

УДК 547.979.733

ПОРФИРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ИНТЕРМЕДИАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ОБЗОР)

© 2023 г. Е. Ю. Тюляева*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

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

Поступила в редакцию 01.03.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принята к публикации 01.07.2023 г.

Большой набор координационных чисел катионов-комплексобразователей в сочетании с их степенями окисления, разнообразные окислительно-восстановительные свойства, высокая устойчивость координационного центра, а также уникальная электронная структура определяют каталитическую активность порфириновых комплексов благородных металлов в разнообразных реакциях с органическими субстратами. В обзоре представлены типы каталитических реакций с участием соединений рутения, родия, иридия, палладия, платины и золота с порфиринами с акцентом на особенностях интермедиатов в зависимости от природы металла, электронных и стерических эффектов периферийных заместителей макроцикла. Представленные данные являются теоретической базой, которая может способствовать разработке инновационных материалов для катализа на основе металлопорфиринов, а также созданию новых гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Ключевые слова: благородные металлы, металлопорфирины, катализ, интермедиат

DOI: 10.31857/S0044457X23600330, **EDN:** DJUMZV

ВВЕДЕНИЕ

Высокая термостойкость и сохранение активности при нагревании до температур, более высоких, чем выдерживают гомогенные катализаторы, позволяют осуществлять реакции, протекающие с большим активационным барьером, не проводя специальную настройку свойств гетерогенного катализатора. Металлические катализаторы на основе благородных металлов (палладий, платина, родий, рутений, иридий) являются одним из наиболее распространенных классов гетерогенных катализаторов [1–3], которые можно оптимизировать созданием наноразмерных катализаторов и/или пришивкой селективных металлоорганических катализаторов к поверхности твердого носителя [4–13]. Нанесенные металлические катализаторы на основе благородных металлов (платина [10–12, 14–18], палладий [13, 19–28], родий [18], серебро [20, 21, 28], рутений [29], осмий [30], золото [11, 31]) широко используются в промышленности и в лабораторной практике благодаря высокой активности, термической стабильности и простоте отделения от реакционной смеси. Однако неоднородность структуры активных центров, являющаяся причиной различия их адсорбционно-каталитических характеристик и термодинамической стабильности, а также координационной насыщенности атомов металла, расположенных на

плоскостях, гранях и вершинах металлической частицы, приводит к образованию побочных продуктов и снижению селективности процесса.

Частичное решение структурных проблем и возможность получения представлений о процессах с участием гетерогенных катализаторов на молекулярном уровне обеспечивают область одноцентрового катализа. Наличие четко определенных активных сайтов в одноцентровых катализаторах (SAC – single-atom catalyst) значительно облегчает понимание механизмов реакции, расширяя перспективы применения теоретических знаний в практике синтеза и тестирования катализаторов [32–36]. Природа носителя напрямую определяет координационную структуру и электронное состояние SAC. Будучи настраиваемыми, эти факторы играют решающую роль в катализе, влияя на интермедиаты и механизм взаимодействия с субстратами. Таким образом, носители в SAC имеют функции, сходные с функциями лигандов в гомогенных катализаторах, и определяют стабильность, локализацию и электронные свойства изолированных атомов, обеспечивая платформу для адаптации гетерогенных катализаторов к целевому применению. Концепция изолированных атомов, обладающих уникальной реакционной способностью, существует уже давно и обеспечивает эффективную стратегию модуляции как элек-

тронных, так и стерических эффектов в ферментативных и гомогенных катализаторах. Поэтому знания по координационной химии гомогенного катализа могут быть эффективно использованы для изучения и создания гетерогенных катализаторов с конкретными каталитическими центрами.

SACs на основе металлов платиновой подгруппы, серебра и золота уже отлично зарекомендовали себя в качестве катализаторов окисления, гидрирования и дегидрирования углеводородов, активации связей C—C и C—H [32–34], восстановления кислорода, превращения вода–пар и др. [37–47], а также в электро- и фотокатализе [48–51]. Исключение не составляет даже осмий, довольно непопулярный в производстве катализаторов из-за высокой цены, токсичности и летучести его оксида. В одном из экспериментальных исследований подтверждается действие одноатомного катализатора на основе осмия в реакции восстановления кислорода [52].

Недавние подробные исследования показали, что способ координации активного металла с атомами углерода и азота в некоторых SACs аналогичен таковому в комплексах металлов с порфиринами и их аналогами, где катион-комплексобразователь связан с атомами азота тетрапиррольного макроциклического лиганда ковалентными и донорно-акцепторными связями. Так называемые “порфириноподобные SACs” имитируют действие молекул порфиринов и биологических ферментов во многих каталитических системах, вследствие чего широко используются и активно изучаются как важная часть этой группы соединений [44, 53]. Особенность анализа каталитической активности металлопорфиринов — возможность рассматривать их как одноцентровые катализаторы и изучать их работу на молекулярном уровне [54, 55]. В этой связи данные по реакциям с участием металлопорфиринов и их аналогов в качестве катализаторов (в основном гомогенных, что предоставляет возможность исследования механизма каталитического процесса с помощью различных спектральных методов, позволяющую оптимизировать хемо-, регио- и стереоселективность катализатора), накопленные к настоящему времени, — уникальный источник информации, используемой при разработке новых каталитических систем. В свою очередь, исследование устойчивых координационных соединений благородных металлов с порфиринами и их аналогами, характеризующихся набором уникальных свойств и специфической реакционной способностью [56–58], способствует созданию интересных структурных, спектральных и функциональных моделей природных ферментов, в которых катионы железа с 3d-конфигурацией замещены на катионы благородных и редких 4d- или 5d-металлов.

В настоящей работе представлен обзор публикаций за последние 15 лет по каталитическим свойствам комплексов благородных металлов. Основная цель работы — систематизация результатов исследований механизмов реакций, методов идентификации интермедиатов и оценка их реакционной способности в зависимости от активного центра и его координационного окружения как теоретическая база практического применения соединений этого класса, которые можно рассматривать как связующее звено между гомогенными и гетерогенными катализаторами.

