

ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ И ПРИРОДА КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ КАК ИНСТРУМЕНТЫ НАСТРОЙКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОРФИРИНАТОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА

С.В. Зайцева, С.А. Зданович, В.С. Сухарев, М.В. Зайцев

Светлана Владимировна Зайцева (ORCID 0000-0003-0989-5851)*, Сергей Антонович Зданович (ORCID 0000-0001-6371-0841)

Лаборатория новых материалов на основе макроциклических соединений, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: svz@isc-ras.ru*, saz@isc-ras.ru

Виталий Сергеевич Сухарев (ORCID 0009-0000-5068-8550), Марк Владимирович Зайцев (ORCID 0009-0006-0583-5113)

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: vitsuharev22@gmail.com, mark.vladimirovich.zaitsev@gmail.com

Спектральными и электрохимическими методами исследованы координационные и окислительно-восстановительные свойства замещенных порфиринов железа и марганца. Установлены закономерности аксиальной координации N-оснований и дан анализ устойчивости донорно-акцепторных комплексов. Показано влияние природы заместителей и координационного узла целевых соединений на электрохимическое и химическое генерирование активных интермедиатов и их редокс состояние. Результаты электрохимического исследования свидетельствуют о возможности образования дикатиона на макроциклическом лиганде при относительно низких потенциалах окисления. Показано, что определяющую роль в снижении потенциала и, соответственно, более легком прохождении редокс процесса играет основность макроцикла, обеспеченная гетероароматическими заместителями. При прямом спектральном наблюдении установлено, что в ходе активации пероксида образуются одноэлектронно и двухэлектронно окисленные формы целевых соединений. Установлена высокая реакционная способность дикатиона, который легко окисляет пероксид, восстанавливаясь в катион радикальную форму. Отмечено, что координирующая способность порфиринов железа и марганца определяет возможность и скорость образования высокоокисленных частиц в реакции с пероксидом. Рабочие растворы комплекс/пероксид проанализированы методами УФ-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Реагенты и продукты редокс процесса надежно идентифицированы. Продемонстрирована каталитическая активность порфиринов железа и марганца в реакциях окислительной конверсии органических красителей. В качестве модельных субстратов, с установленными механизмами окисления, выбраны каротин и метиленовый голубой. Установлено влияние редокс состояния интермедиатов, участвующих в окислении субстрата, на время и степень его конверсии. Результаты исследований демонстрируют возможность легкой настройки свойств металлопорфиринов и повышение потенциала их практического использования.

Ключевые слова: порфирин, комплекс, железо, марганец, координация, пероксид, окисление

Для цитирования:

Зайцева С.В., Зданович С.А., Сухарев В.С., Зайцев М.В. Гетероароматические заместители и природа координационного окружения как инструменты настройки реакционной способности порфиринов марганца и железа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 8. С. 33–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.7049.

For citation:

Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Sukharev V.S., Zaitsev M.V. Heteroaromatic substituents and the nature of the coordination environment as tools for tuning the reactivity of manganese and iron porphyrinates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 8. P. 33–45. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.7049.

HETEROAROMATIC SUBSTITUENTS AND THE NATURE OF THE COORDINATION ENVIRONMENT AS TOOLS FOR TUNING THE REACTIVITY OF MANGANESE AND IRON PORPHYRINATES

S.V. Zaitseva, S.A. Zdanovich, V.S. Sukharev, M.V. Zaitsev

Svetlana V. Zaitseva (ORCID 0000-0003-0989-5851)*, Sergey A. Zdanovich (ORCID 0000-0001-6371-0841)
Laboratory of New Materials based on Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: svz@isc-ras.ru*, saz@isc-ras.ru

Vitaly S. Sukharev (ORCID 0009-0000-5068-8550), Mark V. Zaitsev (ORCID 0009-0006-0583-5113)
Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: vitsuharev22@gmail.com, mark.vladimirovich.zaitsev@gmail.com

The coordination and redox properties of periphery-substituted iron and manganese porphyrins were studied using spectral and electrochemical techniques. Patterns of axial coordination of N-bases were found, and the stability of resulted donor-acceptor complexes was analyzed. The nature of the coordination centre and the peripheral substituents of macrocycle of the studied compounds was demonstrated to exert significant influence over the electrochemical and chemical generation of active intermediates and their redox state. The basicity of the macrocycle provided by heteroaromatic substituents, was shown to be of crucial role in decrease in the potential value whereas facilitating the oxidation process. The results of the convenient spectral experiment revealed the formation of one- and two-electron oxidized species of the initial complexes during peroxide activation. By analyzing the spectra it was evident the high reactivity of the dication which easily oxidizes peroxide used, being reduced to the cation radical species. The coordinating ability of iron and manganese porphyrinates was shown to control the generation of the highly oxidized species in the reaction with peroxide. The systems complex-peroxide-solution under study were analyzed using UV, IR spectroscopy, and mass spectrometry allowing the reagents, intermediates and products of the reaction to be identify reliably. Iron and manganese porphyrinates under study turned out to be catalytic active in oxidative conversion reactions of organic dyes. Carotene and methylene blue were considered as model substrates with established oxidation mechanisms. The effect of the redox state of the intermediates involved in substrate oxidation on the time and degree of substrate conversion was determined. The research results demonstrate the accessibility of easily tuning the properties of metalloporphyrins and an increase in their perspective application.

Keywords: porphyrin, complex, iron, manganese, coordination, peroxide, oxidation

ВВЕДЕНИЕ

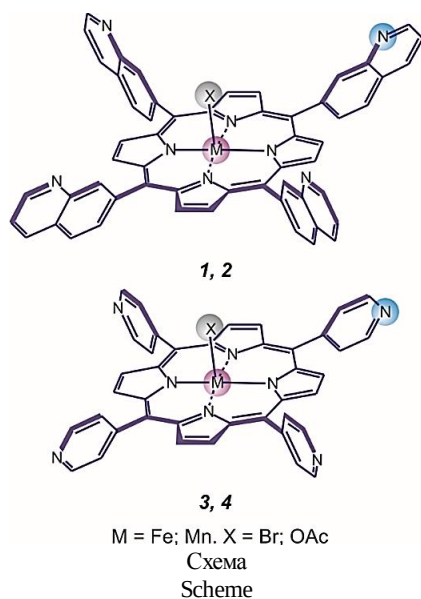
Природа ферментов цитохрома P450, которые катализируют огромное разнообразие химических реакций, инспирировала интерес к созданию функционально гибких молекулярных платформ на основе металлопорфиринов и их аналогов для экологически чистого катализа. Определяющая роль активности таких природных биокатализаторов связана с простетическим-центром, способным генерировать ключевые реакционноспособные интермедиаты – оксо-разновидности высоковалентных форм порфирина железа [1-7]. Моделирование активных сайтов гемподобных ферментов системы окислительного метаболизма и разных стадий их

каталитического цикла с целью получения адресных фармакологических регуляторов и катализаторов, работающих в мягких условиях, является одной из актуальных задач в области современной химии. В рамках стратегического решения этой задачи остается необходимым комплексное изучение соотношения структура-свойство в ряду металлопорфиринов и их аналогов, установление способов настройки их реакционной способности и определения потенциала практического применения. Фундаментальная значимость результатов, полученных в ходе биомиметического конструирования редокс-сайта окислительных ферментов, определяется существенным вкладом в детальное понимание

функций гемовых ферментов, механизмов генерирования реакционноспособных интермедиатов, процессов переноса ими электрона или кислорода. С практической точки зрения, закономерности модельных редокс процессов с участием биомиметиков и сами функционально гибкие молекулярные платформы на основе металлопорфиринов с легко настраиваемыми свойствами могут быть полезны при создании инновационных технологий для медицины и фармакологии, а также эффективных катализаторов, работающих экологически чистым способом.

С учетом имеющихся в литературе данных по влиянию модификации макрогетероциклических соединений на их спектральные, люминесцентные, кислотно-основные, координационные, сенсорные свойства, а также антиоксидантную и каталитическую активность [8-13], мы предлагаем использовать гетероароматические заместители и варьирование природы координационного окружения в качестве инструментов для легкой настройки реакционной способности металлопорфиринов в биологически и экологически значимых модельных процессах с участием пероксидов.

В работе представлены результаты комплексных исследований реакционной способности 5,10,15,20-тетра-(6-хинолил)порфиринов железа бромиды (**1**) и марганца ацетата (**2**), 5,10,15,20-тетра-(4-пиридил)порфиринов железа бромиды (**3**) и марганца ацетата (**4**) (схема). Изучены закономерности аксиальной координации N-оснований, кинетика образования высокоокисленных форм целевых соединений при активации *трет*-бутилгидропероксида и каталитические свойства при окислении модельных субстратов (органических красителей).



