. (in Russian).
32. Barbov A.V., Gostikin V.P., Koifman O.I. Theory and practice of processes of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. M.: Krasand. 2016. 528 p. (in Russian).
33. Ivanova Yu.B., Plotnikova A.O., Semeikin A.S., Lyubimova T.V., Mamardashvili N.Zh. // *Zhurn. Obshch. Khim.* 2017. V. 87. N 8. P. 1331-1341 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363217080187.
34. Mayranovskiy V.G. Electrochemistry of porphyrines. Porphyrines: spectroscopy, electrochemistry, application. M.: Nauka. 1987. P. 127 (in Russian).

Поступила в редакцию 24.03.2023

Принята к опубликованию 12.04.2023

Received 24.03.2023

Accepted 12.04.2023