Интермедиаты реакций с участием порфириновых комплексов благородных металлов

Катализаторы на основе металлопорфиринов (MP¹) — важные экологически чистые биомиме-

¹ Принятые сокращения: MP — металлопорфирин
 H₂TTP — 5,10,15,20-тетрафенил-21H,23H-порфин
 H₂TTP — 5,10,15,20-тетратолил-21H,23H-порфин
 H₂OEP — 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфин
 H₂MPOEP — 5-монофенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфин
 H₂^{5,15}DPOEP — 5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфин
 H₂TetPOEP — 5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21H,23H-порфин
 H₂T(*p*-OMe)PP — 5,10,15,20-тетра(4-метокси)-21H,23H-порфин
 H₂T(*p*-CF₃)PP — 5,10,15,20-тетра(4-трифторметил)-21H,23H-порфин
 H₂T(*p*-SO₃)PP — 5,10,15,20-тетра(4-сульфонатофенил)-21H,23H-порфин
 H₂TMP — 5,10,15,20-тетра(мезитил)-21H,23H-порфин (мезитил — 2,4,6-триметилфенил)
 H₂TDCPP — 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)-21H,23H-порфин
 H₂F₂₀TTP — 5,10,15,20-тетра(пентафторфенил)-21H,23H-порфин
 H₂TCPP — 5,10,15,20-тетра(4-карбоксифенил)-21H,23H-порфин
 H₂TFcP — 5,10,15,20-тетраферроценил-21H,23H-порфин
 H₂F₂₀TTP — 5,10,15,20-тетра(пентафторфенил)-21H,23H-порфин
 H₂TtIPP — 5,10,15,20-тетра(2,4,6-триизопропилфенил)-21H,23H-порфин
 H₂TPyrP — 5,10,15,20-тетра(1-пиренил)порфин
 H₂TMPy₃Pyr₁P — 5,10,15-трис(пиренил)пиренил-4-ил-20-(1-пиренил)порфин
 H₂DAP — 5,15-диаза-10,20-ди(2,4,6-триметил)порфин
 H₂Pc — фталоцианин
 H₂(^tBu)₄Pc — тетра(трет-бутил)фталоцианин
 H₂PcF₁₆ — гексадекафторфталоцианин
 H₂(salen) — N,N'-бис(салицилидиен)этилендиамин
 ТВНР — трет-бутилгидропероксид
 mCPBA — m-хлорпероксибензойная кислота
 IO₄ — периодат
 PhI(OAc)₂ — йодбензол диацетат
 PPh₃ — трифенилфосфин
 Py — пиридин
 TEMPO — (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

тические катализаторы, проявляющие высокую эффективность и селективность. Это координационно ненасыщенные производные переходных металлов, которые представляют собой π -электронные комплексы, способные к координации субстрата. Кроме того, в координационной сфере металла-комплексобразователя могут содержаться молекулы растворителя или слабокоординирующиеся лиганды, которые могут быть замещены на молекулу активируемого субстрата. Роль тетрапиррольного лиганда, прочно координированного с металлом, заключается в предотвращении осаждения катализатора и создании правильного стереоэлектронного баланса комплекса (электронная плотность на металлоцентре, стерический и *транс*-эффекты, стереохимия комплекса) через π -электронную систему путем варьирования периферийных заместителей в макроцикле и аксиальных лигандов.

Как отмечалось выше, наиболее перспективными с точки зрения каталитической активности являются благородные металлы в свободном виде и в виде соединений, к числу которых относятся и высокоустойчивые координационные соединения с порфиринами и их аналогами. Специфическая реакционная способность выделяет их в ряду макроциклических комплексов других металлов, а более выраженное прямое или обратное дативное $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$ -связывание из-за большего пространственного расширения радиальной протяженности *4d*- и *5d*-орбиталей по сравнению с *3d*-аналогами, а также устойчивость к фотохимической деструкции и необратимому окислению благоприятствуют моделированию ферментов с замещенным металлоцентром. Так, авторами работ [59–64] получены и исследованы каталитические свойства синтетических металлоферментов на основе миоглобина и атомов Ru, Rh, Pd, Ag и Ir с неизменным природным центром связывания для органических молекул внутри белка. По результатам исследований, реакционная способность и селективность таких систем оказалась существенно выше в отношении небιологических реакций, чем у природных ферментов.

Рутений. В классе порфириновых комплексов благородных металлов ведущее место в огромном разнообразии каталитических преобразований, несомненно, принадлежит соединениям рутения. Реакции аминирования и амидирования [65–70]; эпоксицирование и циклопропанирование алкенов и олефинов в хинолонах, пиридонах (оксипиридинах) и амидах [61, 71–73]; окисление алканов, алкенов, циклических эфиров, сульфидов, стирола [74–77]; реакции внедрения по связям C–H, N–H, S–H, O–H [61, 72, 78–86]; эпоксицирование холестерина [87]; олигомеризация алкинов [88]; реакции межфазного переноса карбеноидов [89] и циклоприсоединения [90]; синтез азиридинов [91] и циклических карбонатов [92] – это

далеко не полный перечень реакций, опосредованных порфириновыми соединениями данного металла. Каталитическое окисление органических соединений, являющееся характерным и для порфириновых комплексов других благородных металлов, как будет видно из дальнейшего изложения, составляет наиболее существенную часть преобразований. Представители этой группы соединений, а также их окисленные формы являются высокозарядными аналогами железа и подходящими моделями синтетических макроциклов, позволяющими генерировать и значительно стабилизировать миметики одно- и двухэлектронно-окисленных интермедиатов реакций, ответственные за перенос кислорода в каталитическом цикле цитохрома P450 или пероксидаз [93, 94].