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Железные и марганцевые комплексы порфиринов **1-4** синтезировали по известной методике [14] нагреванием в кипящем диметилформамидном растворе порфирина-лиганда с 10-кратным избытком соли металла (бромиды железа(II) и ацетата марганца(II)) с последующим упариванием растворителя и очисткой с использованием колоночной хроматографии.

5,10,15,20-тетра-(6-хинолил)порфиринов железа бромиды (**1**). Выход 85%. ЭСП λ_{max} , нм (lgε): 611 (4,05), 572 (4,46), 511 (4,52), 420 (4,95) (дихлорметан). Для $\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{BrFeN}_8$ рассчитано: C, 70,60; H, 3,39; N, 11,76%. Найдено: C, 70,92; H, 3,51; N, 11,91%. MALDI-TOF: m/z найдено 952,73 $[\text{M}]^+$, рассчитано для $[\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{BrFeN}_8]^+$ – 952,68.

5,10,15,20-тетра-(6-хинолил)порфиринов марганца ацетата (**2**). Выход 85%. ЭСП λ_{max} , нм (lgε): 345 (4,43), 385 (4,53), 413 (4,60), 478 (4,95), 538 (4,20), 636 (4,44) (дихлорметан). Для $\text{C}_{58}\text{H}_{35}\text{MnN}_8\text{O}_2$ рассчитано: C, 74,83; H, 3,79; N, 12,04%. Найдено: C, 75,14; H, 3,93; N, 12,26%. MALDI-TOF: m/z найдено 930,98 $[\text{M}]^+$, рассчитано для $[\text{C}_{58}\text{H}_{35}\text{MnN}_8\text{O}_2]^+$ – 930,91.

5,10,15,20-тетра-(4-пиридил)порфиринов железа бромиды (**3**). Выход 85%. ЭСП λ_{max} , нм (lgε): 609 (4,12), 579 (4,36), 418 (4,96) (дихлорметан). Для $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{BrFeN}_8$ рассчитано: C, 63,85; H, 3,22; N, 14,89%. Найдено: C 64,09; H, 3,36; N, 14,98%. MALDI-TOF: m/z найдено 752,52 $[\text{M}]^+$, рассчитано для $[\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{BrFeN}_8]^+$ – 752,44.

5,10,15,20-тетра-(4-пиридил)порфиринов марганца ацетата (**4**). Выход 85%. ЭСП λ_{max} , нм (lgε): 340 (4,45), 384 (4,55), 411 (4,64), 483 (4,98), 540 (4,18), 635 (4,36) (дихлорметан). Для $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{MnN}_8\text{O}_2$ рассчитано: C, 68,96; H, 3,72; N, 15,327%. Найдено: 69,38; H, 3,42; N, 15,13%. MALDI-TOF: m/z найдено 730,73 $[\text{M}]^+$, рассчитано для $[\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{MnN}_8\text{O}_2]^+$ – 730,67.

УФ-видимые и ИК спектры регистрировали на приборах Varian Cary 50 и ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80 в области 4000-390 cm^{-1} (по 64 сканирования в среднем) с разрешением 2 cm^{-1} при комнатной температуре. Масс-спектры (MALDI TOF) регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией AXIMA Confidence (SHIMADZU BIOTECH).

Электрохимические измерения проводились методом циклической вольтамперометрии (CV) с использованием потенциостата Biologic SP-150 в соответствии с процедурой, описанной в [15]. CV-

отклик регистрировали со скоростью сканирования 0,02 В/с. Данные CV были скорректированы на омические потери с использованием метода прерывания тока. Эксперименты проводились в электрохимической ячейке с печатным электродом, регулируемой температурой ($25 \pm 0,5$ °C) в свежеприготовленных растворах. Печатный электрод Dropsepс DRP-C220AT жестко закрепляли в фторопластовой крышке и погружали в ячейку с тестируемым раствором, где потенциал рабочего электрода достигал устойчивого значения через 10 мин. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовались полированные полоски золота, электрод сравнения – полированная полоска серебра. Активную поверхность рабочего электрода тщательно очищали дистиллированной водой перед каждым измерением. Аргон пропускали через капиллярную трубку в течение 30 мин для дезоксигенирования растворов перед электрохимическими измерениями. Процесс дезоксигенации выполняется с целью предотвращения образования супероксо-анион-радикальной формы $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$.

Перхлорат тетрабутиламмония (ТВАР $\geq 98,0$, ALDRICH) был очищен перекристаллизацией из этанола. Раствор исследуемого соединения ($C = 0,1$ mM) содержит 0,02 М ТВАР в качестве фонового электролита.

Реакцию комплексов **1-4** с N-основаниями в дихлорметане при 298 К изучали методом спектрофотометрического титрования. В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера для трех компонентной равновесной системы, с учетом закона действующих масс (уравнение 1), константа устойчивости K_y была рассчитана с использованием выражения 2 [16, 17]:

$$K_p = [(L)_n MP] / [MP][L]^n \quad (1)$$

$$K_y = \frac{\frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0}}{\frac{A_\infty - A_p}{A_\infty - A_0}} \cdot \frac{1}{c_L^0 - c_{мп}^0 \left(1 - \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0}\right)}, \quad (2)$$

где A_0 , A_∞ и A_p – поглощения растворов исходного соединения, продуктов реакции и их равновесной смеси на рабочей длине волны, c_L^0 – начальная концентрация экстралиганда, $c_{мп}^0$ – начальная концентрация порфиринового комплекса.

Кинетические исследования процессов образования высокоокисленных форм целевых соединений **1-4** при активации *трет*-бутилгидропероксида ($tBuOOH$) и окисления субстрата (β -каротин (Car), метиленовый голубой (MB)) осуществляли в соответствии с методикой [18]. Реакции проводили в дихлорметане при постоянной концентрации ме-

таллопорфирина, избытке субстрата и $tBuOOH$ в режиме термостатирования при 298 К. С учетом изменения оптической плотности раствора на рабочих длинах волн $\lambda = 413-472$ нм (для реакции с пероксидом), 462 и 489 нм (для реакции с каротином), 656 нм (для реакции с MB) по уравнению формально первого порядка (3) были определены эффективные константы скорости $k_{эф}$:

$$k_{эф} = 1/\tau \ln(C_0/C_\tau), \quad (3)$$

где C_0 , C_τ – концентрации металлопорфирина в моменты времени 0 и τ .

Реакции проводили в кварцевой кювете толщиной 1 см с плотно притертой пробкой в закрытом термостатированном кюветном отделении спектрофотометра. Электронные спектры регистрировали с интервалом времени 60-90 с при 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование координирующей способности комплексов железа и марганца с порфириновыми лигандами

Координирующая способность комплексов по отношению к N-основаниям и пероксиду определяет субстратную специфичность биомиметиков. Органические основания выбраны с учетом того, что они входят в состав антибактериальных, противоопухолевых, противоишемических и противоаллергических лекарственных препаратов [19] и легко координируются ионами переходных металлов [11, 20-23]. Наличие аксиального лиганда в составе координационной сферы макроциклических комплексов может существенно влиять на биологическую и каталитическую активность как субстратов, так и молекулярного комплекса в целом.

Важно понимать, что аксиальная координация обеспечивает возможность протекания различных окислительно-восстановительных реакций [10, 20-25]. Аксиальная координация N-оснований (1-метилимидазол (1-MeIm), имидазол (Im), 2-метилимидазол (2-MeIm), бензимидазол (BzIm)) целевыми соединениями **1-4** сопровождается характерным спектральным откликом в ЭСП реакционной смеси, свидетельствующим об изменении координационной сферы исходного соединения, что, в свою очередь, связано с образованием донорно-акцепторного комплекса. Трансформация ЭСП заключается в изменении интенсивности и батохромном смещении основных полос поглощения. (рис. 1).

Отмечено влияние природы порфирина и N-основания на спектральный отклик в ЭСП. В табл. 1 и на рис. 2 представлены значения сдвига В-полосы в зависимости от pK_a основания и при-

роды заместителей в макроцикле целевых соединений. Состав аксиального комплекса определен ограничительно-логарифмическим методом из линейной зависимости индикаторного отношения от концентрации N-основания [17] (рис. 1). Для всех соединений **1-4** состав их аксиальных комплексов 1:1.

