



Научная статья

УДК 547.979.733:544.164:544.42

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_48

РОЛЬ ЭНТРОПИЙНОГО ФАКТОРА В КИНЕТИКЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕПЛОСКИХ ПОРФИРИНОВ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМ И ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМ ТИПОМ NH-СВЯЗИ

Д. Б. Березин

Дмитрий Борисович Березин, д-р хим. наук, профессор

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, berezin@isuct.ru

Ключевые слова:

тетрапиррольные макрогетероциклические соединения; порфирины; реакция комплексообразования; химическая активность NH-связи; энтропия активации

Аннотация. Установлено, что проявление химической активности NH-связей в молекулах порфиринов, характерное для макроциклов с плоской или неплоской поляризованной структурой, не ограничивается возрастанием скорости индикаторной реакции их металлокомплексообразования в электронодонорных средах по сравнению с протонодонорными. Оно также выражается в изменении энтропии процесса в сторону более положительных величин по мере усиления электронодонорных свойств растворителя, что обусловлено образованием молекулярных комплексов «порфирин - электронодонор», повышающих сольватацию исходного состояния в реакции комплексообразования. На примере N- и додеказамещенных порфиринов продемонстрировано, что деформация плоской структуры макроцикла H_2P , не сопровождающаяся заметной поляризацией молекулы, не приводит к появлению химической активности NH-связей.

Для цитирования:

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. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Большинство физико-химических свойств порфиринов (H_2P) и их аналогов – порфириноидов (H_nPn), в особенности, тех, которые связаны с реакционной способностью координационной полости молекул, контролируются макроциклическим эффектом (МЦЭ) [1, 2]. Так, проявление МЦЭ обнаружено в процессах сольватации этих макрогетероциклов [3, 4], реакциях их комплексообразования [5-7], процессах диссоциации металлокомплексов [8, 9], а также в изменении NH-кислотности соединений в процессах полного переноса протона [10-13] и незавершенного [14-18] кислотно-основного взаимодействия.



Макроциклический эффект в случае ароматических макрогетероциклов (МГЦ) – это не только эффект пространственного экранирования реакционных центров молекул, понижающий их реакционную способность, как было принято считать ранее [1], но и эффект π -электронного воздействия, который в ряде случаев может противодействовать в плане изменения реакционной способности молекул эффекту стерическому [2]. Именно по этой причине необычной (нелинейной) оказалась зависимость некоторых, в частности, кислотных и комплексообразующих свойств МГЦ от строения молекул. Так, например, изменение NH-кислотности происходило не по мере роста экранирующей способности π -системы молекулы, что было бы закономерно, а в соответствии с различными структурными факторами, приводящими к ее поляризации. Например, рост NH-кислотности H_2P осуществлялся как с увеличением ароматичности молекул, в частности, при переходе от порфиринов к их *мезо*-аза-аналогам [2], так и, напротив, с ростом их непланарности, но только в том случае, если неплоский макроцикл находился при этом в поляризованной, так называемой «седлообразной» конформации, обладающей дипольным моментом не менее 1.5 Д [19, 20]. Природа поляризации «седлообразно-неплоского» МГЦ показана на рис. 1.

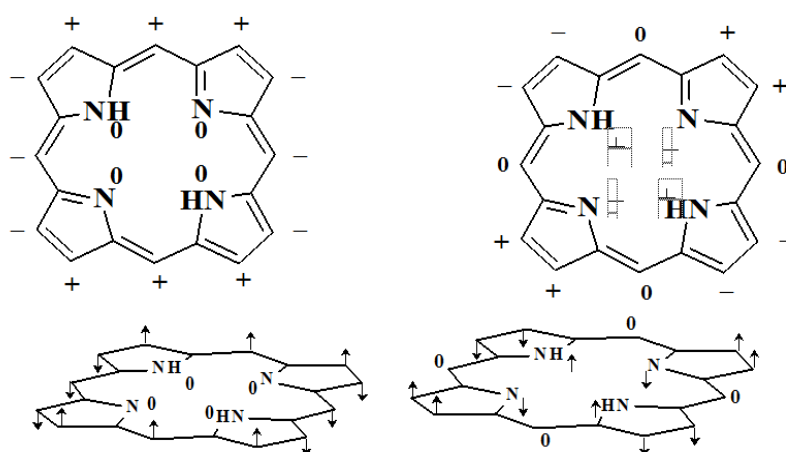
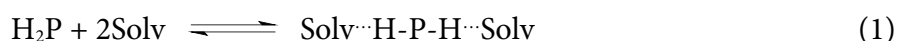


Рис. 1. Основные - рифленая (слева, $\mu=0$) и седлообразная (справа, $\mu \neq 0$) - неплоские конформации порфиринов («+», «-» и «0» символизируют расположение атомов над, под и в плоскости макроцикла соответственно)

Такие структурные изменения плоскостного строения приводили не только к росту NH-кислотности молекул МГЦ в целом, но и к повышению так называемой химической активности NH-связей [2, 16], которая проявляется в способности молекул к взаимодействию со слабыми органическими основаниями (DMF, DMSO и др.) с образованием H-связанных молекулярных комплексов (1) [14, 15, 17, 18].

