

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.127:547.979.733

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОСНОВНОСТИ
ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ МАРГАНЦА И ИХ СВЯЗЬ
СО СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

© 2021 г. Е. Н. Овченкова^{а,*}, Т. Н. Ломова^а

^а Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

*e-mail: enk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 18.12.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Методом спектрофотометрического титрования определены термодинамические константы равновесий протонирования (ацетато)(октакис(4-*трет*-бутилфенил)- и (ацетато)(октакис(3-трифторметилфенил)тетраазапорфинато)марганца(III) в среде трифторуксусная кислота – дихлорметан с использованием функций кислотности Гаммета H_0 для данного смешанного растворителя. Установлен и объяснен с привлечением ранее опубликованных данных для тетраазапорфириновых аналогов эффект усиления основности монопротонированных форм по сравнению с нейтральными. Определена роль функционального замещения и электронного строения координационного центра в формировании кислотно-основного поведения комплексов порфиразинов. Полученные данные актуальны для развития теории реакционной способности макрогетероциклических соединений и практики формирования надмолекулярных 2D- и 3D-структур на основе порфиразинов.

Ключевые слова: органорастворимый марганец(III) тетраазапорфирин, трифторуксусная кислота, дихлорметан, основность, эффект химической структуры

DOI: 10.31857/S0044453721090193

Тетраазапорфирины (порфиразины, H_2TAP) и их металлические производные (MTAP) привлекают внимание исследователей как соединения, свойствами которых можно управлять, варьируя катион металла и систему функционального замещения на периферии макроцикла [1–4]. Имеются в виду электронно-оптические и электрохимические свойства порфиразинов, обеспечивающие полезность этих макроциклических соединений как высокоэффективных и селективных катализаторов [1, 5, 6], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [7, 8], химических сенсоров [9, 10] и магнитных материалов [11]. Для расширения практики использования порфиразинов в свободном и координационно-связанном состоянии необходимы данные о количественных параметрах свойств новых замещенных структур с высокими растворимостью, реакционной активностью по аксиальной оси, диапазоном оптического поглощения, спиновой мультиплетностью.

К порфиразиновым комплексам марганца проявляется повышенный интерес, уже начиная с момента синтеза первого представителя этого класса [12]. Устойчивые комплексы порфиразинов с марганцем могут быть получены, по мень-

шей мере, для Mn в двух степенях окисления и нескольких спиновых состояний [13]. Благодаря множественным окислительно-восстановительным переходам и большой координационной емкости марганца, эти производные способны образовывать термодинамически стабильные смешанно-лигандные соединения, содержащие по аксиальной оси анионы и нейтральные молекулы [14–17]. Порфиразины, имея в своей структуре центры основности, образуют протонированные формы в среде кислот [2, 18]. Сведения о кислотно-основных свойствах порфиразинов способствуют развитию их практического применения и прогрессу в изучении теории реакционной способности макрогетероциклических соединений.

С целью получения достоверных термодинамических констант основности новых порфиразинов и понимания их зависимости от природы функционального замещения в макрогетероцикле мы синтезировали ацетаты октакис(4-*трет*-бутилфенил)- и октакис(3-трифторметилфенил)тетраазапорфина марганца(III), $(AcO)MnTAP(4-tBuPh)_8$ и $(AcO)MnTAP(3-CF_3Ph)_8$ соответственно (рис. 1), установили их химическое строение и исследовали поведение в смесях трифторуксусная кислота – дихлорметан пере-