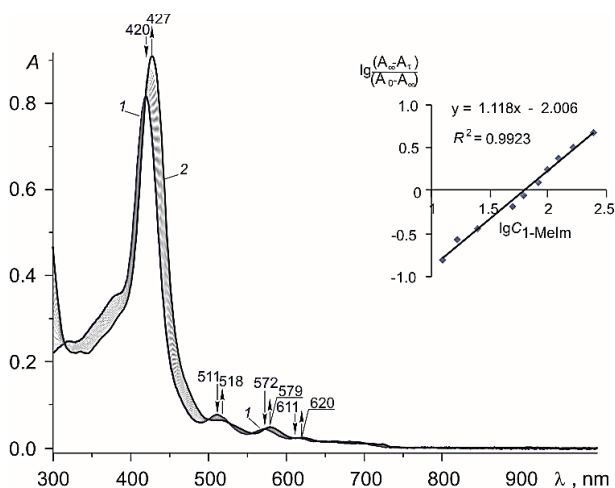


Рис. 1. Изменение ЭСП порфирина железа **1** ($C = 6,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в реакции с 1-метилимидазолом ($C_{1\text{-MeIm}} = 4,03 \cdot 10^{-3} - 8,06 \cdot 10^{-2}$ моль/л); спектральная кривая **1** - исходный комплекс, спектральная кривая **2** - аксиальный комплекс; зависимость индикаторного отношения от концентрации 1-метилимидазола ($\lambda = 429$ нм)

Fig. 1. Change in the EAS of iron porphyrinate **1** ($C = 6.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) in the reaction with 1-methylimidazole ($C_{1\text{-MeIm}} = 4.03 \cdot 10^{-3} - 8.06 \cdot 10^{-2}$ mol/l); spectral curve **1** - initial complex, spectral curve **2** - axial complex; dependence of the indicator ratio on the concentration of 1-methylimidazole ($\lambda = 429$ nm)

На основании полученных характеристик установлены закономерности аксиальной координации:

- линейная корреляция между устойчивостью аксиального комплекса ($\lg K_y$) и основностью субстрата (pK_a); чем выше основность аксиального лиганда, тем устойчивей донорно-акцепторный комплекс (табл. 1, рис. 2);

- линейная корреляция между устойчивостью аксиального комплекса и величиной смещения В-полосы ($\Delta\lambda$) в ЭСП целевых соединений; чем устойчивей донорно-акцепторный комплекс, тем больше величина сдвига $\Delta\lambda$ (табл. 1, рис. 2);

- устойчивость аксиальных комплексов зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей; чем ниже значения $pK_a(R)$ гетероциклических функциональных групп, тем выше $\lg K_y$ аксиального комплекса (табл. 1);

- устойчивость донорно-акцепторных комплексов зависит от природы катиона металла и ацидолиганда (табл. 1).

Отмечено, что координирующая способность порфиринов марганца выше, чем у железосодержащих аналогов; аксиальные комплексы марганца характеризуются большей устойчивостью (табл. 1, рис. 2).

Сравнительный анализ координирующей способности порфиринов железа и марганца (соединения **1-4**) показал, что в зависимости от природы заместителей в макроцикле и координационного окружения, устойчивость аксиальных комплексов растет в ряду: **3** < **4** < **1** < **2** (табл. 1, рис. 2). Таким образом, варьируя основность макроцикла за счет его функционализации и природу катиона металла, можно настраивать координирующую способность соединения в зависимости от практического назначения.

Таблица 1

Значения устойчивости аксиальных комплексов ($\lg K_y^{298}$), показатели основности гетероароматических заместителей (R) и N-оснований (pK_a), величина сдвига В-полосы ($\Delta\lambda$)

Table 1. Stability values of axial complexes ($\lg K_s^{298}$), basicity indices of heteroaromatic substituents and N-bases (pK_a), B-band shift value ($\Delta\lambda$)

N-основание	pK_a	Соединение							
		1 $pK_a(R) = 4,93$		2 $pK_a(R) = 4,93$		3 $pK_a(R) = 5,29$		4 $pK_a(R) = 5,29$	
		$\Delta\lambda$	$\lg K_y^{298}$	$\Delta\lambda$	$\lg K_y^{298}$	$\Delta\lambda$	$\lg K_y^{298}$	$\Delta\lambda$	$\lg K_y^{298}$
1-MeIm	7,33	7	1,80	8	2,27	6	1,23	6	1,65
Im	6,95	6	1,53	7	1,90	4	1,07	5	1,42
2-MeIm	5,89	4	1,30	6	1,52	2	0,85	3	1,20
BzIm	5,18	2	1,22	3	1,30	1	0,74	1	1,03

Изучение окислительно-восстановительных свойств целевых соединений

Электрохимические исследования

Циклические вольтамперограммы для всех соединений демонстрируют три пика обратимого окисления при потенциале $E_{ox}^{1/2}$ от 0,42 до 1,16 В.

Значения первого и второго потенциалов окисления для соединений **1-4** позволяют говорить о легком и более быстром прохождении процесса (табл. 2). Первое окисление, с характерными потенциалами, идет по макроциклу с образованием π -катион ради-

кала, второе окисление может быть отнесено к снятию электрона как с макроцикла, так и с катиона металла. Однако следует заметить, что потенциалы окисления Mn^{+3} в Mn^{+4} и Fe^{+3} в Fe^{+4} , в зависимости от окружения могут варьироваться от 0,68 до 0,9 В и выше для марганца [26]. Поэтому велика вероятность двух одноэлектронных окислений макроцик-

лического лиганда с образованием дикатиона. Величина потенциалов окисления зависит от природы функциональных заместителей (R). Чем выше pK_a заместителя R, тем ниже $E_{ox}^{1/2}$. Значения первого и второго потенциалов окисления уменьшаются в ряду комплексов: $1 > 2 > 3 > 4$ (табл. 2).

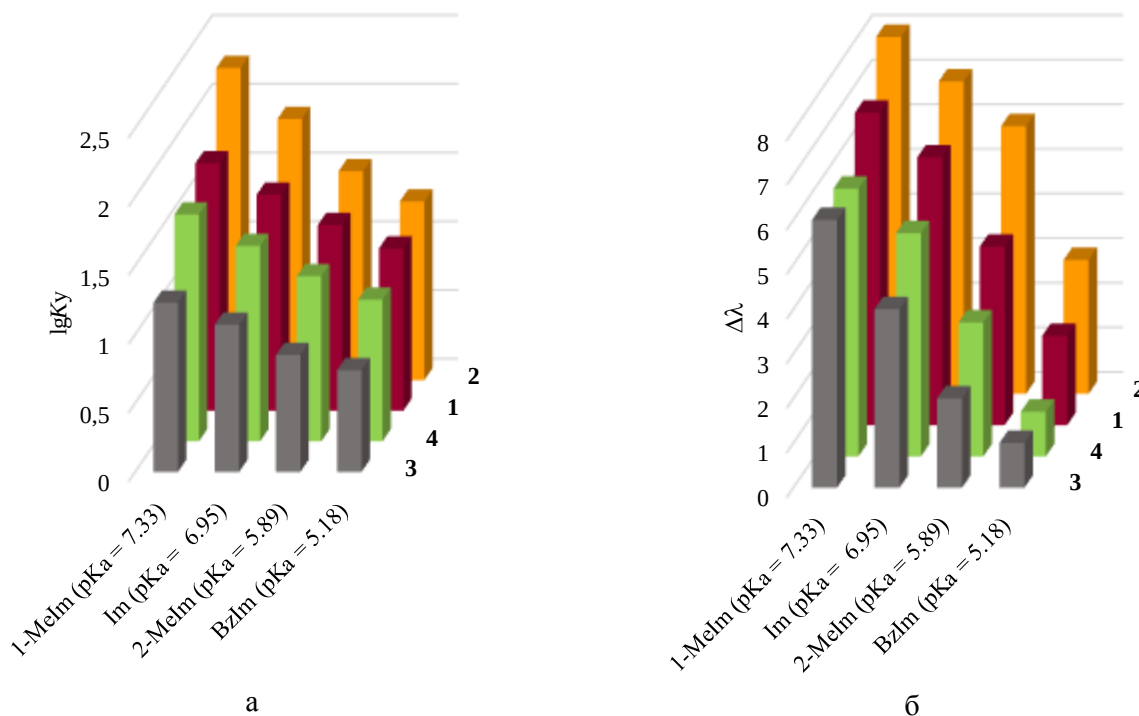


Рис. 2. Зависимость значений устойчивости (lgK_y) и величины сдвига В-полосы ($\Delta\lambda$) аксиальных комплексов от природы заместителей и N-оснований (pK_a)

Fig. 2. Dependence of the stability values (lgK_s) and the magnitude of the B-band shift ($\Delta\lambda$) of axial complexes on the nature of substituents and N-bases (pK_a)

Таблица 2
Потенциалы окисления порфиринов железа и марганца (1-4)
Table 2. Oxidation potentials of iron and manganese porphyrinates (1-4)

Соединение	Растворитель	$E_{1/2}, V$		
		0/+	+2/+	2+/3+
1	CH ₂ Cl ₂	0,54	0,76	1,2
2	CH ₂ Cl ₂	0,48	0,72	1,16
3	CH ₂ Cl ₂	0,46	0,7	1,08
4	CH ₂ Cl ₂	0,42	0,65	1,13
TPPFeCl [27]	CH ₂ Cl ₂	1,14	1,40	
T(p-Et ₂ N)PPFeCl [27]	CH ₂ Cl ₂	0,61	0,78	1,16
TPPMnCl [28]	CH ₂ Cl ₂	1,14		
TPPMn(TCA) [28]	CH ₂ Cl ₂	1,34	1,58	
T(p-CH ₃)PPMnCl [29]	CH ₂ Cl ₂	1,08	1,42	

Исследования электрохимическим методом показали прямую зависимость величины первого и второго потенциалов окисления от основности функциональных заместителей (табл. 2).