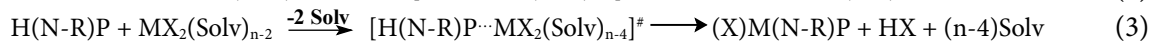
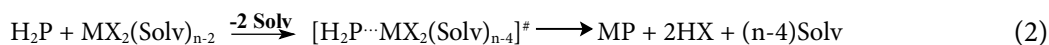


Образование таких комплексов доказано как экспериментально методами электронной, флуоресцентной и ЯМР-спектроскопии, термогравиметрии и калориметрии [17, 18, 21, 22], но и с помощью квантово-химических методов анализа (DFT, NBO) [18, 23].

Поляризация NH-связей в молекуле H_2P , приводящая к их делокализации, является, согласно механизму реакции комплексообразования этих МГЦ, одним из



важнейших факторов, понижающим ее активационный барьер и увеличивающим скорость процесса (2) [5, 24]. В случае моноанионных лигандов N-замещенных аналогов порфиринов (соед. 1, 2) уравнение реакции (2) преобразуется в (3):



Зачастую повышение химической активности NH-связей в реакции (2) проявляется в нарушении характерного для реакций с участием H_2P кинетического компенсационного эффекта (ККЭ), т.е. линейной зависимости активационных параметров процесса – энергии активации (E_a , кДж·моль⁻¹ или ΔH^\ddagger) и изменения энтропии (ΔS^\ddagger , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при образовании переходного состояния реакции (1) [24-26]. Предположительно поляризация NH-связей в составе макроциклического лиганда приводит к росту величины ΔS^\ddagger в ходе реакции (2), что свидетельствует об увеличении эффективности сольватации переходного состояния с поляризованными NH-связями [24]. В разные годы природа ККЭ трактовалась различными авторами [2, 5, 24]. Характерный пример отклонения зависимости $\Delta S^\ddagger = f(E_a)$ обнаружен в работе [27], где было показано, что для каждой группы NH-активных МГЦ, в частности неплоских и, напротив, высокоароматичных, наблюдается свой индивидуальный тип прямой ККЭ (рис. 2). Причем рост величины ΔS^\ddagger реакции (2) происходит при переходе от классических собственно порфиринов как по мере искажения плоской структуры молекулы, так и с увеличением ее жесткости, поскольку оба фактора вызывают рост химической активности NH-связей.

Действие макроциклического эффекта распространяется не только на собственно порфирины, но и на все циклические порфириноподобные соединения, в частности, ароматические производные витамина B_{12} корролы [28]. Так, на основании анализа экспериментальных данных были сформулированы основные критерии обнаружения химической активности NH-связей в молекулах порфиринов [2, 15], а позже – их аналогов [18]. Показано, что химическая активность NH-связей в молекулах ароматических МГЦ может быть достигнута при выполнении нескольких условий:

- изменение структуры макроцикла до жесткой ароматичной, либо напротив, до сильно-неплоской при условии поляризации молекулы;
- наличие в молекуле электроноакцепторных групп, либо групп различной электронной природы, приводящих к поляризации π -хромофора по типу «пуш-пул» эффекта;
- изменение свойств среды, способствующее поляризации NH-связей молекулы H_2P посредством сольватации, например, молекулами электронодонорных растворителей.