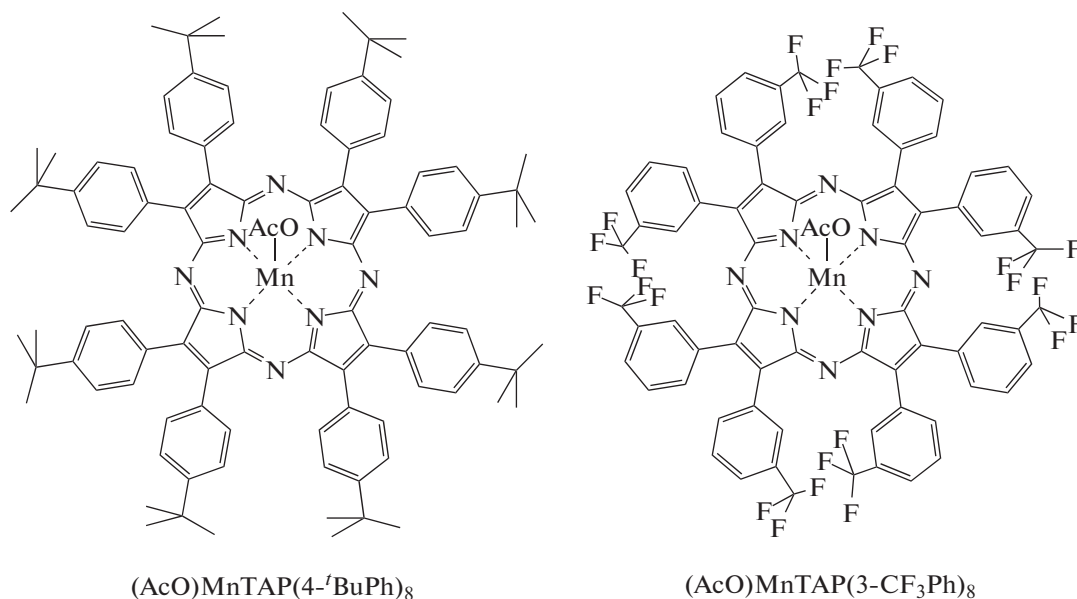


Рис. 1. Химическая структура исследуемых комплексов.

менного состава. Для нейтральных и протонированных форм определили параметры оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

(AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ синтезирован по реакции бис(4-*трет*-бутилфенил)фумаронитрила с ацетатом марганца(II) в среде 2-диметиламиноэтанола при 150°C, (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ – по реакции H₂TAP(3-CF₃Ph)₈ с Mn(AcO)₂ · 4H₂O в кипящем ДМФА при комнатной температуре. Полученные соединения выделены и очищены хроматографически [19].

(AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈. ЭСП в CH₂Cl₂ (λ_{max}, нм (lg ε)): 13 (4.42), 493 (4.38), 674 (4.58); ИК-спектр в KBr (ν, см⁻¹, интенсивность с – сильная, ср – средняя и сл – слабая полоса): 2962 с, 2905 ср, 2868 ср, 1717 сл, 1609 ср, 1477 ср, 1463 ср, 1384 ср, 1364 ср, 1299 сл, 1269 ср, 1197 сл, 1147 сл, 1109 ср, 997 с, 891 с, 850 сл, 839 ср, 811 с, 751 с, 635 сл, 599 сл, 585 сл, 563 ср. Найдено, %: С 78.82, Н 7.47, N 7.31. Вычислено для C₉₈H₁₀₇N₈O₂Mn, %: С 79.32, Н 7.27, N 7.55. Масс-спектр (MALDI-TOF) (*m/e*): 1423.78 [M-AcO]⁺ (вычислено для C₉₆H₁₀₄N₈Mn 1423.0).

(AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈. ЭСП в CH₂Cl₂ (λ_{max}, нм (lg ε)): 406 (4.57), 461 (4.32), 654 (4.71); ИК-спектр в KBr (ν, см⁻¹): 1719 сл, 1620 сл, 1481 сл, 1420 сл, 1384 сл, 1330 сл, 1312 с, 1279 сл, 1169 с, 1128 с, 1098 ср, 1076 с, 1016 ср, 920 ср, 810 ср, 762 ср, 722 ср, 699 с. Найдено, %: С 54.33, Н 2.40,

N 6.95. Вычислено для C₇₄H₃₅N₈F₂₄O₂Mn, %: С 56.29, Н 2.23, N 7.10. Масс-спектр (MALDI-TOF) (*m/e*): 1519.95 [M-AcO]⁺ (вычислено для C₇₂H₃₂N₈F₂₄Mn 1519.0).