Спектральные исследования химического генерирования высокоокисленных форм целевых соединений при активации *трет*-бутилгидропероксида

Порфирилаты железа и марганца активируют пероксиды с образованием высокоокисленных форм, характеризующихся высокой реакционной способностью [30-34]. Чтобы определить влияние природы гетероароматических заместителей и координационного окружения на редокс свойства целевых соединений **1-4**, было проведено кинетическое исследование реакции этих комплексов с *трет*-бутилгидропероксидом ($C_{tBuOOH} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в дихлорметане при 298 К. В ходе реакции наблюдается генерирование высокоокисленных интермедиатов.

В ЭСП реакционной смеси **1**/ $tBuOOH$ ($C_{tBuOOH} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) наблюдаются маркерная полоса в ближней ИК-области при $\lambda = 891$ нм и полоса при $\lambda = 659$ нм, характерные для дикатиона **1**²⁺

и π -катион радикала $1^{+\bullet}$ соответственно. Имеет место образование смеси интермедиатов (рис. 3). Наличие электронодонорных заместителей в макроцикле делают его более основным, что с одной стороны, может способствовать образованию менее устойчивых аксиальных комплексов с молекулой пероксида, с другой стороны непрочное связывание металлопорфирина с окислителем повышает скорость активации последнего и облегчает перенос электрона на активированный пероксид. Все это приводит к быстрому образованию катион радикала с возможностью координации еще одной молекулы пероксида и последующему одноэлектронному окислению. Следует заметить, что выдерживание рабочего раствора $1/\text{BuOOH}$ во времени приводит к снижению интенсивности полосы при $\lambda = 891$ нм и смещению полосы при $\lambda = 659$ нм на 18 нм в ЭСП (рис. 3). Наблюдаемая трансформация спектра поглощения характеризует высокую активность дикатиона, ко-

торый окисляет пероксид и восстанавливается в π -катион радикал.

Реакция соединения **2** с пероксидом, в аналогичных условиях, сопровождается образованием только катион радикальной формы $2^{+\bullet}$, с маркерной полосой при $\lambda = 707$ нм (табл. 3). Это может быть связано с тем, что двухэлектронное окисление двумя молекулами *трет*-бутилгидропероксида невозможно из-за координационного окружения катиона марганца. В исходном комплексе **2** ацидолигандом является ацетат, который является слабым акцептором, его замещение, в предлагаемых условиях, затруднено из-за недостаточного избытка концентрации пероксида и стерических факторов самого ацидолиганда. Описанная выше ситуация наблюдается в реакциях активации пероксида с участием соединений **3** и **4** (рис. 3). Образование дикатионов для порфиринов железа(III) и марганца(III) наблюдалось при электрохимическом окислении [26].

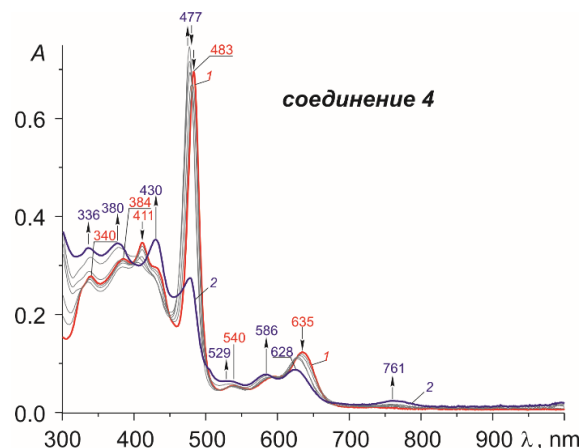
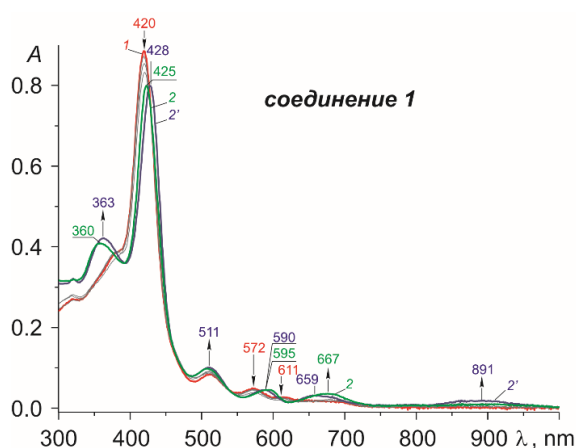


Рис. 3. Изменение ЭСП комплексов **1** и **4** ($C = 6,8 \cdot 10^{-6}$ - $5,84 \cdot 10^{-6}$ моль/л) при активации *трет*-бутилгидропероксида ($C_{\text{tBuOOH}} = 2,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л): спектральная кривая **1** – исходный комплекс, спектральная кривая **2'** – смесь катион радикал $1^{+\bullet}$ и дикатион 1^{2+} ; спектральная кривая **2** – π -катион радикал

Fig. 3. Change in the EAS of complexes **1** and **4** ($C = 6,8 \cdot 10^{-6}$ - $5,84 \cdot 10^{-6}$ mol/l) upon activation of *tert*-butyl hydroperoxide ($C_{\text{tBuOOH}} = 2,75 \cdot 10^{-3}$ mol/l): spectral curve **1** – initial complex, spectral curve **2'** – mixture of cation radical $1^{+\bullet}$ and dication 1^{2+} ; spectral curve **2** – π -cation radical

Сравнение электрохимических и спектральных характеристик целевых соединений в редокс процессах показывает, что низкие потенциалы первого и второго окислений для соединений **1-4** определяют двухэлектронное окисление макроцикла, что хорошо согласуется с химическим генерированием активных форм для комплексов **1** и **3**. Известно, что в химической реакции возможность окисления металлопорфирина определяется его координирующей способностью по отношению к пероксиду. Электрохимическое окисление не связано с акси-

альной координацией. Отсутствие согласованности для **2** и **4** вызвано тем, что данные соединения координируют одну молекулу *трет*-бутилгидропероксида. Ее активация сопровождается одноэлектронным окислением макроцикла.

Интермедиаты, полученные в ходе реакции целевых соединений с *трет*-бутилгидропероксидом, идентифицированы с помощью методов УФ-видимой и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Маркерные полосы радикальных форм приведены в табл. 3.

Некоторые характеристики радикальных форм соединений 1-4
 Table 3. Some characteristics of radical forms of compounds 1-4

Соединение/ ^t BuOOH	Маркерная $\lambda_{\max}$, нм в УФ-вид. спектре	Маркерная полоса в ИК-спектр, см ⁻¹	$[M]^+$ m/z
1	891, 659	$\nu(M=O)$ при 789 и 834, $\nu(M-O)$ при 551, (C $\square$ -C $\square$, C α -C β и C α -N) радикальных форм при 1278 и 1293	[1-Br+O] ⁺ - 889,06, [1-Br+O+OH] ⁺ - 906,08
2	707	$\nu(M-O)$ при 554, (C $\square$ -C $\square$, C α -C β и C α -N) катион-радикала при 1289	[2 +OH] ⁺ - 947,50
3	878, 662	$\nu(M=O)$ при 780 и 827, $\nu(M-O)$ при 546, (C $\square$ -C $\square$, C α -C β и C α -N) радикальных форм при 1284 и 1295	[3-Br+O] ⁺ - 689,75, [3-Br+O+OH] ⁺ - 705,85
4	761	$\nu(M=O)$ при 837, (C $\square$ -C $\square$, C α -C β и C α -N) катион-радикала при 1298	[4-OAc+O] ⁺ - 687,98

В качестве примера рассмотрим ИК- и масс-спектры реакционной смеси 1/^tBuOOH. Идентификацию катион радикальных форм порфиринов и фталоцианинов успешно проводят с помощью ИК-спектроскопии. Известно, что маркерные полосы для таких соединений находятся в области 1270-1600 см⁻¹ и характеризуют частоты валентных колебаний связей C-S и C-N в пиррольном фрагменте окисленного макроцикла [10, 35-38]. В ИК спектре 1/^tBuOOH ($C_{tBuOOH} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л) наблюдаются маркерные полосы при 1278 и 1293 см⁻¹, отнесенные к частотам валентных колебаний связей C-S и

C-N в пиррольном фрагменте радикальных форм, а также полосы колебаний $\nu(M=O)$ при 789 и 834 см⁻¹ и $\nu(M-O)$ при 551 см⁻¹ (рис. 4). Такая спектральная картина характеризует наличие в смеси двух интермедиатов: катион радикала и дикатиона. В масс-спектре 1/^tBuOOH наблюдаются пики с $m/z = 889,06$ и $906,08$, относящиеся к [1+O]⁺ и [1+O+OH]⁺ соответственно. Точная молекулярная масса и картина распределения изотопов [1+O]⁺ идентичны теоретически предсказанным (рис. 4). Контроль за образованием интермедиатов проводили по изменению ЭСП реакционной смеси.