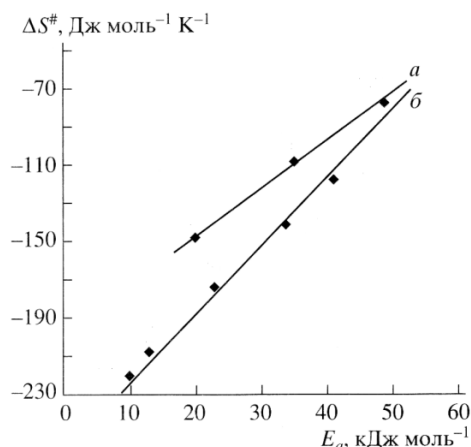


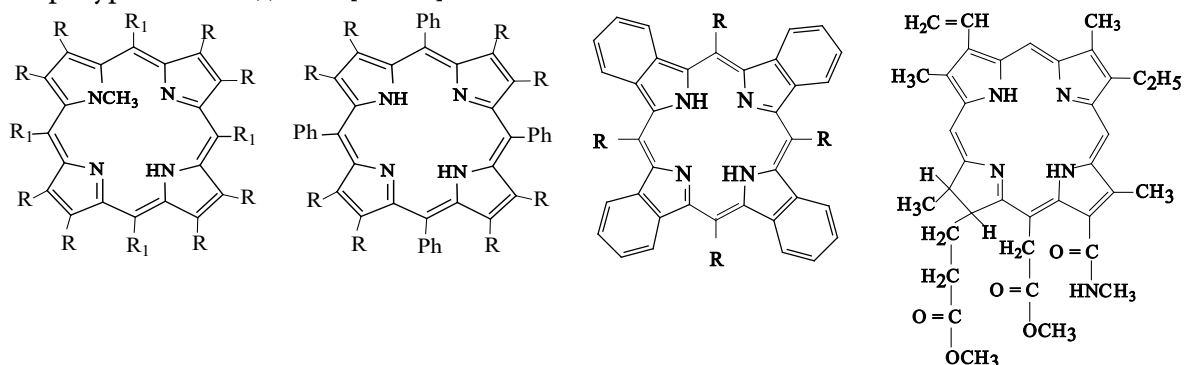
Рис. 2. Кинетический компенсационный эффект в реакции комплексообразования (2, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, CH_3CN) пространственно искаженных (а) и жестких (б) порфиринов с химически активными NH-связями [27]



Настоящая работа посвящена анализу кинетических параметров индикаторной реакции металлокомплексобразования (2) на примере неплоских N-замещенных аналогов порфиринов (соед. 1-2), а также додеказамещенных H_2P (соед. 3-6) солями цинка (II) и кобальта (II) в среде бензола и DMF с целью обнаружения новых фактов проявления химической активации NH-связей под влиянием молекул электронодонорного растворителя в энтропийных характеристиках реакции (2).

Экспериментальная часть

Порфирины 1 - 6 синтезированы и спектрально идентифицированы по известным литературным методикам [29, 30].



1 R = Et; R_1 = H

2 R = H; R_1 = Ph

3 R = H

4 R = Et

5 R = Ph

6 R = Br

7 R = H

8 R = Ph

9

Растворители - ацетон (Me_2CO , ч), бензол (C_6H_6 , чда), диметилформамид (DMF, чда), диметилсульфоксид (DMSO, ч), пиридин (Py, ч) 1-пропанол (*n*-PrOH, чда) – подвергались дополнительной очистке согласно рекомендациям [31]. Контроль содержания воды в растворителях осуществлялся по методике Фишера. Ацетаты и ацетилацетонаты цинка(II) и кобальта (II) марки «хч» высушивались в эксикаторе над P_2O_5 и использовались без дополнительной очистки.

Кинетические измерения реакции комплексообразования (2, 3) проводили в температурном интервале 298–318 К в среде DMF и C_6H_6 . Концентрация макроциклического лиганда во всех случаях составляла $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, реакция проводилась в 100-кратном молярном избытке соли. Растворы H_2P и соли перед экспериментом термостатировали, объединяли и быстро помещали в термостатированную камеру спектрофотометра. В ходе реакции (2) оптическую плотность пигмента в зависимости от типа лиганда регистрировали на рабочей длине волны 620–720 нм через равные промежутки времени. Подробное описание методики эксперимента и расчета кинетических параметров реакции (2) приведено в [32].

Обсуждение результатов

Эффективным средством управления реакционной способностью координационной полости (N_4H_2) порфиринов и их аналогов является регулирование химической активности (степени делокализации) внутрициклических NH-связей [2]. По своей



π -электронной и геометрической структуре под определение NH-активных H_2P лучше всего подпадают азапорфирины, обладающие жестким макроциклом [2, 6, 10, 14], и неплатские из-за перегруженности объемными заместителями на периферии молекулы додека-замещенные порфирины [2, 7, 13, 15], а также некоторые их производные, порфириноиды с асимметрично-поляризованной структурой молекул [18, 28].

Характер протекания реакции (2) комплексообразования порфиринов с солями металлов сильно зависит от природы растворителя и, в частности, от его донорно-акцепторных свойств, а также полярности [2, 5, 7, 16]. Вместе с тем химическая активация NH-связей порфиринов с помощью молекул электронодонорного растворителя может оказывать на реакцию (2) более существенное влияние, чем строение и прочность координационной сферы соли, участвующей в процессе комплексообразования [16].