Оборудование

Использованы спектрофотометр Agilent 8454, спектрометр VERTEX 80v, спектрометр Bruker Autoflex (MALDI-TOF) для получения ЭСП, ИК- и масс-спектров соответственно и элементный анализатор Euro EA 3000.

Термодинамика

Кислотно-основные свойства (AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ и (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ изучены при 298 К методом время-зависимого спектрофотометрического титрования [20] трифторуксусной кислотой растворов с постоянной концентрацией соединений (2 × 10⁻⁵ моль/л) в CH₂Cl₂. Используются трифторуксусная кислота (УФ, фирма Panreac) и дихлорметан, очищенный перегонкой над карбонатом калия (т. кип. 313 К).

Численные значения констант протонирования и число присоединяемых протонов определены оптимизацией линейных зависимостей в координатах уравнения Гаммета для времени установления равновесий 0 и τ:

$$pK = nH_0 + \lg((A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)). \quad (1)$$

Здесь A₀, A_p и A_∞ – значения оптической плотности растворов на рабочих длинах волн (см. далее) в отсутствие кислоты, в ходе спектрофотометри-

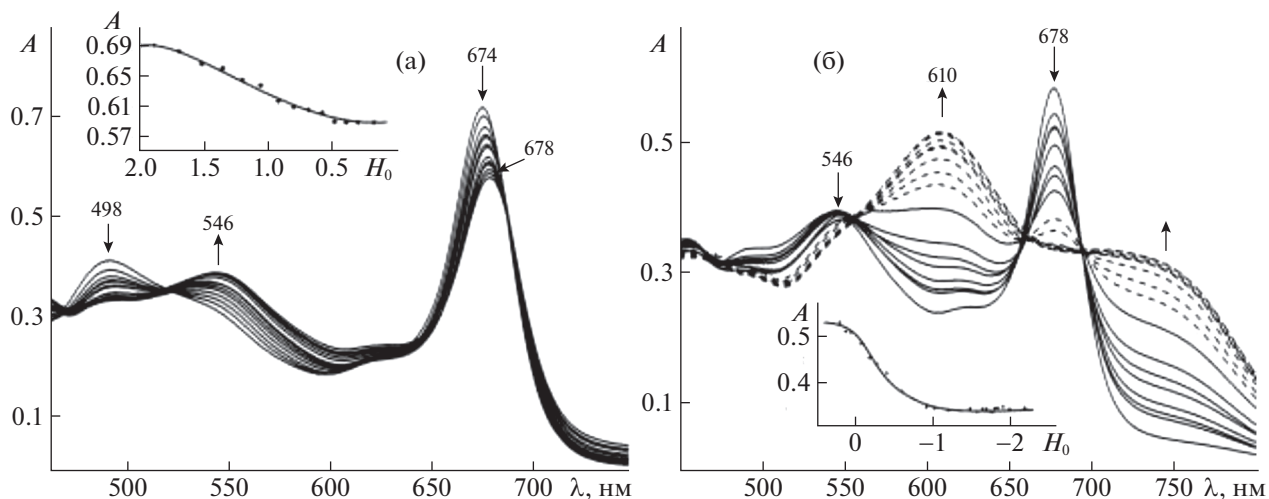


Рис. 2. Изменение ЭСП $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ в смешанном растворителе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$; $C_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0.006-0.072$ (а), $0.072-6.4$ (б) моль/л и соответствующие кривые спектрофотометрического титрования на длине волны 674 (а) и 678 нм (б).

ческого титрования и по его окончании соответственно. Значения H_0 для смесей $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ определены ранее [21] индикаторным методом.

Для оптимизации констант использован метод наименьших квадратов (МНК) в программе Microsoft Excel. Относительная ошибка в определении K не превышала 20%. Неизменностью полученных термодинамических констант равновесий в зависимости от времени доказано мгновенное установление равновесий и отсутствие дальнейших превращений протонированных форм без проведения дополнительных экспериментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение химического строения синтезированных порфиразинов