Ферментоподобные катализаторы окисления взаимодействуют с окислителями (ТВНР, *m*-CPBA, IO_4 , $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ и др.) с образованием высоковалентной (чаще металл-оксо-) формы – частицы-переносчика атома кислорода, окисляющей затем субстрат. Снятие электрона с электронной системы МР проходит по центральному атому или макрокольцу и сопровождается повышением степени окисления катиона-комплексобразователя в составе комплекса либо образованием окисленной по макроциклу π -катион-радикальной формы молекул $\text{MP}^{\cdot+}$. Как известно, именно π -катион-радикал $(\text{CysS}^-)\text{P}^{\cdot+}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$, называемый соединением I (Cpd I), является активной формой фермента цитохрома P450, содержащего оксожелезопорфирин $\text{O}=\text{FeP}$, связанный с цистеиновым фрагментом (CysS^-) в качестве шестого лиганда [95, 96].

Два типа π -катион-радикалов металлопорфиринов (${}^2\text{A}_{1u}$ и ${}^2\text{A}_{2u}$) различаются распределением спина неспаренного электрона на кольце: в случае радикала ${}^2\text{A}_{1u}$ плотность спина сосредоточена на атомах $\text{C}_{\text{мезо}}$ метиновых мостиков и внутрициклических атомах N, в то время как ${}^2\text{A}_{2u}$ -форма характеризуется небольшой плотностью спина на атомах углерода в мезоположениях [97]. Из-за близости энергий ВЗМО электронные спектры поглощения π -катион-радикалов обоих типов аналогичны и весьма характерны для окисленных форм МР. Результатом генерации последних становится резкое увеличение поглощения на границе УФ- и видимой областей спектра, появление новых полос в ближней ИК-области и сравнительное падение адсорбции на месте исходных Q-полос, наблюдаемое в спектрах одноэлектронно-окисленных форм МР [98]. Наличие или отсутствие полос поглощения МР в области 550–700 нм является основой интерпретации имеющихся экспериментальных данных для идентификации окисленных по макроциклу соединений [98–100], поскольку метод ЭПР информативен лишь в случае ${}^2\text{A}_{2u}$ -формы [97]. Использование методов РСА, ИК- и ЯМР-спектро-

Таблица 1. Потенциалы одно- и двухэлектронного окисления по макроциклу порфириновых комплексов рутения(II) при 25°C (CH_2Cl_2 , vs $\text{Fc}^{+/0}$)

Комплекс	$E_{\text{ox},1}^{1/2}$, В	$E_{\text{ox},2}^{1/2}$, В	Ссылка
$[(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})\text{RuTPP}]\text{BF}_4$	0.78	1.14	[106]
$[(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})\text{RuOEP}]\text{BF}_4$	0.71	1.13	[106]
$(\text{NO})(\text{Cl})\text{RuOEP}$	0.51	1.04	[107]
$(\text{NO})(\text{Cl})\text{RuT}(p\text{-OMe})\text{PP}$	0.57	1.01	[107]
$(\text{NO})(\text{Cl})\text{RuT}(p\text{-CF}_3)\text{PP}$	0.84	1.21	[107]
$(^t\text{BuNC})_2\text{RuTPP}$	-0.023 ^a	0.713	[110]
$(\text{FcNC})_2\text{RuTPP}$	0.033 ^a	0.997	[110]
$(\text{ppyr})(\text{CO})\text{RuTTP}^b$	0.35	0.90	[111]
$(\text{ppyr})_2\text{RuTTP}$	-0.06 ^a	0.86; 1.29 ^b	[111]
$(\text{NO})(\text{C}_6\text{F}_4\text{HO})\text{RuT}(p\text{-OMe})\text{PP}$	0.59		[112]
$(\text{NO})(\text{CF}_3(\text{O}=\text{CO}))\text{RuT}(p\text{-OMe})\text{PP}$	0.62		[112]

^a $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$; ^b ppyr – пиридилпиразин; ^b двухэлектронное окисление по макроциклу.

скопии, фемтосекундной переходной спектроскопии поглощения и квантово-химических расчетов позволяет значительно расширить возможность оценки распределения спиновой плотности неспаренного электрона по всем атомам макроциклических комплексов с *d*-металлами [75, 101–110].

Порфириновые комплексы рутения являются одними из наиболее изученных биомиметических катализаторов окисления благодаря большому набору степеней окисления этого металла (от +2 до +6, которые можно стабилизировать за счет варьирования лигандного окружения), богатой координационной и окислительно-восстановительной химии соединений рутения в степени окисления +2 (табл. 1), +4 [113], +6 [114], а также наиболее близкой аналогией электронного строения атома рутения с биологически значимым железом [74, 75, 115, 116].

Среди рутениевых комплексов до недавнего времени диоксорутений(VI)порфирины считались активными окисляющими частицами в каталитических окислительных реакциях, в то время как производные оксорутения(IV) были отнесены к числу слабых электрофилов аналогично частицам $(\text{L})(\text{O})\text{Fe}^{\text{IVP}}$ [117]. Однако при исследовании оксокомплексов рутения(V) с [2-гидрокси-2-(2-пиридил)этил]бис[2-(2-пиридил)этил]амином стало очевидным, что Ru^{V} -оксоформы в окружении макроциклических лигандов могут быть более активными катализаторами [118], но выделить и охарактеризовать физико-химическими методами предполагаемую активную форму $(\text{L})(\text{O})\text{Ru}^{\text{VP}}$ не удавалось.

Метод DFT позволил авторам [119] сравнить между собой соединения рутения и железа $\text{Cpd I}(\text{Ru})$ и $\text{Cpd I}(\text{Fe})$ с тиолатным лигандом. Результаты показали, что основным состоянием в газовой фазе для $\text{Cpd I}(\text{Ru})$ является $(\text{HS})(\text{O})\text{Ru}^{\text{VP}}$, тогда как в поляризирующей среде он существует в равновесии с $(\text{HS})(\text{O})\text{Ru}^{\text{IVP}\cdot+}$ -формой.