Порфирины с высокой активностью NH-связей легко различимы при сравнении их ЭСП в каком-либо инертном или слабосольтватирующем (бензол) и электронодонорном (DMF) растворителях, поскольку в среде последних образуют спектрально различные молекулярные комплексы с частичным переносом NH-протона МГЦ на молекулу электронодонорного компонента раствора (1) (рис. 3). Додеказамещенные H_2P (соед. 5 и 6, рис. 3) могут взаимодействовать не только с такими сильными электронодонорами, как Pu и DMF, но и с ацетоном и 1-пропанолом.

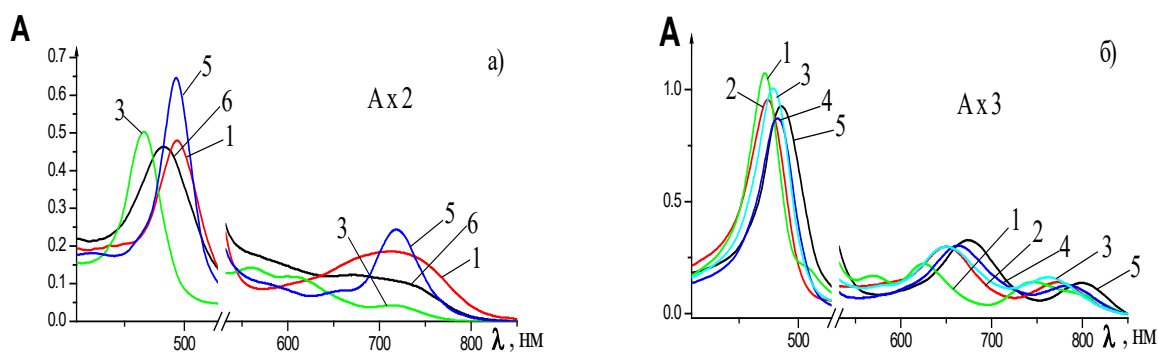


Рис. 3. Электронные спектры поглощения $H_2(\beta-Ph)_8TPP$ (соед. 5) (а) и $H_2(\beta-Br)_8TPP$ (соед. 6) (б) в органических растворителях: 1 – DMSO; 2 – Me_2CO ; 3 – C_6H_6 ; 4 – DMF; 5 – Pu ; 6 – $n-PrOH$)

Для более детальной оценки способности H_2P к делокализации NH-связей можно применить кинетический критерий NH-активности [15], согласно которому порфирин является химически NH-активным, если скорость его координации в среде электронодонорного растворителя (DMF, DMSO, Pu) в сравнимых условиях выше, чем скорость реакции в протондонорном растворителе (НОАс) или же она растет с увеличением электронодонорной способности и(или) диэлектрической проницаемости среды ϵ . Этому критерию удовлетворяют как неплатские (например, додеказамещенные), так и жесткие (например, порфиразины) «неклассические» порфирины.

Закономерные изменения скорости реакции (2) порфиринов с классическими и неклассическими свойствами при замене растворителя наблюдались ранее во многих работах, посвященных исследованиям кинетики комплексообразования порфиразинов [6, 10], бензопорфиринов [2, 33, 34] или додека-замещенных H_2P [7, 16]. Так, добавки протондоноров (НОАс) подавляли NH-активность и понижали скорость



реакции (2) [33]. Напротив, переход от чистого пиридина к системе $\text{Py} - 1\text{M Et}_2\text{NH}$ увеличивал скорость реакции (2) с ацетатом цинка при 298 К в 120 и 40 раз соответственно [34]. При этом была обнаружена линейная зависимость величины константы скорости k_v от концентрации диэтиламина (рис. 4). Скорость реакции H_2P с локализованным типом NH -связей (соед. 3), напротив, снижалась примерно в 5 раз в присутствии 1М Et_2NH [34].

Аналогичным образом влияли добавки диэтиламина в диметилформамидный раствор природного, химически модифицированного хлорина 9, на скорость его реакции с ацетатом меди(II) [35], которая в присутствии 0.1М Et_2NH возросла в 1.5 раза, тогда как у соответствующего форбинового производного хлорофилла *a*, напротив, понижалась примерно вдвое.

Хотя ни одно из рассмотренных выше МГЦ (соед. 7-9) не изменяет электронный спектр в электронодонорных средах, кинетические измерения реакции комплексообразования (2) в присутствии электронодонаора позволяют выявить наличие у них даже слабо выраженной NH -активности.

