



Научная статья

УДК 547.979.733:544.42:544.653.2/.3:544.332

DOI: 10.52957/27821900\_2022\_03\_34

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДЕСТРУКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА И ФТАЛОЦИАНИНА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ<sup>1</sup>

Д. Б. Березин<sup>1,2</sup>, **Б. Д. Березин**, П. Б. Разговоров<sup>2</sup>

Дмитрий Борисович Березин, д-р хим. наук профессор; Борис Дмитриевич Березин, д-р хим. наук, профессор, Павел Борисович Разговоров, д-р техн. наук, профессор

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, berezin@isuct.ru

<sup>2</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, berezin@isuct.ru; razgovorovpb@ystu.ru

### Ключевые слова:

тетрапиррольные макрогетероциклические соединения; порфирины; фталоцианины; окислительная деструкция, редокс-потенциалы

**Аннотация.** В работе представлен анализ собственных и литературных данных по вопросам химической, термической и электрохимической устойчивости некоторых ароматических макрогетероциклов (МГЦ) класса порфиринов ( $H_2P$ ), а также их бензо- и аза-аналогов, установлены электронные и структурные факторы, определяющие скорость разрушения пигментов в присутствии окислителя. Значения окислительно-восстановительных потенциалов МГЦ порфиринового, а также тетрааза, тетрабензо-порфиринового и фталоцианинового типа коррелируют с температурами начала их термоокислительной деструкции и скоростями разложения в окислительных средах. Совместное бензо- и азазамещение в молекулах  $H_2P$  приводит к их дестабилизации по отношению к окислителям, при этом ситуация сильно зависит от природы окислителя ( $H_2O_2$ ,  $S_2O_8^{2-}$  и  $NO_3^-$ ), растворителя ( $H_2SO_4$ ,  $HOAc$ ), а также природы металла в составе молекулы. Существенное влияние на устойчивость к действию окислителей оказывает полимерное состояние или пространственное искажение МГЦ. Показана идентичность механизмов реакции окисления безметалльных порфиринов и фталоцианинов перекисью водорода. В обоих случаях реакционным центром МГЦ являются N-H-связи – в мезо-положении ( $H_2Pc$ ) или в координационной полости  $H_2N_4$  молекулы ( $H_2P$ ), а пигменты расщепляются до бесцветных продуктов.

### Для цитирования:

Березин Д.Б., **Березин Б.Д.**, Разговоров П.Б. Особенности кинетики деструкции производных порфина и фталоцианина в окислительных средах // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 3. С. 34-47. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>

### Введение

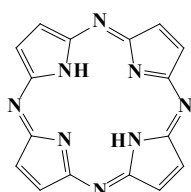
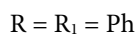
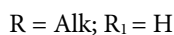
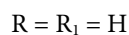
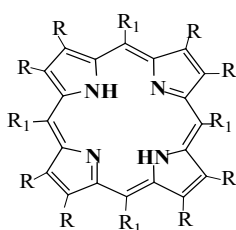
Устойчивость порфиринов ( $H_2P$ ) и их комплексов в окислительно-восстановительных средах относится к числу практически важных вопросов. Это обстоятельство связано с тем, что природные порфирины, такие как хлорофилл в структуре зеленых

<sup>1</sup> Памяти моего отца и учителя, талантливого ученого и большого оптимиста, академика Российской академии естественных наук Бориса Дмитриевича Березина (1929-2012)

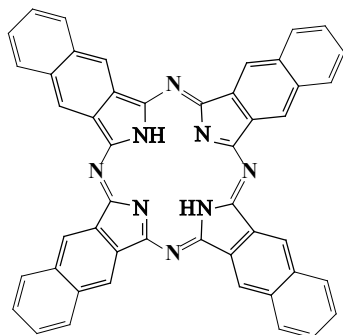
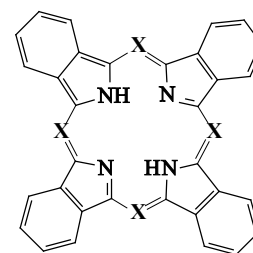
© Д. Б. Березин, **Б. Д. Березин**, П. Б. Разговоров, 2022



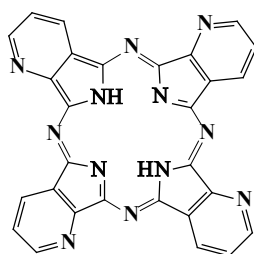
листьев, гем в составе гемоглобина, а также цитохромы, каталазы и пероксидазы в условиях их биогенеза и функционирования в живой клетке постоянно находятся в контакте с окислителями ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$  и др.) [1-4]. Синтетические  $H_2P$  и их металлокомплексы (MP), например, порфин (I) и его производные (соединения II-IV, X), а также бензо- и аза-аналоги (соединения V-IX), в частности, разнообразные фталоцианины ( $H_2Pc$  и  $MPc$ ), используются как катализаторы реакций окисления органических соединений [5-10], фотосенсибилизаторы технического и биомедицинского назначения, применяются в процессах фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических и инфекционных заболеваний [11-21] и также постоянно контактируют с окислителями. В связи с особой важностью вопросы, связанные с устойчивостью  $H_2P$  и  $H_2Pc$  в окислительных средах, исследовались и обсуждались в ряде монографий, обзорных и оригинальных работ [2-5, 13, 14, 22].



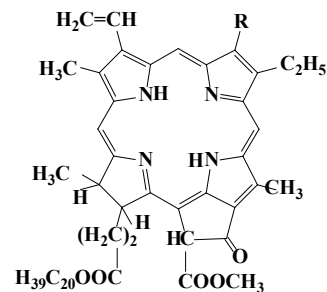
V.



VIII.



IX.



X.

Порфирины и фталоцианины имеют невысокие значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов [2, 23, 24], поэтому в окислительных средах оказываются термодинамически неустойчивыми системами [3-6, 22]. В результате они легко подвергаются химическим, фотохимическим и электрохимическим окислительно-восстановительным превращениям [25-29]. Легкость протекания этих превращений существенным образом зависит от целого ряда факторов, включая особенности структуры самого макрогетероцикла, донорно-акцепторные характеристики функциональных заместителей на периферии его молекулы, природу окислительной среды и т.д. [22, 26, 27]. Рассматриваемые структурно-зависимые процессы лежат в основе световой стадии фотосинтеза, функционирования гемоглобина и ферментов на основе  $H_2P$  [1, 4, 25].

В тех случаях, когда в порфинах отсутствуют функциональные группы, способные к редокс-процессам, скорость окисления их молекул может служить характеристикой их граничных молекулярных орбиталей. Величина энергетического зазора НВМО-ВЗМО



макроциклов с преимущественно плоской структурой (соединения I-III) и их комплексов с металлами, полученная из ЭСП, хорошо согласуется не только с результатами квантово-химических расчетов, но и с электрохимическими данными, представленными в таблице 1, согласно которым разница между первым потенциалом окисления и восстановления собственно порфиринов обычно составляет  $(2.25 \pm 0.15)$  В [3].