Таким образом, состояние $4,2\text{A}_{2u}$, характерное для $\text{Cpd I}(\text{Fe})$, в $\text{Cpd I}(\text{Ru})$ находится в близком равновесии с двумя низколежащими 2P_{xz} - и 2P_{yz} -состояниями $(\text{L})(\text{O})\text{Ru}^{\text{VP}}$, что определяет электрофильность оксочастиц рутения, превышающую таковую для оксоформ комплексов железа. При этом повышение донорной способности шестого алкильного лиганда ведет к смещению равновесия в сторону $\text{O}=\text{Ru}^{\text{V}}$ -формы. Большая эффективность рутенийсодержащего катализатора (стереоселективность, устойчивость, меньший энергетический барьер) по сравнению с аналогом железа продемонстрирована на модельной реакции гидроксирования метана.

Кинетическим методом на примере комплексов рутения(II), рутения(IV) и рутения(VI) с $\text{H}_2\text{F}_{20}\text{TPP}$ исследована каталитическая эффективность этих соединений путем сравнения скоростей стехиометрических и каталитических (с участием окислителя 2,6-дихлорпиридин N-оксида) реакций с субстратом в реакции оксигенирования [120]. Предложенный механизм реакции опосредован образованием высокоактивных форм $(\text{CO})\text{Ru}^{\text{IVF}_{20}}\text{TPP}\cdot+$, Ru^{III} и Ru^{V} -оксо (схема 1).

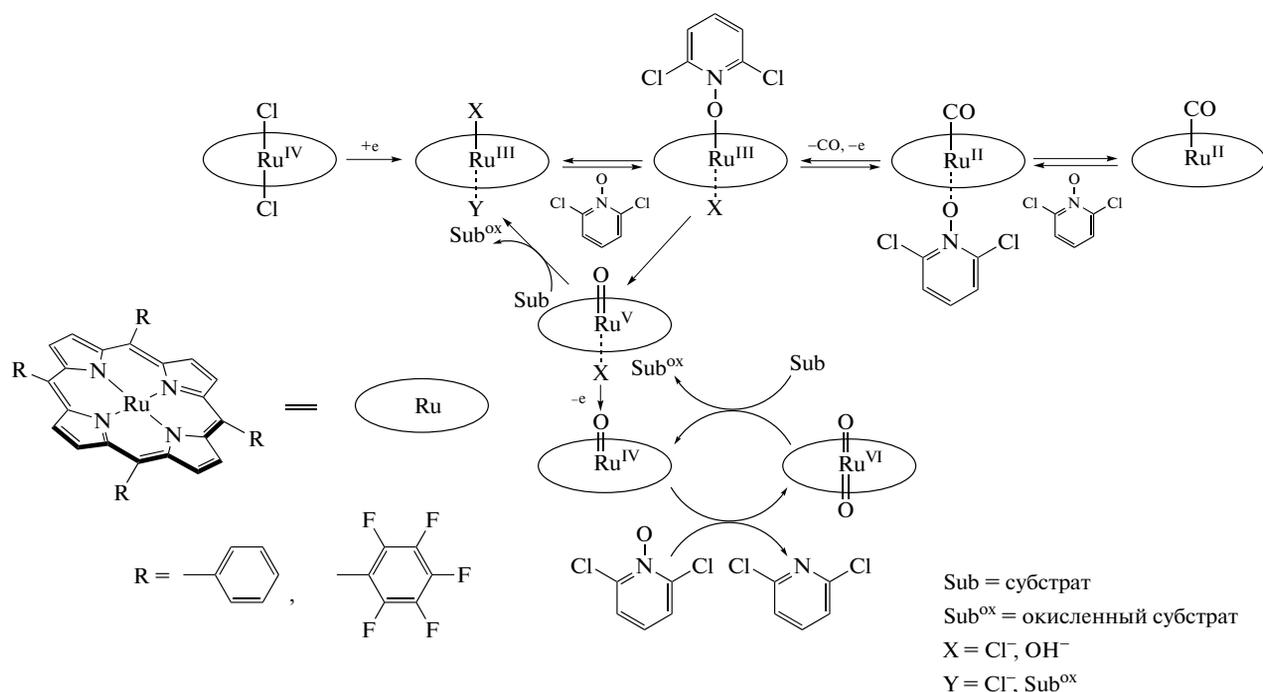


Схема 1. Механизм окисления углеводородов с участием порфириновых комплексов рутения в разных степенях окисления [120].

Экспериментально формы оксорутений(V)порфиринов, предполагаемые в качестве интермедиатов реакции аэробного окисления углеводородов с использованием видимого света и атмосферного кислорода, были зафиксированы и кинетически изучены методом лазерного импульсного фотолиза [115, 121]. Облучение комплекса [(OH)Ru^{IV}TPP]₂O лазером (355 нм) при 22°C в ацетонитриле ведет к образованию высокореакционного интермедиата с интенсивной полосой Core при 390 нм, которая быстро исчезает, сопровождая образование соединения с полосой Core при 410 нм и Q-полосой при 530 нм (рис. 1). Спектр конечного соединения идентичен спектру (MeO)Ru^{III}TPP, полученного независимым методом. Эффективностью фотолиза может быть повышена добавлением бензофенона или антрацена, которые действуют как фотосенсибилизатор. Квантовый выход фотолиза [(OH)Ru^{IV}TPP]₂O в присутствии антрацена (10 мМ) равен 1.1×10^{-3} , что в 10 раз больше величины, полученной при фотолизе аналогичного комплекса железа(III) [115].