Можно предполагать, что N -замещенные порфириноиды (например, соед. 1, 2), не относятся к типичным NH -активным H_2P , поскольку не изменяют свой ЭСП в электронодонорных средах. Кинетическое исследование реакции (3) дает возможность подтвердить или опровергнуть это утверждение в отношении N -замещенных лигандов. Из полученных экспериментальных данных [2] следует, что скорости комплексообразования N -замещенных соединений 1 и 2 с солями цинка понижаются по мере увеличения электронодонорности растворителя: $n\text{-PrOH} > \text{DMF} > \text{DMSO} > \text{Py}$, что соответствует поведению классических порфиринов с локализованной NH -связью. Вместе с тем, показано, что небольшие добавки протонодонаора (1.06% HOAc) к раствору порфирина и ацетата цинка в DMF или DMSO полностью блокируют реакцию координации, либо переводят ее в состояние равновесия. Причинами в этом случае являются высокая основность N -замещенных порфириновых лигандов (образующиеся в кислой среде дикатионы неактивны в реакции (3)), а также низкая устойчивость соответствующих комплексов цинка [2]. Таким образом, поведение N -замещенных порфиринов в реакции комплексообразования является типичным для классических, не обладающих химической активностью NH -связей, H_2P , таких как мезо-тетрафенилпорфин (H_2TPP , соед. 3).

Большинство додеказамещенных порфиринов, например октабромтетрафенилпорфин ($\text{H}_2(\beta\text{-Br})_8\text{TPP}$, 6), октаэтилтетрафенилпорфин ($\text{H}_2(\beta\text{-Et})_8\text{TPP}$, 4), додекафенилпорфин ($\text{H}_2(\beta\text{-Ph})_8\text{TPP}$, 5), тетрафенилтетрабензопорфин (H_2TPTBP , 8) и другие, напротив, показывают типичное «неклассическое поведение» в реакции (2), удовлетворяя кинетическому критерию NH -активности H_2P [15]. Согласно ему эти соединения могут быть

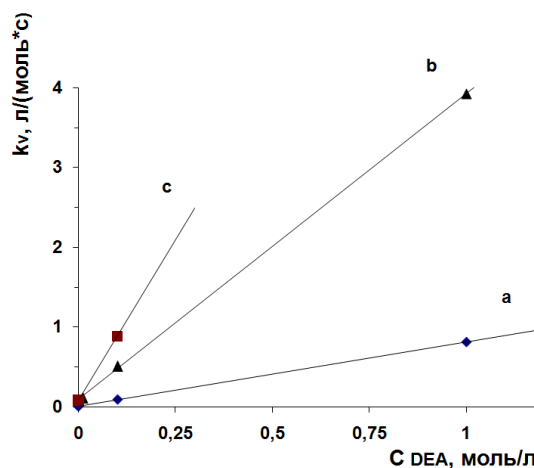


Рис. 4. Зависимость истинной константы скорости реакции (2) (k_v^{298} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) от концентрации Et_2NH (DEA , C_{DEA} , $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$) для H_2TBP (соед. 7) в системе “ $\text{Py} \div \text{Et}_2\text{NH}$ ” (a), $\text{H}_2\text{TBP}(\text{Ph})_4$ (соед. 8) в системе “ $\text{Py} \div \text{Et}_2\text{NH}$ ” (b) и $\text{H}_2\text{TBP}(\text{Ph})_4$ в системе “ $\text{DMSO} \div \text{Et}_2\text{NH}$ ” (c)



расположены в ряд по увеличению химической активности NH-связей следующим образом: H_2TPP (3) < H_2TPTBP (8) < $H_2(\beta-Et)_8TPP$ (4) < $H_2(\beta-Ph)_8TPP$ (5) < $H_2(\beta-Br)_8TPP$ (6). В аналогичном ряду батохромно смещается I полоса в ЭСП этих соединений, зарегистрированных в DMF: 647 нм (3) < 697 нм (8) < 717 нм (4) < 718 нм (5) < 784 нм (6). На степень проявления химической активности NH-связей в молекулах неплоских порфиринов оказывает влияние не только выраженная седлообразно-неплоская деформация симметричной молекулы, приводящая к появлению дипольного момента [2], но и наличие в молекуле электронодонорных и (или) электроноакцепторных заместителей, поляризующей хромофор. Например, молекула октабромтетрафенилпорфина **6**, имея приблизительно одинаковую степень непланарности с другими додека-замещенными H_2P (соед. **4**, **5**) в кристалле и растворе [15], проявляет большую химическую NH-активность, поскольку наличие восьми атомов брома в β -положениях приводит к возникновению в ней «*пуш-пул*»-эффекта.