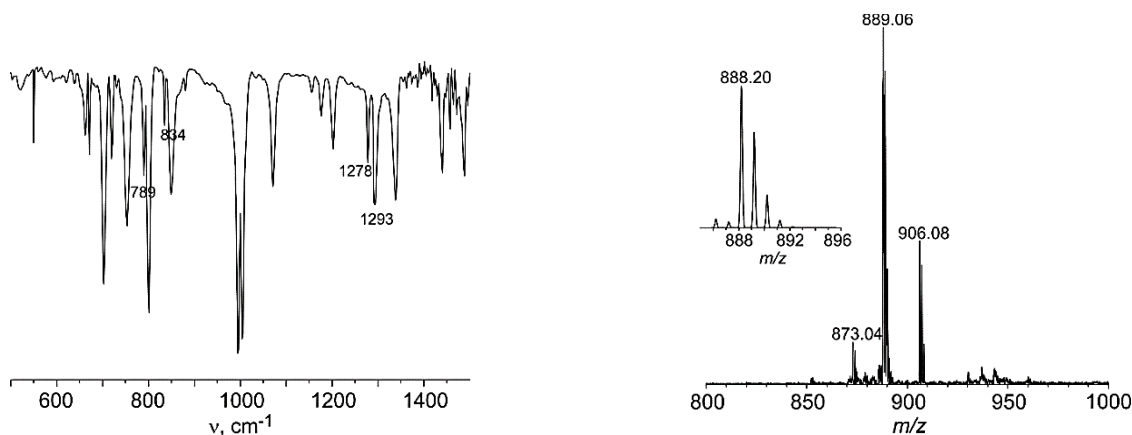


Рис. 4. ИК спектры (KBr) и масс-спектры (CH₂Cl₂) системы 1/^tBuOOH ($C_{tBuOOH} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л)
 Fig. 4. IR spectra (KBr) and mass spectra (CH₂Cl₂) of the 1/^tBuOOH system ($C_{tBuOOH} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

Для редокс процессов с участием комплексов 1-4, проведенных в одинаковых условиях (растворитель – дихлорметан, $C_{tBuOOH} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 298$ К), получены эффективные константы скорости ($k_{эф.}$). Анализ показывает, что скорость генерирования высокоокисленных форм целевыми соединениями зависит от природы катиона металла и функционального заместителя. Большое значение

имеет координирующая способность соединения и устойчивость аксиального алкилгидропероксо-комплекса. Скорость активации пероксида увеличивается в ряду соединений: 4 ($k_{эф.} = 7,42 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹) < 3 ($k_{эф.} = 1,05 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹) < 2 ($k_{эф.} = 3,6 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹) < 1 ($k_{эф.} = 6,17 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹). При активации пероксида соединениями 1-4 возможность образования π -ка-

тион радикала или дикатиона определяется избытком электронной плотности на макроцикле, создаваемый функциональными группами, и природой координационного узла.

Реакционную способность высокоокисленных форм соединений **1-4** исследовали в реакциях окисления β -каротина ($C = 3,69 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и MB ($C = 7,26 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в дихлорметане при 298 К. Образование интермедиатов контролировали по ЭСП (реакции проводили в одинаковых условиях: $C_{tBuOOH} = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 298$ К). К зафиксированной спектрально активной форме добавляли каротин и наблюдали падение интенсивности его полос поглощения во времени (рис. 5). Для сравнения

окислительной способности активных форм мы использовали время наблюдаемых изменений на полосах поглощения каротина ($\lambda = 462, 489$ нм). В связи с тем, что спектрально наблюдается середина или конец реакции окисления, сравнение значений эффективных констант с участием разных форм будет некорректно. Для соединения **1** приведены линейные зависимости изменения концентрации каротина от времени и эффективная константа конца процесса. Время конверсии субстрата зависит от редокс состояния интермедиата. Установлено, что в присутствии дикатиона окислительная конверсия каротина идет быстрее (1^{+} ($\tau_{конв} = 35$ мин), 2^{+} ($\tau_{конв} = 20$ мин), 3^{+} ($\tau_{конв} = 50$ мин), 4^{+} ($\tau_{конв} = 42$ мин), 1^{2+} ($\tau_{конв} = 15$ мин), 3^{2+} ($\tau_{конв} = 25$ мин)).

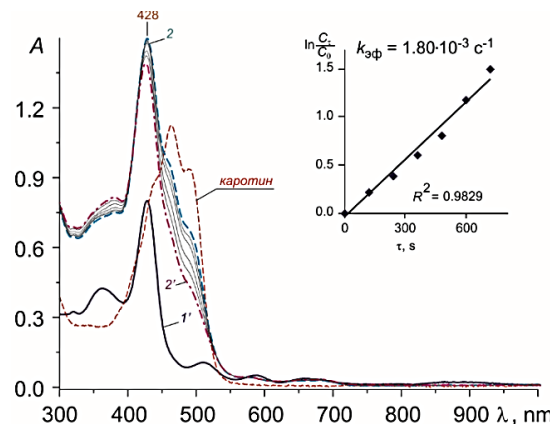
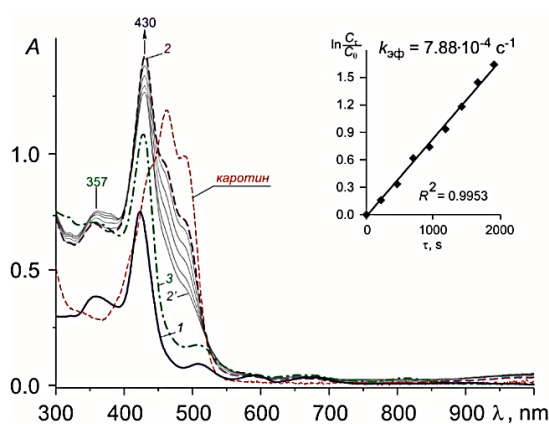


Рис. 5. Изменение ЭСП каротина в системе **1**- t -BuOOH: спектральная кривая **1** - π -катион радикальной формы 1^{+} , спектральная кривая **1'** - смесь π -катион радикальной формы 1^{+} и дикатиона 1^{2+} , спектральная кривая **2** - реакционная смесь **1**- t -BuOOH - каротин время реакции 0 мин, спектральная кривая **2'** - реакционная смесь **1**- t -BuOOH - каротин время реакции 35 мин (в присутствии 1^{+}) и 15 мин (в присутствии 1^{2+}); линейные зависимости изменения концентрации каротина от времени со значением эффективной константы скорости

Fig. 5. ESP of carotene in the **1**- t -BuOOH system: spectral curve of **1** - π -cation radical form 1^{+} , spectral curve of **1'** - mixture of π -cation radical form 1^{+} and dication 1^{2+} , spectral curve **2** - reaction mixture **1**- t -BuOOH - carotene reaction time 0 min, spectral curve **2'** - reaction mixture **1**- t -BuOOH - carotene reaction time 35 min (in the presence of 1^{+}) and 15 min (in the presence of 1^{2+}); linear dependences of changes in carotene concentration on time with the value of the effective rate constant

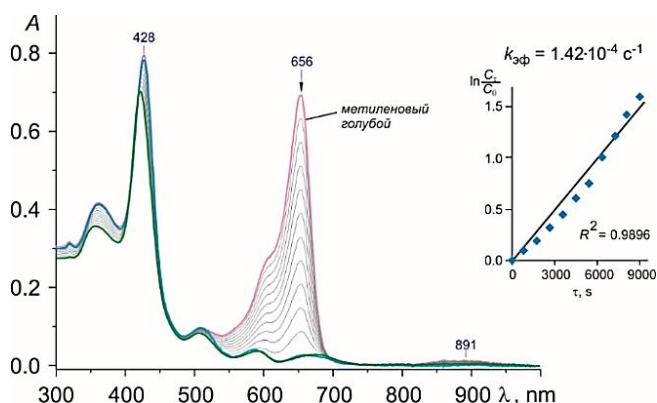


Рис. 6. Изменение ЭСП метиленового голубого в системе **1**-ROOH ($\tau_{конв} = 162$ мин); линейная зависимость изменения концентрации каротина от времени со значением эффективной константы скорости

Fig. 6. Change in the ESP of methylene blue in the **1**-ROOH sys-

tem ($\tau_{conversions} = 162$ min); linear dependence of changes in carotene concentration on time with the value of the effective rate constant

Окислительная конверсия MB (70%-85%) наблюдалась в присутствии соединений **1-4**. К активным формам добавляли MB и наблюдали падение интенсивности полосы поглощения красителя при $\lambda = 656$ во времени (4-6 ч) (рис. 6). Смесь активных форм (дикатион и π -катион радикал) окисляет краситель за 3-4 ч, а катион радикал - за 6 ч. Вероятно, более реакционноспособный дикатион в смеси позволяет увеличить скорость конверсии субстрата. Однако дикатион во времени восстанавливается в катион радикал, и дальнейшее окисление идет в присутствии последнего.