Интермедиаты (OH)O=Ru^VP также были получены в результате фотолиза аддуктов N-оксида с рутений(III)порфиринами [121] и продемонстрировали удивительно высокую реакционную способность по сравнению с хорошо охарактеризованными *транс*-диоксорутений(VI)порфиринами и катион-радикальными формами O=Fe^{IV}P, уступающую, однако, реакционной способности производного O=Fe^V (k_{ox} , M⁻¹ c⁻¹: 1.8×10^3 , $6.0 \times$

$\times 10^{-3}$, 4.1×10^{-2} , 2.2×10^6 и 68 для (OH)ORu^VTPP, O₂Ru^{VI}TPP, O₂Ru^{VI}(F₂₀TPP), (ClO₄)OFe^VTPP и (ClO₄)OFe^{IV}TMP⁺ соответственно).

Методом DFT подробно исследован механизм окисления стирола, катализируемого комплексом рутения(VI) с H₂F₂₀TPP с образованием альдегида, включающий реакционные формы O=Ru^V (диоксо- и монооксосупероксо-) [122]. Для возможных интермедиатов выполнен расчет величин энергии НВМО и ΔE_g , уменьшение которых при переходе от одной окисленной формы к другой определяет возрастание реакционной способности вследствие большего перекрытия граничных орбиталей комплекса и субстрата, а также дана оценка влияния электроноакцепторных свойств аксиального *транс*-лиганда на окислительную способность промежуточных соединений. Аналогичная корреляция скорости окисления субстрата (β -каротина) и электронных свойств одно- и двухэлектронно-окисленных интермедиатов, полученных реакцией Ru^{II}(^tBu)₄Pc с ТВНР, наблюдалась и в работе [123]. Самая высокая экспериментальная реакционная способность была отмечена для дикатиона Ru^{II}(^tBu)₄Pc²⁺ (НВМО -9.98; $\Delta E_g = 0.64$ эВ), идентифицированного методами УФ-видимой, ИК-спектроскопии и электрохимии, по сравнению с (H₂O)Ru^{II}(^tBu)₄Pc⁺ и (O)Ru^{III}(^tBu)₄Pc⁺ (НВМО и ΔE_g -7.05; 0.65 и -7.03; 0.94 эВ соответственно). Высокая реакционная способность рутениевого комплекса именно

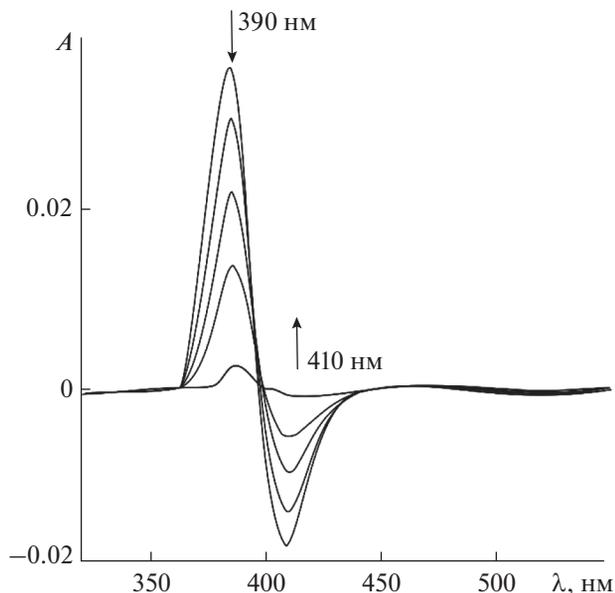


Рис. 1. Изменение дифференциального спектра $[(\text{OH})\text{Ru}^{\text{IV}}\text{TPP}]_2\text{O}$ во времени (0.2, 1, 2, 5, 8, 10 мс) при облучении (355 нм) в CH_3CN в присутствии бензофенона при 25°C [115].

с $\text{H}_2\text{F}_{20}\text{TPP}$ [122] находится в соответствии с величинами редокс-потенциалов аналогичного бис-имидокомплекса рутения(VI), определяющими относительную легкость перехода $\text{Ru}^{\text{VI}}/\text{Ru}^{\text{V}}$ ($E_{\text{red}} = -0.12 \text{ V vs } \text{Cp}_2\text{Fe}^{+/0}$) и каталитическое участие $(\text{NSO}_2\text{R})_2\text{Ru}^{\text{VI}}\text{P}$ в реакции амидирования углеводородов [114]. В цитируемой работе величина $\text{Ru}^{\text{VI}}/\text{Ru}^{\text{V}}$ в диапазоне от -0.41 до -0.12 V варьируется в зависимости от донорно-акцепторной способности порфиринового и аксиального лигандов и максимальна для наиболее электрофильного пентафторфенилзамещенного макроцикла.

Наиболее полная идентификация производных рутения(V) с H_2TDCPP , генерированных реак-

цией $(\text{Ph})(\text{OEt}_2)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{TDCPP})$ с *m*-CPBA и устойчивых в течение 1 мин, проведена в работах [75, 92] методами электронной, ЭПР-, RR-спектроскопии, ESI-MS-спектрометрии, кинетическим методом и расчетами DFT (B3LYP-GD3BJ/def2-SVP) (табл. 2). Стабилизация во времени и идентификация высокореакционной оксоформы рутения(V) становится возможной спектроскопическими методами благодаря электронодонорному влиянию аксиального арильного σ -лиганда в составе координационной сферы комплекса.

Напротив, электрооакцепторные свойства феноксилигандов в $(\text{PhO})_2\text{Ru}^{\text{IV}}\text{TPP}$ способствуют стабилизации степени окисления металла и прохождению окисления по макроциклу в реакциях с окислителями [124]. При нагревании комплекса в аэрированной смеси $\text{HOAc}/\text{H}_2\text{SO}_4$ выше 340 K образуется π -катион-радикал $(\text{PhO})_2\text{Ru}^{\text{IV}}\text{TPP}^{\cdot+}$, фиксируемый по характерным полосам в спектре поглощения в области $600\text{--}660 \text{ nm}$ [124]. Такое же влияние акцепторных заместителей на периферии макроцикла наблюдается и в случае комплекса рутения(IV) с порфириновым аналогом фталоцианином μ -карбидодимера $(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{BuPc})_2\text{C}$. Взаимодействие $(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{BuPc})_2\text{C}$ с ${}^t\text{BuOOH}$ при комнатной температуре приводит к удалению электрона с π -системы соединения и генерации катион-радикальной формы, для которой зафиксирован ИК-спектр с характерной полосой при 1363 cm^{-1} [116].