Рассмотрим, каким образом расположены изученные неплоские додека- и N-замещенные порфирины в ряду скоростей комплексообразования в среде DMF (табл. 1). Главный, во многом неожиданный вывод, который можно сделать на основании данных таблицы 1, состоит в том, что с большинством изученных солей в одинаковых концентрационных условиях NH-активные додеказамещенные H_2P (соед. **4**, **5**) реагируют медленнее неплоских, но имеющих локализованную NH-связь N-замещенных порфиринов (соед. **1**, **2**). При этом более плоский $H(N-Me)(\beta-Et)_8P$ (**1**) как правило, реагирует в DMF медленнее деформированного $H(N-Me)TPP$ (**2**) [36]. В работах [10, 14] исследованы NH-делокализованные структуры азапорфиринов в основных средах и показано, что активация NH-связи в макроцикле благоприятствует протеканию реакции (2) только до определенного предела. Если в составе молекулярного N-связанного комплекса с переносом NH-протона порфирина на молекулу электронодонорного растворителя возникают стабильные структуры с устойчивым аксиальным экранированием реакционного центра H_2P , то реакция (2) может и существенно замедляться.

Таблица 1. Изменение скорости реакций (2, 3) неплоских порфиринов (**1**, **2**, **4**, **5**) в системе DMF – MX_2

Соль 3d-металла	Ряд скоростей реакции (2, 3)
$Cu(OAc)_2$	$1 < 5 < 4 < 2$
$Cu(Acac)_2$	$1 < 5 < 4 < 2$
$Cd(OAc)_2$	$4, 5 \ll 1 < 2$
$Cd(Acac)_2$	$5, 4 \ll 1 < 2$
$Zn(OAc)_2$	$4, 5 \ll 1 < 2$
$Zn(Acac)_2$	$5 \approx 4 < 2 < 1$
$Co(OAc)_2$	$4 < 5$
$Co(Acac)_2$	$5 < 4$

Нами обнаружены существенные различия в кинетических параметрах реакции (2, 3) комплексообразования N- (соед. **1**, **2**) и додека- (соед. **4**, **5**) замещенных молекул порфиринов, принимающих в растворе неплоские, преимущественно седлообразные, но различающиеся по симметрии и степени деформированности конформации. Несложно заметить (табл. 2), что изменение энтропии ΔS^\ddagger в ходе активации реагентов реакции (2, 3) для додеказамещенных всегда более положительно, чем N-замещенных порфиринов, причем только в электронодонорном растворителе (DMF).

**Таблица 2.** Влияние природы порфирина (соед. 1, 2, 4, 5) на изменение активационных параметров реакции (2, 3) с солями Zn(II) и Co(II) в C₆H₆ и DMF

Порфирин	Соль	Растворитель	k_v^{298} , л/моль*с	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль*К
H(N-Me)(β -Et) ₈ P (1)	Co(OAc) ₂	DMF	30.94±1.39	53.6±1.3	-63±2
	Co(Acac) ₂		18.13±0.69	59.7±1.8	-29±1
	Co(Acac) ₂	C ₆ H ₆	Очень медленно		
H(N-Me)TPP (2)	Zn(OAc) ₂	DMF	6.14±0.41	34.1±0.9	-124±6
	Zn(Acac) ₂		12.51±0.50	40.2±1.2	-97±3
	Zn(Acac) ₂	C ₆ H ₆	Очень медленно		
H ₂ (β -Et) ₈ TPP (4)	Zn(OAc) ₂	DMF	9.66±0.11	62.6±0.7	-24±1
	Zn(Acac) ₂		4.01±0.21	88.9±4.0	56±2
	Co(OAc) ₂		17.55±0.47	60.0±2.2	-26±1
H ₂ P(β -Ph) ₈ TPP (5)	Zn(OAc) ₂	DMF DMF C ₆ H ₆	1.81±0.05	93.2±2.3	64±1
	Zn(Acac) ₂		5.29±0.21	68.5±2.1	-9±1
	Zn(Acac) ₂		83.79±2.18	32.5±1.3	-108±4
	Co(OAc) ₂	DMF DMF	5.39±0.30	77.8±1.8	22±1
	Co(Acac) ₂		2.58±0.09	77.1±3.6	13±1
	Co(Acac) ₂	C ₆ H ₆	10.48±0.56	79.3±3.1	-32±1

Изменение энтропии реакции, протекающей в растворе без изменения числа моль вещества, соотносится с изменением сольватации частиц в ходе формирования переходного состояния [5, 24]. С этих позиций рост величины ΔS^\ddagger в реакциях (2, 3) может объясняться либо десольватацией переходного состояния, что маловероятно, либо дополнительной (в определенных условиях) сольватацией исходных реагентов. По нашему мнению, рост величины ΔS^\ddagger реакции комплексообразования NH-активных додеказамещенных порфиринов в электронодонорном растворителе непосредственно связан с их способностью образовывать H-связанные молекулярные комплексы с электронодонорами. В случае неполярной среды или NH-неактивных соединений увеличения ΔS^\ddagger в реакции (2) не происходит.