Следует отметить низкую деградацию ком-

плексов в реакциях окислительной конверсии субстратов. Считается, что богатые электронами макроциклы сильнее подвержены деструкции в реакциях с окислителями, чем лиганды с низкой электронной плотностью. Однако мы представили ряд устойчивых к деструкции металлопорфиринов с основными макроциклами, которая связана с природой функциональных заместителей. Дегградация комплексов составляет 1-2% при окислении каротина, 5-7% и 15-17% при окислении метиленового голубого для соединений **1-2** и **3-4**, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных спектральных и кинетических характеристик позволяет говорить о том, что в качестве эффективного инструментов настройки редокс свойств и каталитической активности можно использовать функциональность заместителей, варьирование типа координационного узла металлопорфирина. Результаты исследований могут пополнить фундаментальные знания о химическом генерировании высокоокисленных форм порфиринов железа и марганца в реакции с пероксидом. Такие реакции рассматриваются как модельные для стадии “перексошунта” каталитического цикла цитохрома P450. Биомиметические исследования с прямым спектральным наблюдением образования различных типов интермедиатов, детализация химических принципов их образования и оценка реакционной способности этих форм позволяют про-

гнозировать возможность использования целевых соединений в качестве молекулярной платформы для катализаторов, работающих экологически чистым способом. Представленные способы настройки координационных и окислительно-восстановительных свойств расширяют диапазон функционально гибких соединений и определяют стратегию создания управляемых и селективных каталитических систем с большим потенциалом практического использования.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа выполнена при поддержке госконтракта «Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения – взаимосвязь физико-химических и прикладных свойств» (№ 122040500043-7) и содействии Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

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

This work was supported by the government contracts “Tetrapyrrole macroheterocyclic compounds - the relationship between physicochemical and applied properties” (№ 122040500043-7). This work was carried out with the help of the centers of the scientific equipment collective use “The Upper Volga region center of physicochemical research”.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Tian W., Wei G., Duan B., Peng H., Liu H., Zheng M., Lin Z., Deng Z., Zhang Z., Qu, X. Unveiling cytochrome P450 enzymes that catalyze steroid side-chain cleavage in bacteria. *Nat. Commun.* 2026. V. 17. N 1. P. 581. DOI: 10.1038/s41467-025-67278-3.
2. Petriti V., Nolan K., Xu W., Petriti, V., Nolan, K., Xu, W., Tsai, S., Wang, X., Xie, W.J., Zheng, G., Wang, Y. and Ding Y. Bacterial Cytochrome P450 for Oxidative Halogenated Biaryl Coupling. *ACS Catal.* 2026. V. 16. N 3. P. 2615-2627. DOI: 10.1021/acscatal.5c08060.
3. Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry. Ed. by P.R. Ortiz de Montellano. New York: Kluwer Academic/Plenum Publ. 2005. 690 p. DOI: 10.1007/b139087.
4. Qasim Abdulhussein A., Balogh-Weiser D., Volk B., Balogh G.T. Review on the Application of Metalloporphyrin Catalysts as Cytochrome P450 Enzyme Mimics in Biomimetic Modeling. *Drug Metabol. Rev.* 2026. P. 1–21. DOI: 10.1080/03602532.2026.2625088.
5. Omura K., Aiba Y., Suzuki K., Ariyasu S., Sugimoto H., Shoji O. A P450 harboring manganese protoporphyrin IX generates a manganese analogue of compound I by activating dioxygen. *ACS Catal.* 2022. V. 12. N 18. P. 11108-11117. DOI: 10.1021/acscatal.2c01345.

REFERENCES

1. Tian W., Wei G., Duan B., Peng H., Liu H., Zheng M., Lin Z., Deng Z., Zhang Z., Qu, X. Unveiling cytochrome P450 enzymes that catalyze steroid side-chain cleavage in bacteria. *Nat. Commun.* 2026. V. 17. N 1. P. 581. DOI: 10.1038/s41467-025-67278-3.
2. Petriti V., Nolan K., Xu W., Petriti, V., Nolan, K., Xu, W., Tsai, S., Wang, X., Xie, W.J., Zheng, G., Wang, Y. and Ding Y. Bacterial Cytochrome P450 for Oxidative Halogenated Biaryl Coupling. *ACS Catal.* 2026. V. 16. N 3. P. 2615-2627. DOI: 10.1021/acscatal.5c08060.
3. Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry. Ed. by P.R. Ortiz de Montellano. New York: Kluwer Academic/Plenum Publ. 2005. 690 p. DOI: 10.1007/b139087.
4. Qasim Abdulhussein A., Balogh-Weiser D., Volk B., Balogh G.T. Review on the Application of Metalloporphyrin Catalysts as Cytochrome P450 Enzyme Mimics in Biomimetic Modeling. *Drug Metabol. Rev.* 2026. P. 1–21. DOI: 10.1080/03602532.2026.2625088.
5. Omura K., Aiba Y., Suzuki K., Ariyasu S., Sugimoto H., Shoji O. A P450 harboring manganese protoporphyrin IX generates a manganese analogue of compound I by activating dioxygen. *ACS Catal.* 2022. V. 12. N 18. P. 11108-11117. DOI: 10.1021/acscatal.2c01345.