Таблица 1. Потенциалы полувольт ( $E_{1/2}$ ) окисления порфиринов, их аза- и бензоаналогов [24, 29]

Соединение	Растворитель	Электрод сравн.	$E_{1/2}^{Ox_1}$ , В	$E_{1/2}^{Ox_2}$ , В	$\Delta E^{Ox-Red}$ , В
H <sub>2</sub> P, I	-	-	0.91	-	-
H <sub>2</sub> ( $\beta$ -Et) <sub>8</sub> P, II	DMF	SCE	0.96	1.19	2.30
Zn( $\beta$ -Et) <sub>8</sub> P	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SCE	0.63	1.02	2.24
H <sub>2</sub> ( $\beta$ -Et) <sub>8</sub> Chl	<i>n</i> -PrCN	-	0.64	1.18	-
H <sub>2</sub> ( <i>ms</i> -Ph) <sub>4</sub> P, III	DMF	SCE	1.11	-	2.19
Zn( <i>ms</i> -Ph) <sub>4</sub> P	DMF	SCE	0.86	1.04	2.21
H <sub>2</sub> ( <i>ms</i> -4-Tol) <sub>4</sub> Chl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SCE	0.74	0.98	-
H <sub>2</sub> TAP, V	<i>o</i> -DCB	QRE (Fc/Fc)	0.82	-	2.52
H <sub>2</sub> TACHl	<i>o</i> -DCB	QRE (Fc/Fc)	0.64	-	1.77
H <sub>2</sub> Pc, VII	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SCE	0.93	1.14	1.71
H <sub>2</sub> TBP, VI	DMSO	SCE	0.55	-	1.68
ZnTBP	DMF	SCE	0.38	-	1.86
Zn( $\beta$ -Et) <sub>8</sub> ( <i>ms</i> -Ph) <sub>4</sub> P	-	-	0.47	-	-
H(N-Me)( <i>ms</i> -4-Tol) <sub>4</sub> P	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SCE	0.70	1.10	-

SCE и QRE (Fc/Fc) – насыщенный каломельный электрод и электрод на основе ферроцена, соответственно.

Большинство H<sub>2</sub>P, как правило, подвергаются обратимому двухступенчатому электрохимическому окислению и восстановлению макроциклической системы [3, 23, 24]. Усредненные для преимущественно плоских  $\beta$ - (в частности,  $\beta$ -октаэтилпорфина или этиопорфина II) и мезо-замещенных порфиринов (например, мезо-тетрафенилпорфина III) потенциалы восстановления ( $E_{1/2}$ ) составляют  $-(1.3 \pm 0.3)$  В и  $-(1.7 \pm 0.3)$  В, а окисления -  $+(0.7 \pm 0.3)$  В и  $+(1.1 \pm 0.3)$  В (см. табл. 1) [23]. В работе [28] приведена полная электрохимическая характеристика ряда продуктов аза- и бензоамещения порфиринов – лигандов фталоцианинов (H<sub>2</sub>Pc, в частности, незамещенного соединения VII) и тетраазпорфиринов (H<sub>2</sub>TAP, V) и обнаружено, что все эти соединения способны отдавать по два, а принимать до четырех электронов. Можно говорить о том, что расширение ароматической  $\pi$ -системы МГЦ, например, за счет тетрабензоили тетраафтазамещения в молекулах VI-IX, например, в ряду H<sub>2</sub>TAP (V) – H<sub>2</sub>Pc (VII) – H<sub>2</sub>NPc (VIII, нафталоцианин) приводит к существенному снижению первого потенциала окисления. Такая тенденция к изменению величины  $E_{1/2}^{Ox_1}$ , а также слабый рост  $E_{1/2}^{Red_1}$  наблюдается и в случае тетра-*трет*-бутилзамещенных соединений: H<sub>2</sub>( $\beta$ -*tert*-Bu)<sub>4</sub>TAP (1.31; -0.74) – H<sub>2</sub>( $\beta$ -*tert*-Bu)<sub>4</sub>Pc (0.95; -0.80) – H<sub>2</sub>( $\beta$ -*tert*-Bu)<sub>4</sub>NPc (0.65; -0.89). Постепенное уменьшение потенциалов окисления происходит также в ряду: порфирины (0.9÷1.1) < порфиразины (0.7÷0.8) < тетрабензопорфирины (H<sub>2</sub>TBP, 0.5÷0.7) [29] (см. табл. 1). Переход к металлокомплексам, в частности, к комплексным соединениям



$H_2P$  с  $Zn(II)$  (см. табл. 1), также заметно снижает потенциалы окисления МГЦ, обычно, на (0.25-0.30) В по первой ступени.

Значения окислительно-восстановительных потенциалов, макрогетероциклов порфиринового, тетрааза-, тетрабензо- и фталоцианинового типа коррелируют с их химической [10, 22, 27, 30-32] и термической [33-35] устойчивостью в окислительных средах (таблица 2). Так, по данным работы [27] константа скорости окисления лиганда этиопорфирина ( $H_2(\beta-Alk)_8P$ , II), алкилированного по всем восьми  $\beta$ -положениям молекулы, перекисью бензоила составляет всего  $(3.05 \cdot 10^{-4}) \text{ c}^{-1}$ . При этом величина  $E_{1/2}$  лиганда  $H_2P$  зависит не только от типа ароматической молекулы и природы заместителей, но и от природы координированного металла и экстралигандов в составе комплекса. В работе [30] изучена кинетика окисления феофитина *a* (безметалльного хлорофилла *a*, соединение X) и его комплексов с  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Fe(II)$  в ледяной уксусной кислоте (НОАс) в присутствии нитрата калия. Было показано, что реакция окисления протекает мономолекулярно, независимо от концентрации нитрата, а введение металла в состав МГЦ катализирует процесс окисления феофитина.