Образование молекулярного комплекса приводит к росту сольватации исходного H₂P в реакции (2) и ускорению этой реакции за счет ее активации NH-связей по сравнению с NH-неактивными порфиринами. Известно [2, 5, 24], что одним из наиболее энергоемких вкладов в общую энергетику реакции (2) является диссоциация связей NH в составе лиганда H₂P. Активация NH-связей и образование комплекса с электронодонором характерно для додеказамещенных H₂P (соед. 4-6, 8) и не характерно для N-замещенных аналогов порфиринов (соед. 1, 2), что отражается на активационных параметрах реакции их металлокомплексообразования (табл. 2).

Таким образом, в настоящей работе показано, что проявление химической активности NH-связей молекул порфиринов, характерное для МГЦ с плоской или неплюской поляризованной структурой, не ограничивается возрастанием скорости индикаторной реакции их металлокомплексообразования (2) в электронодонорных средах по сравнению с протондонорными, но также выражается в изменении величины ΔS^\ddagger в сторону



более положительных величин по мере усиления электронодонорных свойств растворителя, что обусловлено образованием молекулярных комплексов «Н₂Р-электронодонор», повышающих сольватацию исходного состояния в реакции (2). На примере N- и додеказамещенных порфиринов продемонстрировано, что деформация плоской структуры макроцикла Н₂Р, не сопровождающаяся заметной поляризацией молекулы, не приводит к появлению химической активности NH-связей.

Автор выражает благодарность проф., д.х.н. А.С. Семейкину (КОХ ИГХТУ) за любезное предоставление некоторых объектов исследования. Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Список источников

1. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка, 1985. 256 с.
2. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: ИГХТУ: Красанд, 2010. 421 с.
3. Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Макроциклический эффект сольватации порфиринов // Журн. физич. химии. 1989. Т. 63, № 8. С. 2245-2247.
4. Березин Д.Б., Семейкин А.С., Березин М.Б. Влияние структуры макроцикла на сольватацию неплоских порфиринов в органических растворителях // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83, № 8. С. 1480-1486.
5. Березин Б.Д. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. С. 182-213.
6. Хелевина О.Г., Чиждова Н.В., Березин Б.Д. Особенности комплексообразования солей 3d-металлов с бромпроизводным тетраазапорфина // Коорд. химия. 1991. Т. 17, № 3. С. 400-404.
7. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 45-75.
8. Ключева М.Е., Ломова Т.Н., Березин Б.Д. Прямая количественная оценка макроциклического эффекта в процессе диссоциации комплексов протопорфирина // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 845-850.
9. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и технике. М.: URSS, 2018. 700 с.
10. Stuzhin P.A., Khelevina O.G. Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation // Coord. Chem. Rev. 1996. Vol. 147. P. 41-86. DOI:10.1016/0010-8545(94)01126-5.
11. Stuzhin P.A., Malyasova A.S., Kokareva E., Tarakanov P.A., Koifman O.I., Sheinin V.B. Acid-base properties of tetrapyrizinoporphyrazines. Deprotonation of octaethyltetrapyrizinoporphyrazine in CH₂Cl₂, THF, DMSO and pyridine. The crucial role of water // Dyes Pigm. 2017. Vol. 139. P. 509-516. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.047
12. Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Ivanova Y.B., Kruk N.N. Investigation of acidic and coordination properties of octabromo-substituted porphyrins in the system of 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene-acetonitrile // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89, no. 6. P. 1286-1296. DOI:10.1134/S1070363219060252/
13. Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Ivanova Y.B., Liulkovich L.S., Kruk M.M. Porphyrin acidity and metal ion coordination revisited: electronic substitution effects // J. Incl. Phenomena and Macroscopic Chem. 2017. Vol. 89, no. 3-4. P. 325-332. DOI: 10.1007/s10847-017-0758-9
14. Петров О.А. Кинетические закономерности медленного переноса протонов от β-замещенных порфиринов к органическим основаниям // Журн. физич. химии. 2021. Т. 95, № 4. С. 549-557.
15. Березин Д.Б. Критерии оценки состояния NH связей в молекулах порфиринов // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 6. С. 476-480.
16. Berezin D.B., Berezin B.D. Chemical processes with participation of biological and related compounds. Leiden: Brill, 2008. P. 169-217.
17. Berezin D.B., Karimov D.R. Porphyrins and porphyrin analogs interactions with coordinating organic solvents // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2, no. 1. P. 42-51.
18. Лихонина А.Е., Березин М.Б., Крестьянинов М.А., Березин Д.Б., Н-Связанные молекулярные комплексы фенилзамещенных порфириноидов с электронодонорами // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2021. Т. 64, №. 10. С. 29-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6464