6. **Han Y., Li Z.-T., Tian J.** Integrated Porphyrin-Based Photosynthetic Systems Inspired by Purple Bacteria: From Light Harvesting to Artificial Photosynthesis. *Artif. Photosynth.* 2025. V. 1. N 6. P. 293-318. DOI: 10.1021/aps.5c00006.
7. **Bhunia S., Ghatak A., Dey A.** Second sphere effects on oxygen reduction and peroxide activation by mononuclear iron porphyrins and related systems. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. N 14. P. 12370-12426. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c01021.
8. **Лихонина А.Е., Березин М.Б., Крест'янинов М.А., Березин Д.Б.** Н-связанные молекулярные комплексы фенилзамещенных порфириноидов с электронодонорами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 29-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6464.
9. **Клетиков С.С., Тесакова М.В., Кулагин В.Р., Парфенюк В.И.** Оценка антиоксидантных свойств 5, 10, 15, 20-тетракис (4-гидрокси-фенил) порфина на основе электрохимических и биологических исследований. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 57-63. DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5869.
10. **Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Yu., Kiselev A.N., Syrбу S.A.** Generation and reactivity of phosphoryl-substituted cobalt (III) isoporphyrins: Their relevance as oxidizing agents. *Polyhedron.* 2025. V. 279. P. 117643. DOI: 10.1016/j.poly.2025.117643.
11. **Зайцева С.В., Зданович С.А., Тюляева Е.Ю., Киселев А.Н., Сырбу С.А.** Электронные и стерические эффекты периферических заместителей, влияющие на координационные и окислительно-восстановительные свойства порфиринатов кобальта(III). *Макрогетероциклы.* 2024. Т. 17. Вып. 4. С. 346-354. DOI: 10.6060/mhc245886z.
12. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Коифман О.И.** Бифункционально-замещенные фталоцианины. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 6-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859.
13. **Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Новиков И.В., Печникова Н.Л., Шилов И.В., Любимцев А.В., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Синтез, свойства и применение супрамолекулярных жидкокристаллических материалов и акриламидных порфиринполимеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 31-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6832j.
14. **Ostfeld D., Tsutsui M.** Novel metalloporphyrins. Syntheses and implications. *Acc. Chem. Res.* 1974. V. 7. N 2. P. 52-58. DOI: 10.1021/ar50074a004.
15. **Dmitrieva O.A., Chizhova N.V., Tesakova M.V., Parfenyuk V.I., Mamardashvili N.Z.** Meso-nitro substitution as a means of Mn-octaethylporphyrin redox state controlling. *J. Organometal. Chem.* 2021. V. 940. P. 121790. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121790.
16. **Булатов М.И., Калинин И.П.** Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1968. 183 с.
17. **Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Y., Grishina E.S., Koifman O.I.** Reduction of (chloro)-μ-nitrido-bis [(tetra-tert-butyl-phthalocyaninato) iron (IV)] with organic N-bases. *J. Porph. Phthalocyan.* 2016. V. 20. N 5. P. 639-646. DOI: 10.1142/S1088424616500474.
18. **Экспериментальные методы химической кинетики.** Под ред. Н.М. Эмануэля, Г.Б. Сергеева. М.: Высш. шк. 1980. 375 с.
19. **Khatami M.H., Bromberek M., Saika-Voivod I., Booth V.** Molecular dynamics simulations of histidine-containing cod antimicrobial peptide paralogs in self-assembled bilayers. *Biochim. Biophys. Acta (BBA) – Biomembranes.* 2014. V. 1838. N 11. P. 2778-2787. DOI: 10.1016/j.bbamem.2014.07.013.
6. **Han Y., Li Z.-T., Tian J.** Integrated Porphyrin-Based Photosynthetic Systems Inspired by Purple Bacteria: From Light Harvesting to Artificial Photosynthesis. *Artif. Photosynth.* 2025. V. 1. N 6. P. 293-318. DOI: 10.1021/aps.5c00006.
7. **Bhunia S., Ghatak A., Dey A.** Second sphere effects on oxygen reduction and peroxide activation by mononuclear iron porphyrins and related systems. *Chem. Rev.* 2022. V. 122. N 14. P. 12370-12426. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c01021.
8. **Likhonina A.E., Berezin M.B., Krest'yaninov M.A., Berezin D.B.** H-bounded molecular complexes of phenyl-substituted porphyrinoids with electron donors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 10. P. 29-39 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6464.
9. **Kletikov S.S., Tesakova M.V., Kulagin V.R., Parfenyuk V.I.** Estimation of antioxidant properties of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrine based on electrochemical and biological researches. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 3. P. 57-63 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5869.
10. **Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Yu., Kiselev A.N., Syrбу S.A.** Generation and reactivity of phosphoryl-substituted cobalt (III) isoporphyrins: Their relevance as oxidizing agents. *Polyhedron.* 2025. V. 279. P. 117643. DOI: 10.1016/j.poly.2025.117643.
11. **Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Yu., Kiselev A.N., Syrбу S.A.** Electronic and Steric Effects of Peripheral Substituents Impacting the Coordination and Redox Properties of Cobalt (III) Porphyrinates. *Macroheterocycles.* 2024. V. 17. N 4. P. 346-354. DOI: 10.6060/mhc245886z.
12. **Znoyko S.A., Maizlish V.E., Koifman O.I.** Bifunctional-substituted phthalocyanines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 1. P. 6-35 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859.
13. **Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pechnikova N.L., Shilov I.V., Lyubimtsev A.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis, properties, and applications of supramolecular liquid crystal materials and acrylamide porphyrin polymers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 7. P. 31-51 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6832j.
14. **Ostfeld D., Tsutsui M.** Novel metalloporphyrins. Syntheses and implications. *Acc. Chem. Res.* 1974. V. 7. N 2. P. 52-58. DOI: 10.1021/ar50074a004.
15. **Dmitrieva O.A., Chizhova N.V., Tesakova M.V., Parfenyuk V.I., Mamardashvili N.Z.** Meso-nitro substitution as a means of Mn-octaethylporphyrin redox state controlling. *J. Organometal. Chem.* 2021. V. 940. P. 121790. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121790.
16. **Bulatov M.I., Kalinkin I.P.** Practical Guide on Photocolorimetric and Spectrophotometric Methods. L.: Khimiya. 1968. 432 p. (in Russian).
17. **Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Y., Grishina E.S., Koifman O.I.** Reduction of (chloro)-μ-nitrido-bis [(tetra-tert-butyl-phthalocyaninato) iron (IV)] with organic N-bases. *J. Porph. Phthalocyan.* 2016. V. 20. N 5. P. 639-646. DOI: 10.1142/S1088424616500474.
18. **Experimental methods of chemical kinetics.** Ed. by N.M. Emanuel, G.B. Sergeev. M.: Vyssh. shk. 1980. 375 p. (in Russian).
19. **Khatami M.H., Bromberek M., Saika-Voivod I., Booth V.** Molecular dynamics simulations of histidine-containing cod antimicrobial peptide paralogs in self-assembled bilayers. *Biochim. Biophys. Acta (BBA) – Biomembranes.* 2014. V. 1838. N 11. P. 2778-2787. DOI: 10.1016/j.bbamem.2014.07.013.