Твердые образцы комплексов представляют собой кристаллические порошки зеленого цвета, растворимые в органических растворителях (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , толуол). Химическое строение $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$, представленное формулами на рис. 1, соответствует данным спектральных исследований (Экспериментальная часть). Масс-спектры обоих соединений содержат только сигнал молекулярного иона с ионизированным аксиальным ацетат-ионом. Явление отщепления аксиальных фрагментов в условиях MALDI-TOF-эксперимента хорошо описано в химии тетрапиррольных макрогетероциклов [22]. Наличие ацетат-иона в структуре синтезированных соединений доказывалось методом ИК-спектроскопии. Характерные колебания ацетатной группы, $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ и

$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$, наблюдаются в области $1609-1620$ и 1384 см^{-1} соответственно. ЭСП $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ в малополярных растворителях содержат в видимой и УФ-областях интенсивные полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов хромофора макроциклического лиганда, типичные для порфиразинов марганца(III) [17, 23, 24]. Положение длинноволновой полосы поглощения значительно изменяется при введении заместителей на периферию макроцикла. Максимум этой полосы наблюдается при 674 и 654 нм для *трет*-бутильных и трифторметильных производных соответственно. В среде кислотных растворителей, индивидуальных и смешанных, синтезированные комплексы проявляют свойства оснований, переходя в протонированные формы, отличающиеся положением и интенсивностью максимумов полос поглощения в ЭСП (рис. 2, 3).

Результаты спектрофотометрического титрования

Теоретически порфиразины могут протонироваться по мере увеличения кислотности среды по двум внутрициклическим и четырем внешнециклическим атомам N в молекуле [25]. Когда в центре молекулы порфиразина присутствует катион металла, φ_{N} -орбитали внутрициклических атомов азота образуют с ним прочные донорно-акцепторные связи и поэтому не участвуют в процессе кислотно-основного взаимодействия. Исследование кислотно-основных взаимодействий $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ в системе $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ показало, что протонирование сопровождается последовательным образованием двух семейств спектральных кривых, каждому из кото-

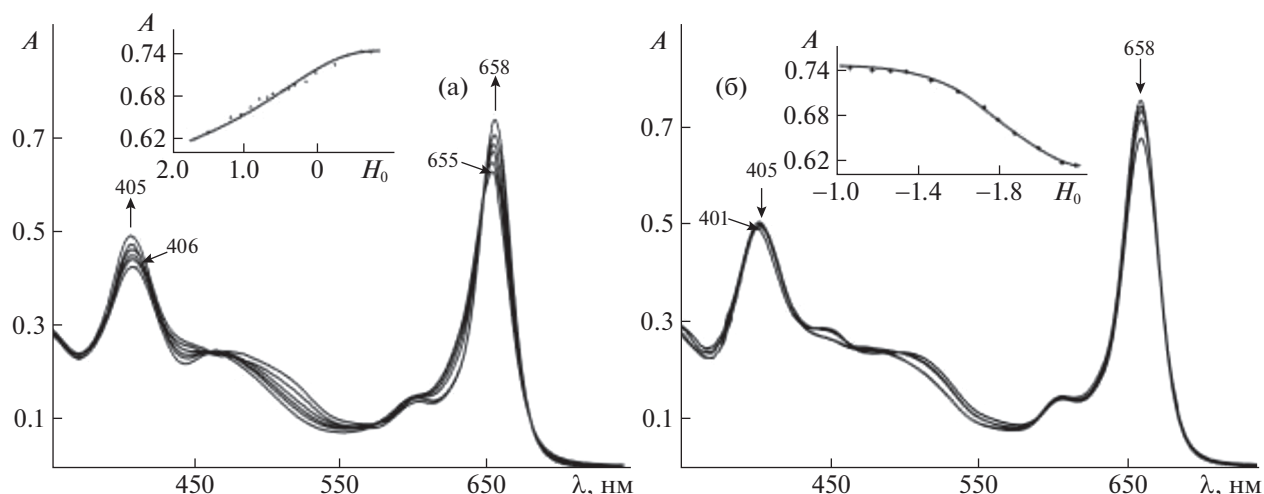


Рис. 3. Изменение ЭСП (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ в смешанном растворителе CF₃COOH–CH₂Cl₂; C_{CF₃COOH} = 0.006–0.23 (а), 0.23–6.4 (б) моль/л и соответствующие кривые спектрофотометрического титрования на длине волны 658 нм.