**Таблица 2.** Кинетика окислительной деструкции перекисью водорода и нитратом калия азотистых макрогетероциклов [22, 30, 36]

Макрогетероцикл	Растворитель	Концентрация $H_2O_2$ , моль·л <sup>-1</sup>	Эффективная константа скорости $k_{эф}^{298}$ , с <sup>-1</sup> ·10 <sup>3</sup>	Порядок реакции $n_{H_2O_2}$
$H_2Pc$ , VII	17M $H_2SO_4$	0.12	1.77	1
	17M $H_2SO_4$	$KNO_3$ ( $6.65 \cdot 10^{-4}$ моль·л <sup>-1</sup> )	оч. быстро	-
$ZnPc$	17M $H_2SO_4$	$KNO_3$ ( $7.77 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> )	0.30	-
$H_2Chl$ , X	17.3M НОАс	$KNO_3$ ( $6.83 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> )	0.02	0
Хлорофилл (MgChl)	17.3M НОАс	$KNO_3$ ( $6.83 \cdot 10^{-3}$ моль·л <sup>-1</sup> )	0.02	0
Полимерный фталоцианин* ( $H_2Pc$ ) <sub>i=6-12</sub>	17M $H_2SO_4$	0.281 $KNO_3$ ( $4.91 \cdot 10^{-2}$ моль·л <sup>-1</sup> )	2.90 оч. быстро	1 -
		( $NH_4$ ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ( $5.00 \cdot 10^{-2}$ моль·л <sup>-1</sup> )	4.70	1
$H_2Pc$ , VII	17M $H_2SO_4$	( $NH_4$ ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ( $5.00 \cdot 10^{-2}$ моль·л <sup>-1</sup> )	1.30	1
$H_2TPyPA$ , IX	17M $H_2SO_4$	0.302	0.17	0.7

\* Приведены первые константы скорости (*i* - максимально).

Совместное бензо- и аза-замещение в молекулах порфиринов приводит к их дестабилизации по отношению к окислителям [22, 27]. Вместе с тем, ситуация сильно зависит от природы конкретного окислителя, среды, природы металла в составе МР. Так, локализация реакционного центра окисления и механизмы процесса оказались для фталоцианина VII и его комплексов принципиально различными при проведении реакции в присутствии перекисей в нитробензоле [27] и в серной кислоте [30]. В серной кислоте местом локализации является единственный нацело протонированный мезо-атом азота. Более

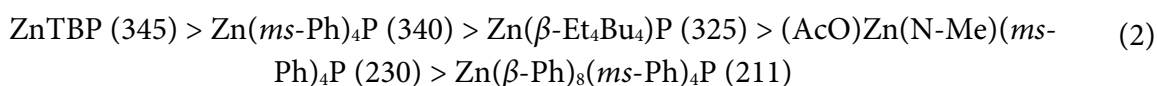
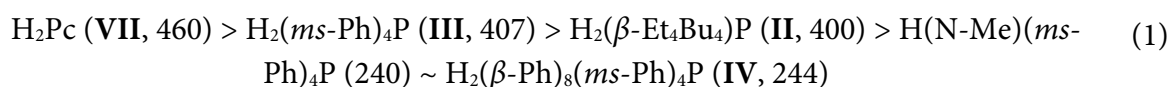


того, в связи с изменением среды в числе активных могут оказываться те МРс, которые были пассивными, и наоборот. В работе [31] изучена окислительная деструкция тетрабензопорфина ( $H_2TBP$ , тетрабензоконденсированного порфирина **VI**), а также его сульфо-, нитро-, amino- и других производных персульфатом калия в уксусной и серной кислотах. Все бензопорфирины оказались менее устойчивыми к окислению по сравнению с фталоцианином, за исключением  $H_2TBP(SO_3H)_4$ , который был стабильнее  $H_2Pc$  на порядок. Описанные факты согласуются с данными по потенциалам окисления соединений **VI** и **VII** (см. табл. 1).

Авторами [32] изучена кинетика окислительной деструкции  $\pi$ -электронодефицитного тетра-2,3-пиридинопорфираза ( $H_2TPyPA$ , **IX**, продукт дополнительного тетраазазамещения) и его комплексов перекисью водорода в 17М  $H_2SO_4$ . Оказалось, что порядок реакции по  $H_2O_2$  равен единице, а значение истинной константы ( $k_v$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) изменяется от  $1.72 \cdot 10^{-4}$  у  $H_2TPyPA$  до 0.126 у  $PdTPyPA$ , то есть эти соединения в 10-100 раз стабильнее по сравнению с соответствующими фталоцианинами [22].

В работе [27] показано, что скорости окисления этиопорфирина (**II**,  $k = 3.05 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ), тетрабензопорфина (**VI**,  $k = 15 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ), тетраазапорфина (**V**,  $k = 3.9 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ ) и фталоцианина (**VII**,  $k = 2.43 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ ) перекисью бензоила соотносятся как  $1 \div 500 \div 0.01 \div 80$  [27]. Таким образом, было показано, что тетрабензозамещение, приводящее к расширению ароматической  $\pi$ -системы  $H_2P$  и понижению потенциала окисления макрогетероцикла, резко понижает его резистентность по отношению к окислителям, тогда как электроноакцепторное тетрааза-замещение, наоборот, уменьшает скорости окисления. Комбинированный эффект тетрабензо- и тетраазазамещения во фталоцианине приводит к некоторому снижению устойчивости к окислителям по сравнению с  $H_2P$ .

Еще одним вариантом проведения окислительных процессов является деструкция МГЦ кислородом при повышенных температурах [29, 33-35]. Склонность рассматриваемых макрогетероциклов к термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха возрастает по мере снижения температуры начала процесса убыли массы ( $t_n$ , °C) в рядах лигандов (1) и их металлокомплексов (2) [29, 33].



Эти данные позволяют отметить снижение термоустойчивости МГЦ как в ряду лигандов, так и их цинковых комплексов по мере уменьшения ароматичности молекул и роста непланарности при переходе к сильно неплоским многократно замещенным соединениям, например, **IV**. Высокоароматичный  $H_2Pc$  (**VII**) и металлокомплекс цинка с  $H_2TBP$  (**VI**) в рассматриваемом случае наиболее термоустойчивы. При этом металлокомплексы всегда на 30-80 градусов менее стабильны к термоокислению по сравнению с лигандами, что согласуется с потенциалами их окисления, приведенными в таблице 1.

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать выводы о тенденциях изменения окислительной устойчивости порфиринов и их более ароматичных аза- и бензо-аналогов. В случае многочисленных  $H_2P$ , обладающей сильно неплоской



структурой макроцикла в силу многократного функционального замещения и других причин [37-40], ясность в этом вопросе отсутствует. Поэтому в настоящей работе приводятся и обсуждаются данные по окислению одного из наиболее пространственно искаженных порфиринов – додекафенилпорфина  $\{H_2(\beta-Ph)_8(ms-Ph)_4P, IV\}$  и его преимущественно плоского аналога мезо-тетрафенилпорфина  $\{H_2(ms-Ph)_4P, III\}$  перекисью водорода. Проводится анализ литературных данных по процессам окисления неплоских  $H_2P$ , а также возможных механизмов окислительных процессов.

### Экспериментальная часть

Макрогетероциклы  $H_2(ms-Ph)_4P$  (III) и  $H_2(\beta-Ph)_8(ms-Ph)_4P$  (IV) синтезированы по известной методике [41]. Уксусная кислота и перекись водорода, использованные в работе, имели марку «ч». НОАс была подвергнута двукратному вымораживанию с последующим контролем содержания воды по методу Фишера.