Появление в ИК-спектрах полос колебаний связей $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$ и $\text{C}_\alpha\text{--N}$ в пиррольных кольцах в области $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ при прохождении редокс-процессов является следствием изменения электронной структуры порфиринового комплекса [125]. Самыми заметными из этих полос, подтверждающих тип порфирина, а не состояние симметрии, являются полосы при $\sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ для π -катион-радикальных комплексов H_2TPP и $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ для комплексов H_2OEP [106, 107]. Однако присутствие и природа как аксиальных, так и периферийных заместителей

Таблица 2. Основные физико-химические характеристики соединений рутения(III) и рутения(V) на примере комплекса с H_2TDCPP (в CH_2Cl_2 по [75, 85])

Метод	$(\text{Ph})(\text{OEt}_2)\text{Ru}^{\text{III}}(\text{TDCPP})$	$(\text{O})(\text{Ph})\text{Ru}^{\text{V}}(\text{TDCPP})$
ЭСП: λ_{max} (lgε)	405 (5.10); 522 (4.11); 615 (3.79 пл)	416; 512
ESI-MS, <i>m/z</i>	1067 $[\text{M--OEt}_2]^+$ 990 $[\text{M--OEt}_2\text{--Ph}]^+$	1082.85 $[\text{M}]^+$ 923.2 ^B
RR	$\nu(\text{Ru=O}) 810 \text{ cm}^{-1}$	—
ЭПР ($S = 1/2$): $g_x; g_y; g_z; g_{\text{iso}}$	2.831; 2.253; 2.037; 2.374 ^A 2.53; 2.12; 1.89; 2.18 ^G	2.038; 1.983; 1.890; 1.970 ^B 2.042; 2.015; 1.946; 2.001 ^A 2.05; 1.97; 1.80; 1.94 ^Г

^A Расчетные значения; ^B экспериментальные значения для $(\text{OEt})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{F}_{20}\text{TPP})$ [120]; ^B экспериментальные значения для $(\text{Cl})(\text{N}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Cl})\text{Ru}^{\text{V}}(\text{TDCPP})$ [85]; ^Г экспериментальное значение.

(в частности, в мезофенилах) значительно влияют на величину частотного сдвига указанных типов колебаний в окисленных формах комплексов. Переход к двухэлектронно-окисленным диканион-радикальным формам димерных комплексов характеризуется увеличением интенсивности полос с небольшим их смещением [108, 126, 127].

Полоса колебания связей, характерная для π -катион-радикалов, не проявляется при окислении $L(Ru^IVBuPc)_2C$, в координационную сферу которого введено электронодонорное N-основание (L – имидазол, метилимидазол) вследствие образования высокоокисленной формы соединения

$O=Ru^V$, обладающего большей каталитической активностью в реакции окислительного разложения β -каротина (происходит мгновенно) по сравнению с $[(Ru^IVBuPc)_2C]^{*+}$ (наблюдаемая константа $k_{эф} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$) [116]. В данной работе наглядно продемонстрировано смещение равновесия между изоэлектронными окисленными формами в зависимости от природы аксиального лиганда в соответствии с экспериментальными данными, полученными кинетическим, электрохимическим и спектральными (УФ-видимая, ИК-спектроскопия) методами (схема 2).

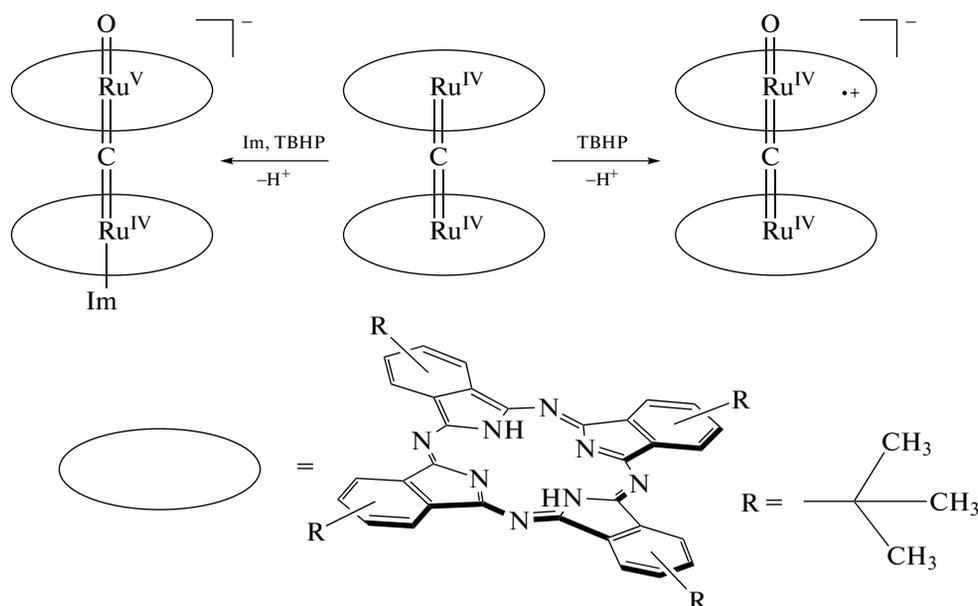


Схема 2. Образование высокоокисленных форм $(Ru^IVBuPc)_2C$ в бензоле при 25°C [116].