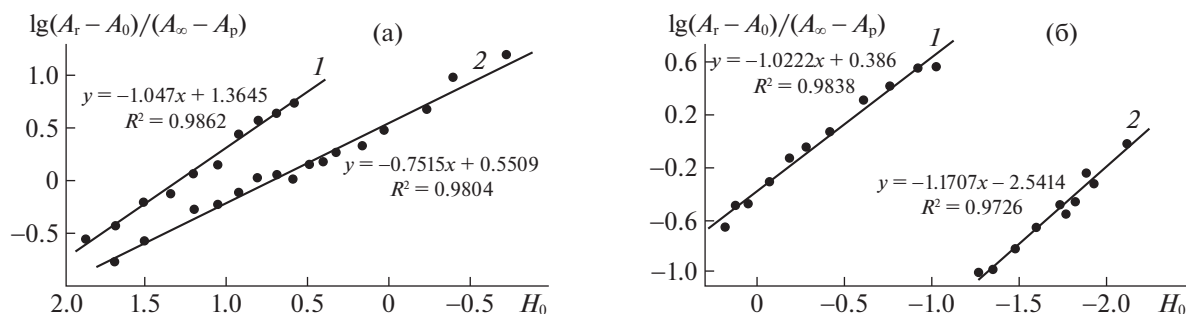


Рис. 4. Зависимости логарифмов индикаторных отношений для растворов (AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ (1) и (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ (2) от функции кислотности H_0 смешанного растворителя для первой (а) и второй (б) ступеней протонирования.

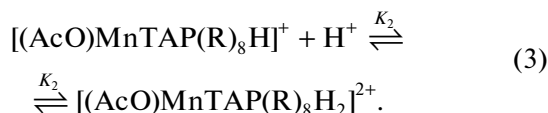
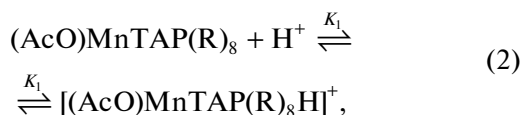
рых соответствует свой набор изобестических точек (рис. 2). При титровании в области концентраций трифторуксусной кислоты 0.006–0.072 моль/л ($H_0 = 1.88$ –0.40) происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения при 674 нм и ее смещение до 678 нм (рис. 2а). При увеличении концентрации CF₃COOH до 6.42 моль/л ($H_0 = -2.19$) полоса поглощения при 678 нм постепенно исчезает, растет поглощение в области 750 нм, и появляется новый максимум при 610 нм (рис. 2б). Такой спектр остается неизменным как при концентрациях CF₃COOH, превышающих 6.4 моль/л (вплоть до 12.93 моль/л, $H_0 = -3.21$), так и во времени.

Таким образом, протонирование (AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ проходит в две стадии, что согласуется с видом кривых спектрофотометрического титрования – кривая с изломом в нелогарифмических координатах (рис. 2). На каждой стадии присоединяется один протон (рис. 4). Аналогич-

ные спектральные изменения наблюдаются при протонировании незамещенного по фенильным остаткам (Cl)MnTAP(Ph)₈ [24], образование монопротонированной формы которого с $\lambda_{\max} = 560$ и 706 нм в ЭСП наблюдается в диапазоне C_{CF₃COOH} 0.05–0.5 моль/л (H_0 от 0.77 до –1.23). Указанные характеристики для дважды протонированной формы: $\lambda_{\max} = 590$ нм, C_{CF₃COOH} = 0.5–5.8 моль/л (H_0 от –1.23 до –2.13).

Стехиометрия протонирования (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ в среде CF₃COOH–CH₂Cl₂ аналогична (рис. 3б), однако образование монопротонированной формы происходит в диапазоне C_{CF₃COOH} от 0.006 до 0.23 моль/л (H_0 от 1.88 до –0.73) и сопровождается батохромным смещением на 3 нм длинноволновой полосы и ростом ее интенсивности относительно поглощения в чистом растворителе (рис. 3а). При увеличении концентрации CF₃COOH до 6.4 моль/л ($H_0 = -2.19$) наблюдаются уменьшение интенсивности поло-

сы поглощения при 658 нм и гипсохромный сдвиг коротковолновой полосы до 401 нм (рис. 36). Исходя из рассмотренных данных, ступенчатый процесс протонирования изученных органических оснований можно записать в виде уравнений:



Соответствующие численные значения K_1 и K_2 представлены в табл. 1.