19. Chirvony V.S., Sazanovich I.V., Galievsky V.A., van Hoek A., Schaafsma T.J., Malinovskii V.L., Holten D. Photophysical and structural properties of saddle-shaped free base porphyrins: evidence for an “orthogonal” dipole moment // *J. Phys. Chem.* 2001. Vol. 105, no. 32. P. 7818-7829. DOI:10.1021/JP010274O.
20. Senge M.O. Exercises in molecular gymnastics – bending, stretching and twisting porphyrins // *Chem. Commun.* 2006. P. 243-256. DOI: 10.1039/b511389j
21. 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. физич. химии.* 2011. Т. 85, № 12. С. 2325-2330.
22. Березин Д.Б., Березин М.Б., Каримов Д.Р. Особенности сольватации мезо-трифенилкоррола в органических растворителях по данным калориметрии // *Журн. физич. химии.* 2013. Т. 87, № 4. С. 615-620.
23. Березин Д.Б., Крестьянинов М.А. Строение H-ассоциатов порфиринов, инвертированных порфириноидов и корролов с N,N-диметилформамидом // *Журн. структурн. химии.* 2014. Т. 55, № 5. С. 812-830.
24. Berezin V.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. J. Wiley Publ.: New York-Toronto 1981. 286 p.
25. Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I., Pukhovskaya S.G., Kruk M.M. Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 275. P. 491-498. DOI:10.1016/J.MOLLIQ.2018.11.107
26. Крук Н.Н., Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Койфман О.И. Энтальпийно-энтропийная компенсация при координации иона металла порфиринами: обобщение для свободных оснований и дважды депротонированных макроциклов // *Изв. акад. наук. Серия химическая.* 2020. № 6. С. 1072-1075.
27. Березин Д.Б., Базлова И.Ю., Малкова О.В., Андрианов В.Г. Влияние факторов искажения и ароматизации на кинетику комплексообразования тетрапиррольных макроциклов в ацетонитриле // *Коорд. химия.* 2000. Т. 26, № 4. С. 315-319.
28. Каримов Д.Р., Березин Д.Б., Томилова И.К., Корролы как ароматические аналоги корриноидов и витамина B₁₂: синтез, структурные особенности и свойства макрогетероциклов, перспективы химии материалов на их основе // *От химии к технологии шаг за шагом.* 2020. Т. 1, № 1. P. 9-55. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_9.
29. Lavallee D.K. The chemistry and biochemistry of N-substituted porphyrins. New York, N.Y.: VCH Publishers, 1987. 313 p.
30. Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С. Проявление структурных особенностей молекул порфиринов в их электронных спектрах поглощения // *Оптика и спектроскопия.* 1996. Т. 80, № 4. С. 618-626.
31. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
32. Березин Д.Б., Жарникова Н.В., Андрианов В.Г., Шагунов П.А., Семейкин А.С. Процессы координации N-замещенных порфиринов простыми и хелатными солями цинка в ДМСО // *Коорд. химия.* 2002. Т. 28, № 5. С. 348-355.
33. Березин Д.Б., Толдина О.В. Влияние протондонорного растворителя на протекание реакции комплексообразования классических и неклассических порфиринов в среде пиридина // *Журн. неорганич. химии.* 2002. Т. 47, № 12. С. 2075-2081.
34. Березин Д.Б., Толдина О.В., Кумеев Р.С. Активация NH связей в молекулах тетрабензопорфиринов электронодонорными растворителями // *Журн. физич. химии.* 2004. Т. 78, № 8. С. 1427-1432.
35. Березин Д.Б., Макаров В.В., Плотникова Т.А., Кручин С.О., Кумеев Р.С., Романенко Ю.В., Худяева И.С., Белых Д.В. Спектральные характеристики производных метилфеофорбида *a*, хлорина *e*₆ и их комплексообразование с Cu(II): влияние структурных фрагментов молекул и природы растворителя // *Журн. общей химии.* 2016. Т. 86, № 7. С. 1195-1202.
36. 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-CH₃ substituted porphyrins: H(NCH₃)TPP VS H(NCH₃)OEP // *J. Porph. Phthaloc.* 2005. Vol. 9, no. 1. P. 59-67.

Поступила в редакцию 14.03.2022

Одобрена после рецензирования 21.03.2022

Принята к опубликованию 22.03.2022