Кинетику процесса окисления МГЦ III и IV перекисью водорода в среде ледяной НОАс контролировали спектрофотометрически по убыванию оптической плотности в полосе 724 нм электронного спектра поглощения (ЭСП). В качестве эталона сравнения был выбран мезо-тетрафенилпорфин  $\{H_2(ms-Ph)_4P, III\}$ .

В координатах  $\lg \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} - t$ , где  $A_0$ ,  $A_t$  и  $A_\infty$  - оптическая плотность в начале, в

ходе и в конце опыта наблюдается характерная зависимость (рис. 1, слева), свидетельствующая о первом порядке реакции по порфирину. Эффективные константы скорости реакции окисления (3) представлены в таблице 3.

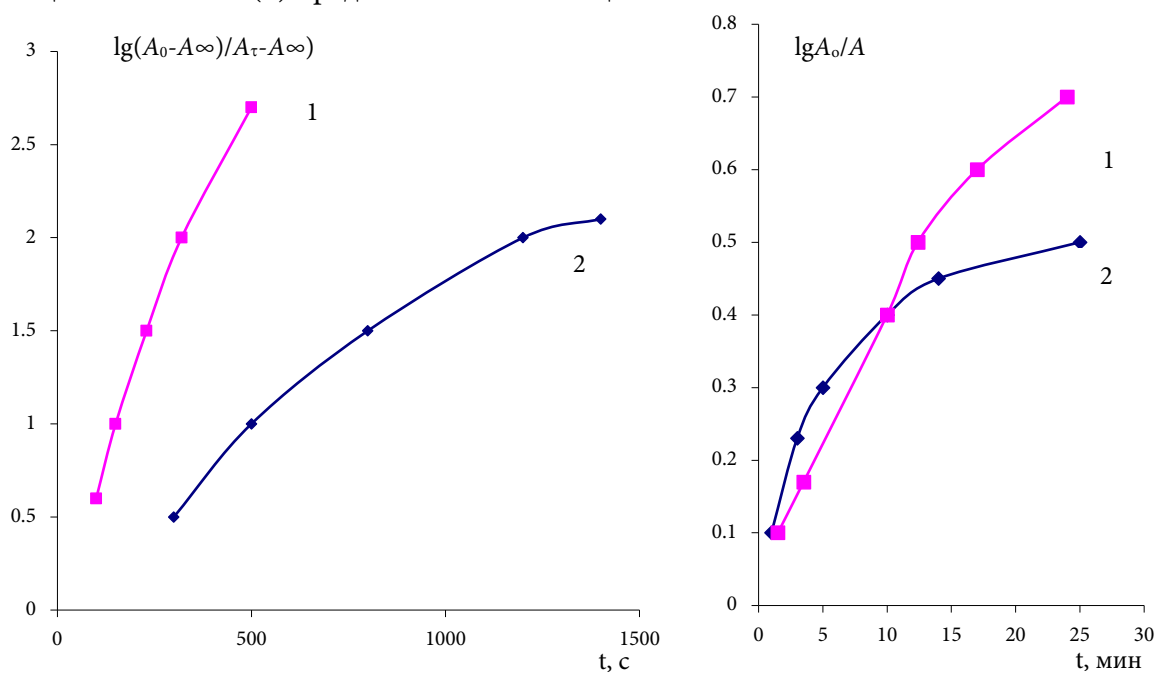


Рис. 1. Скорость реакции окисления додекафенилпорфина (IV,  $C_{H_2P} = 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) перекисью водорода ( $C_{H_2O_2} = 0.353$  моль·л<sup>-1</sup>) в растворе ледяной НОАс (слева) и окисления полимерного фталоцианина  $(H_2Pc)_i$  линейной структуры ( $i = 12$ ) ( $C_{H_2O_2} = 0.281$  м/л) в растворе 17М  $H_2SO_4$  (справа) при 308 (1) и 298 (2) К





$$-\frac{dC_{H_2P}}{dt} = k_{эф} \cdot C_{H_2P} \quad (3)$$

На рис. 1 (справа) показана особенность кинетических зависимостей процесса окисления полимеров, то есть влияние полимерного состояния фталоцианина на его устойчивость [36].

### Обсуждение результатов

Представляет интерес сравнить полученные и имеющиеся в литературе [2, 22, 27, 29-32] кинетические данные по окислительной деструкции тетрапиррольных и тетраизоиндольных макроциклов в растворах кислот и выяснить электронные и структурные факторы, которые определяют скорость разрушения ароматических макроциклов. Химическое, электрохимическое и фотохимическое окисление металлопорфиринов, металлофталоцианинов и их аналогов сопровождается окислением центрального атома металла, перераспределением спиновой плотности между центральным атомом металла и макроциклическим  $\pi$ -лигандом. В этом случае образуются катион-радикалы порфиринов [3, 23, 25], сильно осложняющие картину окислительных превращений соединений этого типа.

Рассмотрим возможные механизмы окисления на основе безметалльных макроциклов (лигандов) на основе  $H_2P$  (I),  $H_2Pc$  (VII) и их производных. Первые исследования были проведены на фталоцианине (VII) и его многочисленных комплексах (рис. 2) [22, 30]. В таблице 2 приведены кинетические данные по реакциям окисления азотистых макроциклов перекисью водорода, нитратом калия и персульфатом в кислых средах.

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов МГЦ VII (см. табл. 1) и его комплексов (от 0.342 В для  $ZnPc$  до 0.725 В у  $PtPc$ ) невелики, поэтому они легко реагируют с сильными окислителями [22]. Многие из них титруются в сернокислых растворах солями  $Ce(IV)$ . Лиганд VII быстро окисляется нитратом калия (см. табл. 2).