Таким образом, в смешанных растворителях $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ переменного состава наблюдается образование двух протонированных форм соединений $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ — с одним и двумя дополнительными протонами. Как видно из табл. 1, константы устойчивости K_2 превосходят K_1 на два и три порядка в случае $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ соответственно. Повышение основности марганец(III) тетраазапорфиринов при переходе от первой стадии (1) ко второй (2) (табл. 1) можно объяснить возрастанием роли эффекта стабилизации протонированной молекулы. Авторы работы [26] методом поляризованной люминесценции установили более высокую ароматичность двукратно протонированных аналогов тетраазапорфиринов — порфиринов (H_2P) — по сравнению с однократно протонированной формой, связав это с ростом симметрии π -системы макроцикла и возможностью делокализации заряда на его атомах. Несмотря на различие центров протонирования (H_2P протонируются по центральному атомам N), поведение порфиринов в кислотах можно сравнить с таковым для изученных комплексов $(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ благодаря структурному сходству их ароматических макроциклов.

Электронное влияние восьми электронодонорных групп (4- $^t\text{BuPh}$, 3- CF_3Ph) на состояние ароматической системы в целом и на $N_{\text{мезо}}$ в частности также находят отражение в кислотно-основных превращениях изучаемых комплексов. Из табл. 1 видно, что константы протонирования по обеим ступеням выше у $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$. Аналогично при наличии заместителей 3- CF_3Ph , 3- CF_3PhO и 3,5-di- $^t\text{BuPhO}$ в макроцикле фталоцианинов марганца(III) наиболее основными комплексами оказались $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ и $(\text{AcO})\text{MnPc}(3\text{-CF}_3\text{PhO})_8$ [27]. Однако и основность обсуждаемого здесь $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ оказывается ниже в сравнении с незамещенным по фенилам $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ [24] (рис. 5). 3- CF_3Ph , как и при электрофильном замещении в ряду бензола, относят к *мета*-ориентантам [28]. Различное положение указанных групп в бензольном кольце, соответственно *мета*- и *пара*-положение, не приводит к противоположному влиянию на основность молекул по сравнению с $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$. В отличие от 4- $^t\text{BuPh}$ -производного, в структуре молекулы $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ присутствие группы CF_3 обуславливает появление отрицательного заряда в *мета*-положении, т.е. на атоме C фенила, связанном с тетраазапорфириновым макроциклом. Значит, учет только электронных эффектов не объясняет направление, в котором изменяется основность изучаемых комплексов по сравнению с аналогом без указанных заместителей второго рода [28] (Этот вывод сделан без учета влияния аксиального лиганда). Преобладает, по-видимому, структурный эффект усиления взаимного отталкивания фенильных групп (см. рис. 1) при введении в них заместителей 4- $^t\text{BuPh}$ и 3- CF_3Ph , приводящий к понижению ароматичности макроцикла, а значит, π -электронных зарядов на его атомах. Как следствие, наблюдается дополнительная делокализация *n*-электронной пары, отвечающей за основность молекулы, что приводит к понижению основности.

Таблица 1. Значения констант образования (устойчивости) протонированных форм марганец(III) тетраазапорфириновых комплексов в $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Соединение	K_1 , л/моль	K_2 , л/моль
$(\text{AcO})\text{MnTAP}(4\text{-}^t\text{BuPh})_8$	$(4.94 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	2.41 ± 0.32
$(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$	0.29 ± 0.04	94.75 ± 20.44
$(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ [24]	0.51	4.17