Необходимо отметить, что X-мостиковые (X = O, N, C) биядерные комплексы рутения на основе порфиринов и их аналогов в настоящее время рассматриваются в качестве платформы для получения высоковалентных активных окислителей [116, 128–130], аналогичных димерным высокоэлектрофильным соединениям железа [131–133]. Они уже зарекомендовали себя как эффективные химические катализаторы в реакциях окисления β -каротина, циклопропанирования ароматических олефинов и в реакции внедрения карбена по связям N–N ароматических или алифатических аминов [116, 128]. Так, по данным DFT-расчетов (UB3LYP, UBP86), окислительная способность оксоформы μ -нитридокомплекса с азазамещенным порфириновым аналогом порфиразином $(RuPz)_2N$ в реакции с метаном превышает таковую для производного железа благодаря меньшей свободной энергии активации лимитирующей стадии отрыва атома водорода (на 8 ккал/моль ниже,

что соответствовало бы увеличению скорости более чем в 10^6 раз) [130].

Родий. Каталитические свойства порфириновых комплексов родия успешно обеспечивают преобразование, связанные с активацией кинетически инертных связей углерод–углерод органических субстратов. С практической точки зрения это необходимо для процессов крекинга, превращающего нефть в товарные виды топлива путем разрушения длинных цепочек в углеводородах и способствующего эффективному использованию органического сырья и сокращению отходов. Кроме того, в ходе таких реакций образуются промежуточные продукты со связью металл–углерод, исследование которых способствует развитию фундаментальной металлоорганической химии.

Порфириновые соединения родия в степенях окисления +1, +2, +3 участвуют в реакциях активации алифатических связей углерод(sp^3)–угле-

род(sp^3) в кетонах [134], глюкозе [135, 136], аминах [137, 138], циклоалканах [139–142], нитробензоле [143], в реакциях окисления [144–147], гидробро-

мирования [148] и других реакциях [149–154]. Препараторами производных родия(I) и родия(II) обычно являются комплексы родия(III) (схема 3).

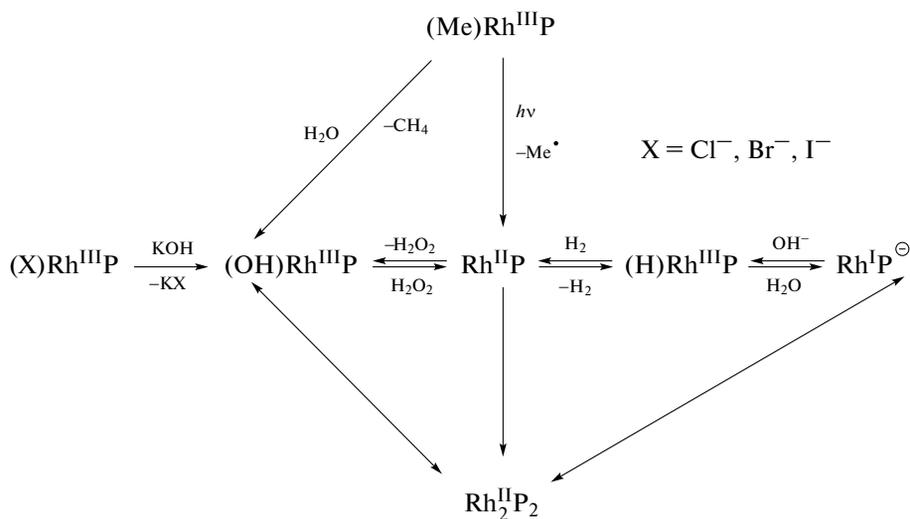


Схема 3. Равновесия между формами порфириновых комплексов родия в разных степенях окисления [146–148, 150].

В результате фотолиза связи Rh–C в алкилпроизводных (Alk)Rh^{III}P происходит образование мономерного $\cdot\text{Rh}^{\text{II}}\text{P}$, существующего в виде металлорадикала с неспаренным электроном на пограничной молекулярной d_z^2 -орбитали в равновесии с менее стерически искаженным димером [Rh^{II}P]₂ (энергия разрыва связи Rh–Rh 12–16.5 ккал/моль) [155]. Димерная форма также может быть получена гидролизом связи Rh–C в (Alk)Rh^{III}P в нейтральной среде или замещением аксиального лиганда в (X)Rh^{III}P (X = Cl, Br или I) в среде KOH посредством восстановительного элиминирования интермедиата (OH)Rh^{III}P. Равновесие между $\cdot\text{Rh}^{\text{II}}\text{P}$ и (OH)Rh^{III}P квазиобратимо, и оба эти комплекса обладают высокой реакционной способностью, отвечая за активацию различных типов химической связи по двум механизмам: 1) гомолитическое радикальное замещение связи C–C металлорадикалом порфирина родия(II); 2) метатезис σ -связи C–C с гидроксидным комплексом родия(III) (схемы 4, 5).

Ковалентное связывание двух металлорадикалов в молекулярную единицу (схема 6) может способствовать значительному повышению скорости в реакции с субстратами, что наглядно было продемонстрировано кинетическим методом и с помощью ¹H ЯМР на примере *m*-ксилил-диэфир-дипорфиринового комплекса родия(II) в его реакции с CH₃R (R = H, CH₃, OH, C₆H₅) [151].

Развитие новых стратегий в катализе на основе металлорадикальных производных приводит к повышению селективности и минимизации побочных продуктов. Так, получение формамидов из CO и аминов, индуцируемое порфириновым комплексом родия(II) с радикалом на металле в мягких условиях без каких-либо окислителей, происходит без образования побочных продуктов с количеством оборотов каталитического цикла до 224 [146].