В работах [22, 30, 36] подробно обсуждался механизм реакции окисления фталоцианинов, схема которого схематично и в обобщенном виде может быть представлена как

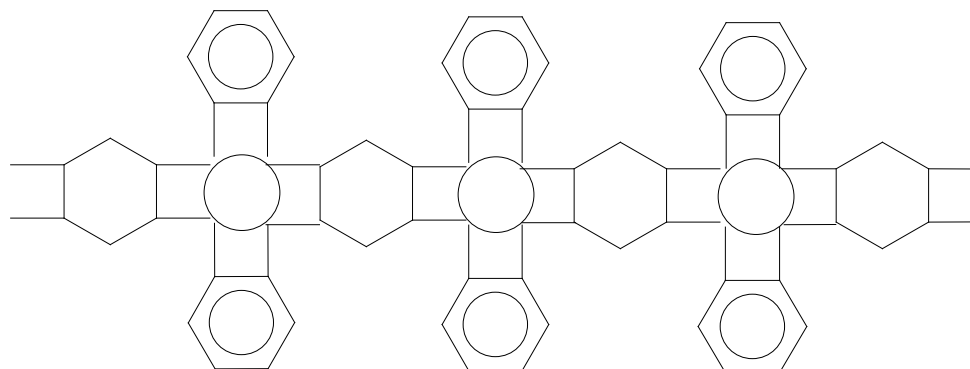
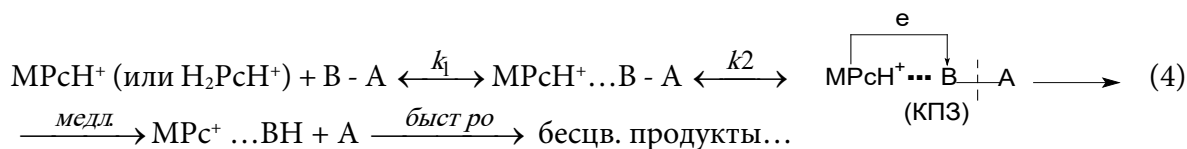


Рис. 2. Цепной полимерный фталоцианин на основе пиромеллитового тетранитрила



На первой стадии относительно быстро образуется Н-комплекс протонированного фталоцианина с основным центром (В:) окислителя В: - А. Окислителем может быть  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ONO}_2^-$ ,  $^-\text{O}_3\text{S-O-O-SO}_3^-$  и другие частицы. На второй стадии  $\text{H}_2\text{Pc}$  передает протон, а затем электрон на разрыхляющую орбиталь окислителя с образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ). Последний на лимитирующей стадии распадается на катион-радикал  $\text{MPc}^+$  и фрагменты молекулы окислителя.

Введение в структуру VII пиридиновых остатков вместо бензольных ядер ( $\text{H}_2\text{TPyPA}$ , соед. VIII) сильно стабилизирует  $\text{H}_2\text{Pc}$  к окислителям (см. табл. 2). Причиной стабилизации VIII является снижение энергии ВЗМО макроциклического хромофора  $\text{C}_8\text{N}_8$  вследствие сильного электроноакцепторного воздействия пиридиновых ядер. Этот электронный эффект затрудняет в процессе (4) образование КПЗ и его распад до катион-радикала  $\text{H}_2\text{TPyPA}^+$  преимущественно за счет роста энергии активации. Кроме этой энергетической причины возможна еще кинетическая - связывание окислителя на четырех протонированных пиридиновых атомах азота, которое не может привести к окислению макроцикла. В целом константа скорости окисления VIII снижается по сравнению с VII больше, чем на порядок (см. табл. 2).

У собственно порфиринов из-за отсутствия таких уникальных реакционных центров локализации окислителя, которые есть у  $\text{H}_2\text{Pc}$  на периферии макроцикла (мезо-атомы азота), можно ожидать сильного понижения окислительной способности ароматического макроцикла. Существенно для порфиринов понижение энергии ВЗМО, которое приводит к росту потенциалов полуволны в процессах электрохимического окисления [23, 24, 29] (см. табл. 1).

Порфирины сильно уступают фталоцианинам в ароматичности [3, 29]. Поэтому они легче вступают в реакции присоединения реагентов по  $\pi$ -связям сопряженной системы (гидрирование, окислительное присоединение и др.) [3, 29]. По этой же причине окисление  $\text{H}_2\text{P}$  может сопровождаться присоединением элементов перекиси водорода ( $2\text{OH}$ ) по различным положениям  $\pi$ -системы [3-6, 23]. Такое присоединение легче происходит в нейтральных растворителях и труднее в кислой среде. Обычно требуется повышенная электронная плотность на реакционных центрах, локализованных в мезо-положениях молекулы и по соседству с ними. У порфиразинов (V) и фталоцианинов (VII) мостиковые мезо-положения заняты атомами азота. По этой причине даже при высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  присоединение элементов перекиси водорода по  $\pi$ -связям не происходит. У молекул  $\text{H}_2\text{P}$  (соед. I-IV) возможно присоединение  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а также активных форм кислорода, например, синглетного  $^1\text{O}_2$  [14, 15, 20, 42-44] по мезо- и соседнему с ним положениям. Однако эти вопросы недостаточно исследованы, поскольку реакции окисления органических соединений относятся к числу наиболее сложных, особенно если окисляются полифункциональные молекулы [26].

По сравнению с «классическим» порфирином III, имеющий преимущественно плоский макроцикл додекафенилпорфин IV относится к  $\text{H}_2\text{P}$  с сильно неплоской, пространственно искаженной структурой [29, 37]. Типичным для такого рода МГЦ является существенное батохромное смещение длинноволновой полосы в спектрах поглощения.





В отличие от  $H_2Pc$  и большинства  $H_2P$  додекафенилпорфин  $\{H_2(\beta-Ph)_8(ms-Ph)_4P, IV\}$  не растворим ни в водной  $H_2SO_4$ , ни в моногидрате. Он слабо растворяется в ледяной уксусной кислоте ( $\lambda_1 = 724.0$  нм), дихлорметане ( $\lambda_1 = 721.0$  нм), в  $HCOOH$  ( $\lambda_1 = 717.5$  нм),  $CF_3COOH$  ( $\lambda_1 = 768$  нм), в смеси  $HOAc-H_2SO_4$  ( $\lambda_1 = 711.5$  нм), в ацетоне ( $\lambda_1 = 736.0$  нм), в смеси ацетон- $NH_3$  ( $\lambda_1 = 714.5$  раствор неустойчив. Для большинства перечисленных выше сред тетрафенилпорфин  $\{H_2(ms-Ph)_4P, III\}$  демонстрирует величины  $\lambda_1$  в области 640–655 нм, то есть на 75–100 нм гипсохромнее по сравнению с искаженным МГЦ IV.

Другим характерным признаком неплюских соединений класса  $H_2P$ , не содержащих выраженных электронодонорных или акцепторных заместителей, по сравнению с классическими порфиринами [4, 13, 29, 35, 37–41] является понижение потенциалов окисления ( $E_{1/2}^{Oxi}$ ) по мере усиления непланарности и, практически, неизменность потенциалов восстановления ( $E_{1/2}^{Redi}$ ). Это соответствует сближению граничных орбиталей (ВЗМО-НВМО) и согласуется с батохромным смещением длинноволновой  $Q_x$  полосы в ЭСП этих соединений. Такая закономерность наблюдается, например, для додеказамещенных порфиринов, например соединение IV, и их комплексов [29, 37], комплексов Ni(II) с мезо-замещенными  $H_2P$  [39], у порфиринов и их комплексов {например, Fe(III) и Zn(II)} по мере последовательного  $\beta, \beta$ -гидрирования их  $\pi$ -систем [3, 38] и в меньшей степени у N-замещенных лигандов [29, 40]. Присутствие в молекуле  $H_2P$  (MP) заместителей различной электронной природы также приводит к характерным изменениям потенциалов. Если заместители находятся, например, в фенильных кольцах, то изменения потенциалов будут невелики (не более 0.1 В). Если же функциональная группа (как правило, электронный акцептор Cl, Br,  $NO_2$ ) вступает непосредственно в  $\beta$ - или мезо- положение основного макроцикла, то это приводит к сильному положительному сдвигу редокс-потенциалов, который у неплюских  $H_2P$  может даже скомпенсировать снижение величины  $E_{1/2}^{Oxi}$ , вызванное искажением молекулы.