- antimicrobial peptide paralogs in self-assembled bilayers. *Biochim. Biophys. Acta (BBA) – Biomembranes*. 2014. V. 1838. N 11. P. 2778–2787. DOI: 10.1016/j.bbame.2014.07.013.
20. **Вашурин А.С., Бобров А.В., Ботнар А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Тарасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В.** Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 76–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j.
 21. **Зайцева С.В., Зданович С.А., Кудрик Е.В., Койфман О.И.** Координационные свойства μ -карбидодимерных 2,3,7,8,12,13,17,18-октапропилтетраазапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина железа (IV) в реакции с азотсодержащими основаниями. *Журн. неорг. химии*. 2017. Т. 62. № 9. С. 1265–1273. DOI: 10.7868/S0044457X17090197.
 22. **Di R., Liu P., Li J., Yang Y.** Mechanism insights into allylic hydroxylation versus epoxidation of propene catalyzed by model catalyst iron phthalocyanine in the presence of hydrogen peroxide. *Phys. Chem. A*. 2024. V. 128. N 35. P. 7417–7428. DOI: 10.1021/acs.jpca.4c04888.
 23. **Nishikawa K., Honda Y., Fujii H.** Spectroscopic evidence for acid-catalyzed disproportionation reaction of oxoiron (IV) porphyrin to oxoiron (IV) porphyrin π -cation radical and iron (III) porphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. N 11. P. 4980–4984. DOI: 10.1021/jacs.9b13503.
 24. **Christendat D., David M.-A., Morin S., Lever A.B.P., Kadish K.M., Shao J.** Synthesis and characterization of highly soluble hexadecachloro- and hexadecafluorophthalocyanine ruthenium (II) complexes. *J. Porphyr. Phthalocyan.* 2005. V. 9. N 9. P. 626–636. DOI: 10.1142/S1088424605000733.
 25. **Fu W., Wang S., Zhang Y., Xu M., Sun D., Nam W., Wang Y., Guo M.** Synthesis, Characterization and Reactivity Studies of Cobalt (III) Porphyrin-Iodosylarene Adduct and Cobalt (III) Porphyrin π -Cation Radical Species. *ChemCatChem*. 2024. V. 16. N 16. P. e202400317. DOI: 10.1002/cctc.202400317.
 26. **Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R.** Handbook of Porphyrin Science. With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. World Scientific. 2010. V. 1. 600 p. DOI: 10.1142/7376-vol1.
 27. **Kadish K.M., Boisselier-Cocolios B., Simonet B., Chang D., Ledon H., Cocolios P.** Electrochemistry and spectroelectrochemistry of easily reducible and easily oxidizable iron porphyrins. Reactions of monomeric and dimeric pyrrole-substituted tetracyano and phenyl-substituted diethylamino complexes of iron tetraphenylporphyrins. *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. N 14. P. 2148–2156. DOI: 10.1021/ic00208a009.
 28. **Harhouri W., Dhifaoui S., Denden Z., Roisnel T., Blanchard F., Nasri H.** Synthesis, spectroscopic characterizations, cyclic voltammetry investigation and molecular structure of the high-spin manganese (III) trichloroacetato meso-tetraphenylporphyrin and meso-tetra-(para-bromophenyl) porphyrin complexes. *Polyhedron*. 2017. V. 130. P. 127–135. DOI: 10.1016/j.poly.2017.04.008.
 29. **Yang S., Sun B., Ou Z., Meng D., Lu G., Fang Y., Kadish K.M.** β -Nitro-substituted free-base, iron (III) and manganese (III) tetraarylporphyrins: synthesis, electrochemistry and effect of the NO_2 substituent on spectra and redox potentials in non-aqueous media. *J. Porph. Phthalocyan.* 2013. V. 17. N 8–9. P. 857–869. DOI: 10.1142/S1088424613500612.
 30. **Vashurin A.S., Bobrov A.V., Botnar A.A., Bychkova A.N., Gornukhina O.V., Grechin O.V., Erzunov D.A., Kovanova M.A., Ksenofontova K.V., Kuznetsov V.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Litova N.A., Marfin Yu.S., Pukhovskaya S.G., Tarasyuk I.A., Tikhomirova T.V., Rumyantsev E.V., Usoltsev S.D., Filippov D.V.** Chemistry of liquid systems and functional materials based on coordination compounds of linear and cyclic polypyrroles. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 76–97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j.
 21. **Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Kudrik E.V., Koifman O.I.** Coordination properties of μ -carbido-dimeric iron (IV) 2,3,7,8,12,13,17,18-octapropyltetraazaporphyrinate and 5,10,15,20-tetraphenylporphyrinate in reactions with nitrogen-containing bases. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. N 9. P. 1257–1266. DOI: 10.1134/S0036023617090194.
 22. **Di R., Liu P., Li J., Yang Y.** Mechanism insights into allylic hydroxylation versus epoxidation of propene catalyzed by model catalyst iron phthalocyanine in the presence of hydrogen peroxide. *Phys. Chem. A*. 2024. V. 128. N 35. P. 7417–7428. DOI: 10.1021/acs.jpca.4c04888.
 23. **Nishikawa K., Honda Y., Fujii H.** Spectroscopic evidence for acid-catalyzed disproportionation reaction of oxoiron (IV) porphyrin to oxoiron (IV) porphyrin π -cation radical and iron (III) porphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. N 11. P. 4980–4984. DOI: 10.1021/jacs.9b13503.
 24. **Christendat D., David M.-A., Morin S., Lever A.B.P., Kadish K.M., Shao J.** Synthesis and characterization of highly soluble hexadecachloro- and hexadecafluorophthalocyanine ruthenium (II) complexes. *J. Porphyr. Phthalocyan.* 2005. V. 9. N 9. P. 626–636. DOI: 10.1142/S1088424605000733.
 25. **Fu W., Wang S., Zhang Y., Xu M., Sun D., Nam W., Wang Y., Guo M.** Synthesis, Characterization and Reactivity Studies of Cobalt (III) Porphyrin-Iodosylarene Adduct and Cobalt (III) Porphyrin π -Cation Radical Species. *ChemCatChem*. 2024. V. 16. N 16. P. e202400317. DOI: 10.1002/cctc.202400317.
 26. **Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R.** Handbook of Porphyrin Science. With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. World Scientific. 2010. V. 1. 600 p. DOI: 10.1142/7376-vol1.
 27. **Kadish K.M., Boisselier-Cocolios B., Simonet B., Chang D., Ledon H., Cocolios P.** Electrochemistry and spectroelectrochemistry of easily reducible and easily oxidizable iron porphyrins. Reactions of monomeric and dimeric pyrrole-substituted tetracyano and phenyl-substituted diethylamino complexes of iron tetraphenylporphyrins. *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. N 14. P. 2148–2156. DOI: 10.1021/ic00208a009.
 28. **Harhouri W., Dhifaoui S., Denden Z., Roisnel T., Blanchard F., Nasri H.** Synthesis, spectroscopic characterizations, cyclic voltammetry investigation and molecular structure of the high-spin manganese (III) trichloroacetato meso-tetraphenylporphyrin and meso-tetra-(para-bromophenyl) porphyrin complexes. *Polyhedron*. 2017. V. 130. P. 127–135. DOI: 10.1016/j.poly.2017.04.008.
 29. **Yang S., Sun B., Ou Z., Meng D., Lu G., Fang Y., Kadish K.M.** β -Nitro-substituted free-base, iron (III) and manganese (III) tetraarylporphyrins: synthesis, electrochemistry and effect of the NO_2 substituent on spectra and redox potentials in non-aqueous media. *J. Porph. Phthalocyan.* 2013. V. 17. N 8–9. P. 857–869. DOI: 10.1142/S1088424613500612.
 30. **Liu N., Chen X., Jin L., Yang Y.F., She Y.B.** A mechanistic study of the manganese porphyrin-catalyzed C–H

30. **Liu N., Chen X., Jin L., Yang Y.F., She Y.B.** A mechanistic study of the manganese porphyrin-catalyzed C–H isocyanation reaction. *Org. Chem. Front.* 2021. V. 8. N 8. P. 1858–1866. DOI: 10.1039/d0qo01442g.
31. **Guo M., Corona T., Ray K., Nam W.** Heme and nonheme high-valent iron and manganese oxo cores in biological and abiological oxidation reactions. *ACS Central Sci.* 2018. V. 5. N 1. P. 13–28. DOI: 10.1021/acscentsci.8b00698.
32. **Engbers S., Guo Y., Klein J.E.M.N.** A Porphyrin Iron (III) π -Dication Species and its Relevance in Catalyst Design for the Umpolung of Nucleophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. N 46. e202313006. DOI: 10.1002/anie.202313006.
33. **Liu L., Hu J., Tang J.** Peroxymonosulfate activation by trace iron (III) porphyrin for facile degradation of organic pollutants via nonradical oxidation. *Chemosphere.* 2024. V. 349. P. 140847. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140847.
34. **Katogi Y., Okamoto A., Hada M.** Characterization and Reactivity of an Incredibly Reactive Intermediate in the Protonation Reaction of Dioxo-Manganese (V) Porphyrin with Acid. *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 7. P. 4842–4852. DOI: 10.1021/acscatal.2c06122.
35. **Zaitseva S.V., Simonova O.R., Zdanovich S.A., Koifman O.I.** Redox Reactions of μ -Carbido Diiron (IV) Tetra-4-*tert*-butylphthalocyaninate with Organic Peroxides. *Macromolecules.* 2018. V. 11. N 1. P. 29–34. DOI: 10.6060/mhc180173s.
36. **Dey S., Sil D., Pandit Y.A., Rath S.P.** Effect of two interacting rings in metalloporphyrin dimers upon stepwise oxidations. *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. N 7. P. 3229–3238. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02065.
37. **Nakamoto K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Ed. by J.M. Chalmers, P.R. Griffiths. John Wiley & Sons. 2006. P. 1872. DOI: 10.1002/0470027320.s4104.
38. **Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I.** Easy access to powerful ruthenium phthalocyanine high-oxidized species. *Polyhedron.* 2022. V. 217. P. 115739. DOI: 10.1016/j.poly.2022.115739.
- isocyanation reaction. *Org. Chem. Front.* 2021. V. 8. N 8. P. 1858–1866. DOI: 10.1039/d0qo01442g.
31. **Guo M., Corona T., Ray K., Nam W.** Heme and nonheme high-valent iron and manganese oxo cores in biological and abiological oxidation reactions. *ACS Central Sci.* 2018. V. 5. N 1. P. 13–28. DOI: 10.1021/acscentsci.8b00698.
32. **Engbers S., Guo Y., Klein J.E.M.N.** A Porphyrin Iron (III) π -Dication Species and its Relevance in Catalyst Design for the Umpolung of Nucleophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. N 46. e202313006. DOI: 10.1002/anie.202313006.
33. **Liu L., Hu J., Tang J.** Peroxymonosulfate activation by trace iron (III) porphyrin for facile degradation of organic pollutants via nonradical oxidation. *Chemosphere.* 2024. V. 349. P. 140847. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140847.
34. **Katogi Y., Okamoto A., Hada M.** Characterization and Reactivity of an Incredibly Reactive Intermediate in the Protonation Reaction of Dioxo-Manganese (V) Porphyrin with Acid. *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 7. P. 4842–4852. DOI: 10.1021/acscatal.2c06122.
35. **Zaitseva S.V., Simonova O.R., Zdanovich S.A., Koifman O.I.** Redox Reactions of μ -Carbido Diiron (IV) Tetra-4-*tert*-butylphthalocyaninate with Organic Peroxides. *Macromolecules.* 2018. V. 11. N 1. P. 29–34. DOI: 10.6060/mhc180173s.
36. **Dey S., Sil D., Pandit Y.A., Rath S.P.** Effect of two interacting rings in metalloporphyrin dimers upon stepwise oxidations. *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. N 7. P. 3229–3238. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02065.
37. **Nakamoto K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Ed. by J.M. Chalmers, P.R. Griffiths. John Wiley & Sons. 2006. P. 1872. DOI: 10.1002/0470027320.s4104.
38. **Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I.** Easy access to powerful ruthenium phthalocyanine high-oxidized species. *Polyhedron.* 2022. V. 217. P. 115739. DOI: 10.1016/j.poly.2022.115739.

Поступила в редакцию 11.02.2026

Принята к опубликованию 10.03.2026

Received 11.02.2026

Accepted 10.03.2026