CF_3Ph оказывается ниже в сравнении с незамещенным по фенилам $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ [24] (рис. 5). 3- CF_3Ph , как и при электрофильном замещении в ряду бензола, относят к *мета*-ориентантам [28]. Различное положение указанных групп в бензольном кольце, соответственно *мета*- и *пара*-положение, не приводит к противоположному влиянию на основность молекул по сравнению с $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$. В отличие от 4- $^t\text{BuPh}$ -производного, в структуре молекулы $(\text{AcO})\text{MnTAP}(3\text{-CF}_3\text{Ph})_8$ присутствие группы CF_3 обуславливает появление отрицательного заряда в *мета*-положении, т.е. на атоме C фенила, связанном с тетраазапорфириновым макроциклом. Значит, учет только электронных эффектов не объясняет направление, в котором изменяется основность изучаемых комплексов по сравнению с аналогом без указанных заместителей второго рода [28] (Этот вывод сделан без учета влияния аксиального лиганда). Преобладает, по-видимому, структурный эффект усиления взаимного отталкивания фенильных групп (см. рис. 1) при введении в них заместителей 4- $^t\text{BuPh}$ и 3- CF_3Ph , приводящий к понижению ароматичности макроцикла, а значит, π -электронных зарядов на его атомах. Как следствие, наблюдается дополнительная делокализация *n*-электронной пары, отвечающей за основность молекулы, что приводит к понижению основности.

Влияние аксиального лиганда на основность металлопорфиринов изучалось в работе [29] на примере галогенидных комплексов октафенилтетраазапорфина с Al, In и Ga. Сравнение констант протонирования по первой ступени (pK_1) показало, что изменение основных свойств порфиринов коррелирует с изменением ионной составляющей связи металл—аксиальный лиганд (F, Cl, Br).

Диаграмма устойчивости первых протонированных форм (рис. 5), построенная по нашим и данным работ [24, 29–31], показывает, что основность комплекса $(\text{Cl})\text{MnTAP}(\text{Ph})_8$ выше, чем в случае октафенилтетраазапорфириновых комплексов с In, Al, Ir, Ga и Rh. Такое соотношение отражает вклад прямой дативной π -связи азот \rightarrow металл ($a_{2u} \rightarrow d_{\pi}$) и σ -связи ($N_{\sigma} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) в случае комплекса марганца(III). Таким образом, форми-

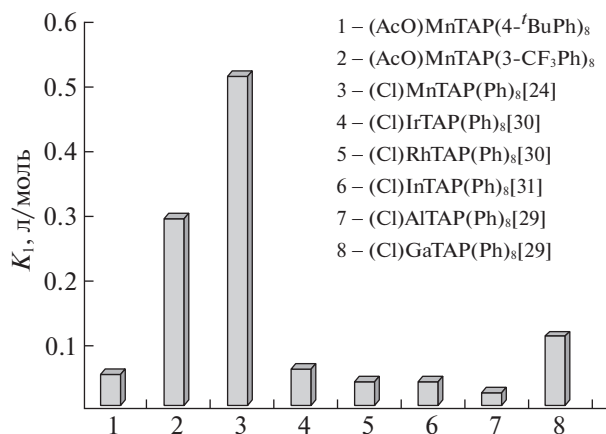


Рис. 5. Диаграмма устойчивости монопротонированных форм тетраазпорфириновых комплексов с *p*- и *d*-металлами.

рование кислотно-основного поведения комплексов тетраазпорфирина оказывается чувствительным как к функциональному замещению, так и к природе связей в координационном узле, что можно использовать в направленном изменении основности подобных молекул.

В заключение подчеркнем, что марганец(III)тетраазпорфирины (AcO)MnTAP(4-^tBuPh)₈ и (AcO)MnTAP(3-CF₃Ph)₈ имеют свойства оснований и независимо от природы заместителя последовательно протонируются с образованием однократно и дважды протонированных форм. Повышение основности дважды протонированных форм по сравнению с монопротонированными объясняется эффектом стабилизации протонированной формы за счет делокализации положительного заряда. Полученные результаты вносят вклад в дальнейшее развитие теории реакционной способности макрогетероциклических соединений и могут быть использованы для объяснения и прогнозирования процессов с участием тетраазпорфириновых комплексов. Прикладные свойства изученных комплексов, а именно магнитокалорическая активность и способность к самосборке в системах с пиридилзамещенными фуллеропирролидинами, обладающими свойством фотоиндуцированного переноса электрона (PET, photoinduced electron transfer), уже обнаружены в работах [11, 15, 32].