Подобно другим структурным типам порфиринов, неплюские  $H_2P$  и их комплексы могут достаточно легко окисляться кислородом воздуха в присутствии перекиси водорода, солей Tl(III) или Ce(IV), а также подвергаться восстановлению под действием квантов света и, например, аскорбиновой кислоты или гидразина [29, 37]. Комплексы рассматриваемого здесь додекафенилпорфина (IV) с большинством металлов предельно нестабильны в кислых средах и мгновенно диссоциируют до лигандов [29, 37], поэтому анализ их окислительной устойчивости к  $H_2O_2$  и другим окислителям в этих условиях будет исключен из рассмотрения [30, 32, 36].

Из данных таблицы 3 следует, что соединение IV в растворах ледяной уксусной кислоты при высоких концентрациях  $H_2O_2$  (0.35–0.45 М) окисляется со скоростью  $k_{эф}^{298} = (1.9–6.4) \cdot 10^{-3} c^{-1}$ , тогда как мезо-тетрафенилпорфин III при более высоких концентрациях  $H_2O_2$  (0.66–0.79 М) со скоростью в несколько раз ниже ( $k_{эф}^{298} = 1.4–2.1) \cdot 10^{-3} c^{-1}$ . Уже в  $1.29 \cdot 10^{-5}$  М растворе МГЦ IV в присутствии 0.449 М  $H_2O_2$  в среде ледяной HOAc реакция окисления при 298 К заканчивается за 10 минут. При окислении в рассматриваемых условиях порфириновые макроциклы расщепляются до бесцветных продуктов.

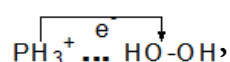


Таблица 3. Константы скорости реакции окисления  $H_2(ms-Ph)_4P$  (III) и  $H_2(\beta-Ph)_8(ms-Ph)_4P$  (IV) перекисью водорода в растворах НОАс

Соединение						
$H_2(ms-Ph)_4P$ (III, $C_{H_2P} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ моль·л <sup>-1</sup> )			$H_2(\beta-Ph)_8(ms-Ph)_4P$ (IV, $C_{H_2P} = 6.4 \cdot 10^{-6}$ моль·л <sup>-1</sup> )			
$C_{H_2O_2}$ , моль·л <sup>-1</sup>	T, К	$k_{эф} \cdot 10^{-3}$ с <sup>-1</sup>	$C_{H_2O_2}$ , моль·л <sup>-1</sup>	T, К	$k_{эф} \cdot 10^{-3}$ с <sup>-1</sup>	
0.663	298	1.4±0.2	0.353	296	1.4±0.1	
	308	3.1±0.3		298	1.3±0.2	
0.750	298	2.0±0.3		308	6.4±0.2	
	308	3.2±0.2		318	13.8±1.1	
0.794	298	2.1±0.3		0.449	296	5.2±0.4
	308	3.5±0.3			298	6.4±0.3
			308		11.3±1.0	

Из данных таблицы 3 можно приближенно оценить порядок реакции окисления порфиринов III и IV по  $C_{H_2O_2}$ . У  $H_2(ms-Ph)_4P$  он близок к единице, тогда как у сильно неплоского  $H_2(\beta-Ph)_8(ms-Ph)_4P$  составляет значительно меньшую величину. Таким образом, макси-мальное фенилирование молекулы  $H_2P$  по периферии в случае соединения IV, приводящее к утяжелению молекулы, к возникновению низкоэнергетических колебательных состояний и к ожидаемой потере термической (см. ряды 1 и 2) или фотохимической [45] стабильности, неожиданно мало дестабилизирует молекулу IV в присутствии  $H_2O_2$ . Между тем стерическое напряжение в макроцикле, создаваемое  $\beta$ - и мезо-фенильными кольцами молекулы IV, благоприятствует протеканию реакции окисления. По-видимому, причина заключается в более высокой основности соединения IV [46-48], которое, в отличие от МГЦ III, нацело протонируется в ледяной НОАс, что несколько снижает его способность к окислению.

Близость скоростей окисления перекисью водорода  $H_2Pc$  (см. табл. 2) в растворах  $H_2SO_4$  ( $1.77 \cdot 10^{-3}$ ) с<sup>-1</sup> и  $H_2P$  (фталоцианин и порфирины с неактивными функциональными группами  $C_6H_5$  и др.) не оставляет сомнения в том, что в обоих случаях реакционный окислительно-восстановительный центр молекул – это их N-H<sup>+</sup> связи. В первом случае они находятся в мезо-положении на периферии МГЦ, во втором – на центральных атомах азота реакционного центра  $H_4N_4^{2+}$ . У порфиринов на первой стадии, так же как и в случае  $H_2Pc$  (4), образуется Н-ассоциат  $RH_4^{2+} \cdots H_2O_2$ , который дает КПЗ на второй стадии:



а затем катион радикал  $RH_2^{(+)} \cdots OH^-$  и  $OH^\cdot$ , которые в результате дальнейших превращений быстро образуют бесцветные продукты деструкции. Механизмы окислительной деструкции порфиринов с активными функциональными группами (циклопентанонное кольцо и винильная группа хлорофилла и его аналогов (соединение X), их лигандов; винильные группы протопорфиринов и гемов), по-видимому, намного сложнее, что следует из данных таблицы 2.

В большинстве работ по изучению процессов окисления анализ продуктов  $H_2P$  (MP) не проводился [3, 29]. Исключением является работа [49], в которой приводится пример окисления додеказамещенного аналога соединения IV  $\{H_2[\beta,\beta-(CH_2)_4](ms-Ph)_4P\}$  и его фенил-замещенных производных нитритом натрия в трифторуксусной



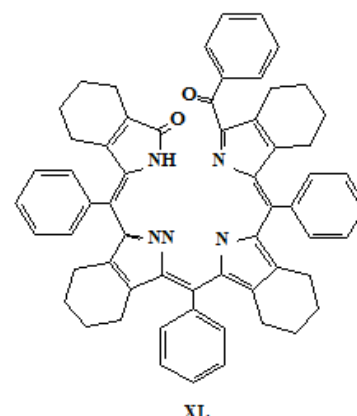
кислоте, селективными продуктами которого с выходом до 70% являются бензоил-билвердины (см. соединение **XI**).