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” в рамках Программы государственных академий наук (Тема № 0092-2014-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin A.B. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 389. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.016.1>
2. Lebedeva (Yablokova) I.A., Ivanova S.S., Novakova V. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2018. V. 214. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.08.006>
3. Rodríguez-Morgade M.S., Stuzhin P.A. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2004. V. 8. P. 1129. <https://doi.org/10.1142/s1088424604000490>
4. Koczorowski T., Szczołko W., Burda K. et al. // *Dyes Pigments*. 2015. V. 112. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.06.033>
5. Koczorowski T., Ber J., Sokolnicki T. et al. // *Dyes and Pigments*. 2020. V. 178. P. 108370. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108370>
6. Rebiš T., Lijewski S., Nowicka J. et al. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 168. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.191>
7. Piskorz J., Skupin P., Lijewski S. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2012. V. 135. P. 265.
8. Mlynarczyk D.T., Lijewski S., Falkowski M. et al. // *ChemPlusChem*. 2016. V. 81. P. 460. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600051>
9. Koczorowski T., Rebiš T., Szczołko W. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 848. P. 113322. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113322>
10. Koca A., Gonca E., Gül A. // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 612. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2007.09.028>
11. Королев В.В., Арефьев И.М., Ломова Т.Н. и др. // *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 7. С. 1285. <https://doi.org/10.1134/S0036024412070102>
12. Camenzind M.J., Hill C.L. // *Inorg. Chim. Acta*. 1985. V. 99. P. 63. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86049-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86049-1)
13. Walker F.A. In: *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.) San Diego: Academic Press, CA, 2000. V. 5. Ch. 36. P. 81.
14. Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // *Журн. орган. химии*. 2011. Т.47. № 10. С. 1551. <https://doi.org/10.1134/S107042801110023X>
15. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // *Dyes Pigments*. 2018. V. 153. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.023>
16. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. P. 6659. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.07.054>
17. Stuzhin P.A., Hamdush M., Homborg H. // *Mendeleev Commun.* 1997. V. 7. P. 196. <https://doi.org/10.1070/MC1997v007n05ABEH000819>
18. Petrik P., Zimcik P., Kopecky K. et al. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2007. V. 11. P. 487. <https://doi.org/10.1142/S1088424607000564>
19. Ovchenkova E.N., Lomova T.N., Hanack M. // *Macrocyclic heterocycles*. 2010. V. 3. № 1. P. 63. <https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.63>
20. Ломова Т.Н. // В кн. *Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов)* / Ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Проспект, 2011. 688 с. С. 309.

21. Сулова Е.Е., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1693.
22. Silverstein R., Bassler G., Morrill T. Mass Spectrometry. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1991; 3–89.
23. Ключева М.Е., Репина Н.В., Чижова Н.В. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 1. С. 22.
<https://doi.org/10.1007/s11173-005-0005-6>
24. Ключева М.Е., Стужин П.А., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 3. С. 201.
<https://doi.org/10.1023/A:1022831714285>
25. Стужин П.А. Синтез, строение и физико-химические свойства азапорфиринов и порфиразинов: Дис...докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 362 с.
26. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 517 с.
27. Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 2. С. 207.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415020193>
28. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Кн. 1. М.: Химия, 1969. 624 с.
29. Иванова С.С., Стужин П.А. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 11. С. 813.
<https://doi.org/10.1023/B:RU-CO.0000047462.95197.26>
30. Стужин П.А., Кабешева Е.В., Хелевина О.Г. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 5. С. 377.
<https://doi.org/10.1023/A:1023632019623>
31. Стужин П.А., Мигалова И.С., Хомбург Х. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 1. С. 9.
32. Lomova T.N., Korolev V.V., Ramazanova A.G., Ovchenkova E.N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. P. 1262.
<https://doi.org/10.1142/S1088424615501114>