Таким образом, в настоящей работе представлен анализ собственных и литературных данных по вопросам химической, термической и электрохимической устойчивости ароматических макрогетероциклов класса порфиринов, а также их бензо- и аза-аналогов, установлены электронные и структурные факторы, определяющие скорость разрушения ароматических макроциклов в присутствии окислителя. Показано, в частности, что значения окислительно-восстановительных потенциалов МГЦ порфиринового, а также тетрааза-, тетрабензо-порфиринового и фталоцианинового типа коррелируют с температурами начала их термоокислительной деструкции и скоростями разложения в окислительных средах. Совместное бензо- и аза-замещение в молекулах  $H_2P$  приводит к дестабилизации МГЦ по отношению к окислителям, при этом ситуация сильно зависит от природы окислителя ( $H_2O_2$ ,  $S_2O_8^{2-}$  и  $NO_3^-$ ), растворителя-среды ( $H_2SO_4$ ,  $AcOH$ ), а также природы металла в составе МР. Существенное влияние оказывает полимерное состояние или пространственное искажение МГЦ. Показана идентичность механизмов реакции окисления безметалльных порфиринов и фталоцианинов перекисью водорода. В обоих случаях реакционным центром МГЦ являются N-H-связи – в мезоположении ( $H_2Pc$ ) или в координационной полости  $H_2N_4$  молекулы, а пигменты расщепляются до бесцветных продуктов.

*Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

### Список источников

1. Неорганическая биохимия / под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978. Т. 2. С. 5-113, 339-522.
2. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 158 с.
3. Mashiko T., Dolphin D., Wilkinson G., Guilard R., McCleverty S.A. Porphyrins, hydroporphyrins, azaporphyrins, phthalocyanines, corroles, corrins and related macrocycles. Comprehensive coordination chemistry. Press: Oxford, 1987. Vol. 2. P. 813-898.
4. Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. Handbook of porphyrin science. Singapore: World Scient. Publ., 2010-2016. Vol. 1-45.
5. Shelton R.A. Metalloporphyrins in catalytic oxidations. Marcel Dekker: New York, 1994. 390 p.
6. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ порфиринами. М.: Наука, 1982. 168 с.
7. Barona-Castaño J.C., Carmona-Vargas Ch.C., Brocksom T.J., De Oliveira K.T. Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions // *Molecules*. 2016. Vol. 21, no. 3. P. 310. DOI: 10.3390/molecules21030310.
8. Gonsalves A.M.A.R., Pereira M.M., State of the art in the development of biomimetic oxidation catalysts // *J. of Molec. Catal. A: Chem.* 1996. Vol. 113, no. 1-2. P. 209-221. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00050-7.
9. Feng L., Wang K.-Yu., Joseph E., Zhou H.-K., Catalytic porphyrin framework compounds // *Trends in Chem.* 2020. Vol. 2, no. 6. P. 555-568. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.01.003.
10. Simonova O.R., Zaitseva S.V., Koifman O.I. Oxidation kinetics of Zn-5,15 bis(ortho-methoxyphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphyrin with organic peroxides in o-xylene // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. P. 1260-1267. DOI: 10.1134/S1070363208060285.





11. Denis T.G.St., Huang Y.-Y., Hamblin M.R. Cyclic tetrapyrroles in photodynamic therapy: the chemistry of porphyrins and related compounds in medicine. Singapore: World Scient. Publ., 2013. Vol. 27. P. 255-301.
12. Giancola C., Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Starseva O.M., Berezin D.B., Pylina Y.I., Usacheva T., Amato J. Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the KRAS oncogene promoter // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. Vol. 145. P. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
13. Каримов Д.Р., Березин Д.Б., Томилова И.К. Корролы как ароматические аналоги корриноидов и витамина В<sub>12</sub>: синтез, структурные особенности и свойства макрогетероциклов, перспективы химии материалов на их основе // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2020. Т. 1, вып. 1. P. 9-56. DOI: 10.52957/27821900\_2020\_01\_9. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1no1>
14. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al. Macroheterocyclic compounds - a key building block in new functional materials and molecular devices // *Macroheterocycles*. 2020. Vol. 13, no. 4. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
15. Kustov A.V., Morshnev P.K., Kukushkina N.V. et al. Solvation, cancer cell photoinactivation and the interaction of chlorin photosensitizers with a potential passive carrier non-ionic surfactant Tween 80 // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. P. 5294. DOI: 10.3390/ijms23105294.
16. Kustov A.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Berezin M.B. Blood porphyrins in binary mixtures of N,N-dimethylformamide with 1-octanol and chloroform: the energetic of solvation, solute-cosolvent interactions and model calculations // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 83. P. 104-109. DOI: 10.1016/j.jct.2014.12.013.
17. Kustov A.V., Smirnova N.L., Morshnev Ph.K. et al. Transurethral resection of non-muscle invasive bladder tumors combined with fluorescence diagnosis and photodynamic therapy with chlorin e<sub>6</sub>-type photosensitizers // *J. Clin. Med.* 2022. Vol. 11, no.1. P. 233. DOI: 10.3390/jcm11010233.
18. Шухто О.В., Худяева И.С., Белых Д.В., Березин Д.Б. Агрегация гидрофобных хлоринов с фрагментами антимикробных препаратов в водных растворах этанола и Твин 80 // *Известия вузов. Химия и хим. технол.* 2021. Т. 64, вып. 11. С. 86-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6500.
19. Berezin D.B., Makarov V.V., Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Kustov A.V. Aggregation water soluble octaanionic phthalocyanines behavior and their photoinactivation antimicrobial effect in vitro // *Mend. Commun.* 2020. Vol. 30, no. 5. P. 621-623. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.023.
20. Kustov A.V., Belykh D.V., Startseva O.M., Kruchin S.O., Venediktov E.A., Berezin D.B. New photosensitizers developed on a methylpheophorbide a platform for photodynamic therapy: Synthesis, singlet oxygen generation and modeling of passive membrane transport // *Pharmaceutica Analytica Acta*. 2016. Vol. 7, no. 5. P. 480-484. DOI: 10.4172/2153-2435.1000480.
21. Kustov A.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Berezin M.B. Thermodynamics of solution of proto- and mesoporphyrins in N,N-dimethylformamide // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. Vol. 89. P. 123-126. DOI: 10.1016/j.jct.2015.05.016.
22. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Wiley: Toronto, 1981. 286 p.
23. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Electrochemistry of metalloporphyrins in non-aqueous media. The porphyrin handbook. Acad. Press: New York, 2000. Vol. 8. P. 1-114.
24. Kadish K.M., Royal G., Van Caemelbecke E., Gueletti L. Metalloporphyrins in non-aqueous media: database of redox potentials. The porphyrin handbook. Acad. Press: New York, 2000. Vol. 9. P. 1-219.
25. Сидоров А.Н., Маслов В.Г. Отрицательные ионы тетрапиррольных соединений // *Успехи химии*. 1975. Т. 44, вып. 4. С. 577-601.
26. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа, 2003. С. 242-248.
27. Вульфсон С.В., Каляя О.Л., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А. Окислительно-восстановительные реакции фталоцианинов и родственных соединений. Кинетика и механизм взаимодействия фталоцианинов с перекисью бензоила // *Журн. орган. химии*. 1974. Т. 44, вып. 8. С. 1757-1763.
28. Li R., Zhang X., Zhu P., Ng D. K. P., Kobayashi N., Jiang J. Electron-donating or withdrawing nature of substituents revealed by the electrochemistry of metal-free phthalocyanines // *Inorg. Chem.* 2006. Vol. 45, no. 5. P. 2327-2334. DOI: 10.1021/ic051931k.
29. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. 424 с.



30. Березин Б.Д., Сенникова Г.В. Кинетика окислительной деструкции комплексов фталоцианина и феофитина // *Журн. физ. химии*. 1969. Т. 43, вып. 10. С. 2499-2504.
31. Потапова Т.И., Петрова Т.А., Лисова Н.Н., Березин Б.Д. Окислительная деструкция тетрабензопорфирина и его замещенных // *Известия вузов. Химия и хим. технол.* 1989. Т. 32, вып. 1. С. 42-45.
32. Акопов А.С., Быкова В.В., Березин Б.Д. Кинетика окислительной деструкции тетра-2,3-пиридинпорфирина и его комплексов в реакции с перекисью водорода // *Журн. орган. химии*. 1983. Т. 19, вып. 3. С. 581-585.
33. Антига Е.В., Баранников В.П., Березин М.Б., Вьюгин А.И. Физическая химия растворов макрогетероциклических соединений // *Сборник "Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов"*. Иваново: ИХР РАН, 2001. С. 217-248.
34. Pop S.-F., Ion R.-M., Corobea M.C., Raditoiu V. Spectral and thermal investigations of porphyrin and phthalocyanine nanomaterials // *J. Optoelectr. Adv. Mater.* 2011. Vol. 13, no. 7. P. 906-911.
35. Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Баранников В.П., Семейкин А.С. Исследование термоустойчивости порфиринов с химически активной NH-связью и их ассоциатов с электронодонорными растворителями // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85, вып. 12. С. 2325-2330. DOI: 10.1134/S0036024411120041.
36. Шорманова Л.П., Березин Б.Д. Окислительная деструкция полимерного фталоцианина и его комплексных соединений // *Высокомолек. соед.* 1970. Т. 12, вып. 3, С. 692-696.
37. Senge M.O., Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Highly substituted porphyrins. The porphyrin handbook. Acad. Press: New York, 2000. Vol. 1. P. 239-347.
38. Flitsch W. Hydrogenated porphyrin derivatives: hydroporphyrins // *Adv. Heterocycl. Chem.* 1988. Vol. 43. P. 73-126. DOI: 10.1016/S0065-2725(08)60253-6.
39. Veyrat M., Ramasseul R., Turowska-Tyrk I., Scheidt W.R., Autret M., Kadish K.M., Marchon J.-C. Nickel(II) and Zinc(II) meso-tetracyclohexylporphyrins. Structural and electronic effects induced by meso-cyclohexyl substitution in metalloporphyrins // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, no. 8. P. 1772-1779. DOI: 10.1021/ic981233i.
40. Березин Д.Б. N-замещенные порфириноиды: строение, спектроскопия, реакционная способность. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrücken, 2012. 56 с.
41. Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С. Проявление структурных особенностей молекул порфиринов в их ЭСП // *Опт. спектроскопия*. 1996. Т. 80, вып. 4. С. 618-626.
42. Кустов А.В., Березин Д.Б., Стрельников А.И., Лапочкина Н.П. Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования. Практическое руководство / под ред. проф. А.К. Гагуа. М.: Ларго, 2020. 108 с.
43. Kustov A.V., Morshnev Ph.K., Kukushkina N.V., Krestyaninov M.A., Smirnova N.L., Berezin D.B., Kukurina G.N., Belykh D.V. The effect of molecular structure of chlorin photosensitizers on photo-bleaching of 1,3-diphenylisobenzofurane – the possible evidence of iodine reactive species formation // *Comptes Rendus Chimie*. 2022. Vol. 25. P. 97-102. DOI: 10.5802/crchim.158.
44. Венедиктов Е.А., Туликова Е.Ю., Рожкова Е.П., Белых Д.В., Худяева И.С., Березин Д.Б. Синтез, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства трикатионного производного хлорина е<sub>6</sub> с триметиламмонийными группами // *Макрогетероциклы*. 2017. Т. 10, вып. 3. С. 295-300. DOI: 10.6060/mhc170404v.
45. Березин Д.Б., Лихонина А.Е. Влияние среды на флуоресцентные характеристики, фото- и термоустойчивость собственно порфиринов различного строения // *Журн. общей химии*. 2018. Т. 88, вып. 10. С. 1651-1658. DOI: 10.1134/S0044460X18100116.
46. Takeda J., Ohya T., Sato M. A ferrochelate transition-state model. Rapid incorporation of copper (II) into nonplanar dodecaphenylporphyrin // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31, no. 13. P. 2877-2880. DOI: 10.1021/ic00039a038.
47. Sazanovich I.V., Van Hoek A., Panarin A.Yu., Bolotin V.L., Semeykin A.S., Berezin D.B., Chirvony V.S. The photophysical and metal coordination properties of the N-CH<sub>3</sub> substituted porphyrins: H(NCH<sub>3</sub>)TPP vs H(NCH<sub>3</sub>)OEP // *J. Porph. Phthaloc.* 2005. Vol. 9, no. 1. P. 59-67. DOI: 10.1142/S1088424605000113.
48. Березин Д.Б. Роль энтропийного фактора в кинетике комплексообразования неплоских порфиринов с локализованным и делокализованным типом NH-связи // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022.



Т. 3, вып. 1. С. 48-57. DOI: 10.52957/27821900\_2022\_01\_48. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

49. **Ongayi O., Fronczek F.R., Vicente M.G.H.** Benzoylbiliverdins from chemical oxidation of dodeca-substituted porphyrins // *Chem. Comm.* 2003. Vol. 9, no. 18. P. 2298-2299. DOI: 10.1039/B306586C.

*Поступила в редакцию 29.08.2022*

*Одобрена после рецензирования 12.09.2022*

*Принята к опубликованию 12.09.2022*