Металлорадикал может быть стабилизирован обратимой координацией трифенилфосфина с образованием (PPh₃)Rh^{II}P благодаря смешиванию σ -донорной орбитали PPh₃ с наполовину заполненной d_z^2 -орбиталью Rh^{II}P (сигналы ЭПР для низкоспиновых ($S=1/2$) d^7 -комплексов: $g_1 = g_2 = 2.65$; $g_3 = 1.915$ (для Rh^{II}TMP); $g_1 = g_2 = 2.823$; $g_3 = 1.852$ (для Rh^{II}TTiPP)) [156]. Взаимодействие димерной формы с сильными σ -донорными лигандами, например с пиридином, приводит к гетеролитическому разрыву связи Rh–Rh и диспропорционированию Rh²⁺ с образованием катиона (Py)₂Rh^{III}P⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 404, 518, 548$ нм) и аниона Rh^IP⁻ ($\lambda_{\text{max}} = 380, 480, 520$ нм) [157].

Исследование (OH)Rh^{III}P затруднено вследствие его высокой реакционной способности. Однако гидроксипроизводные комплексов были успешно изучены в водных [158] и органических растворителях [134, 159].

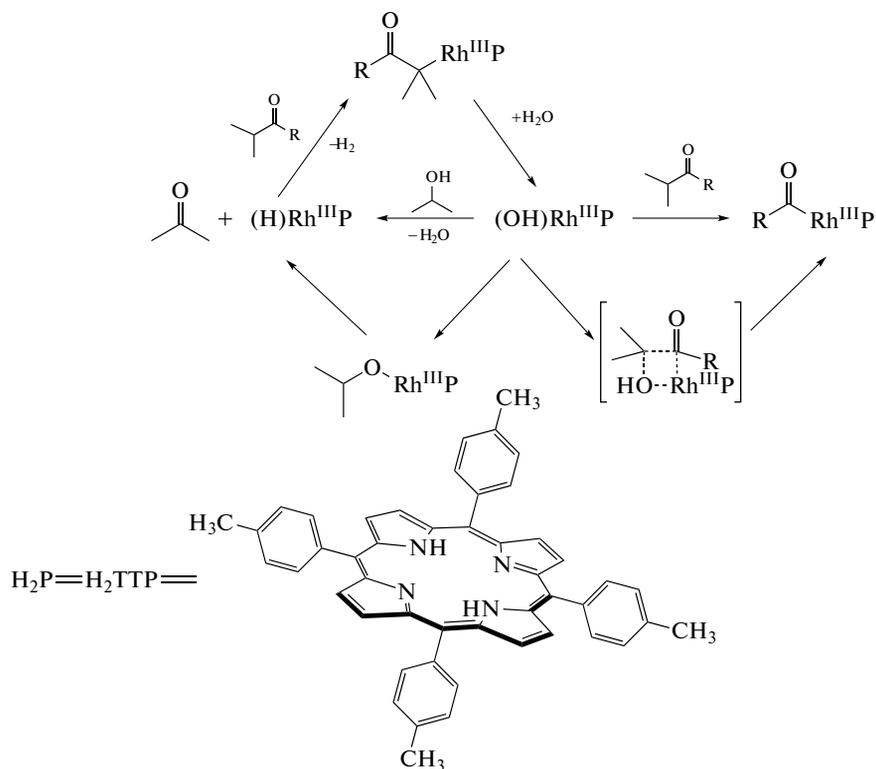


Схема 4. Селективная активация связи C(CO)-C(α) кетонов с участием родий(III)порфирина [134].

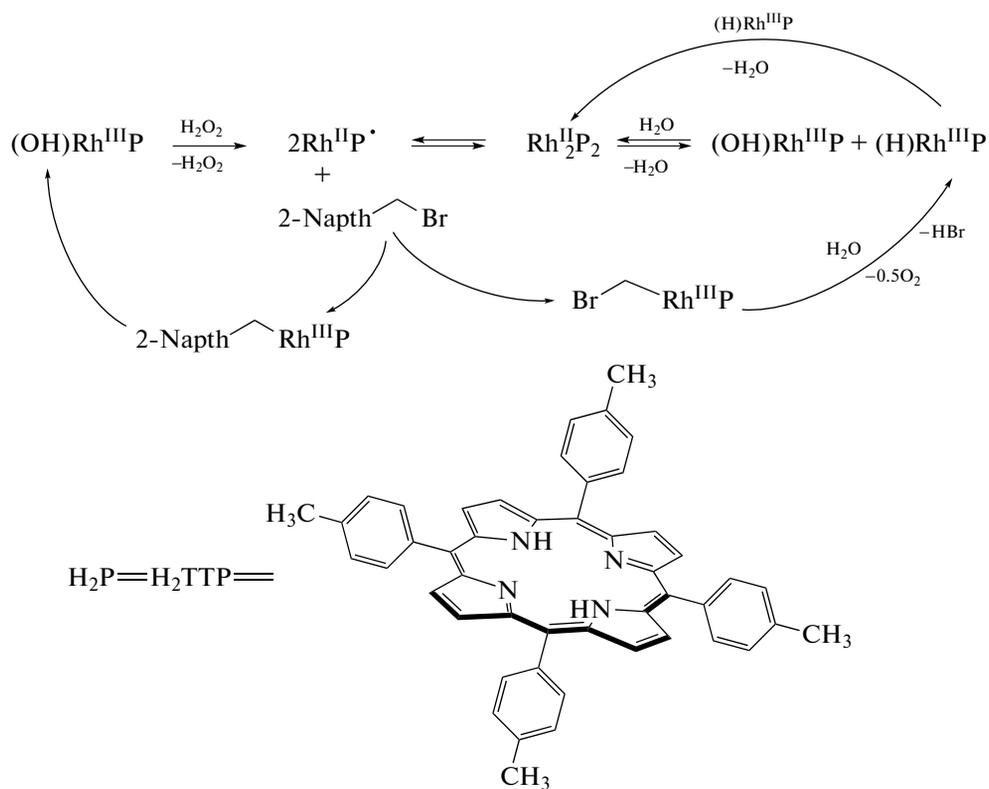


Схема 5. Каталитическое гидродебромирование бензилбромидов с участием родийпорфиринов [148].

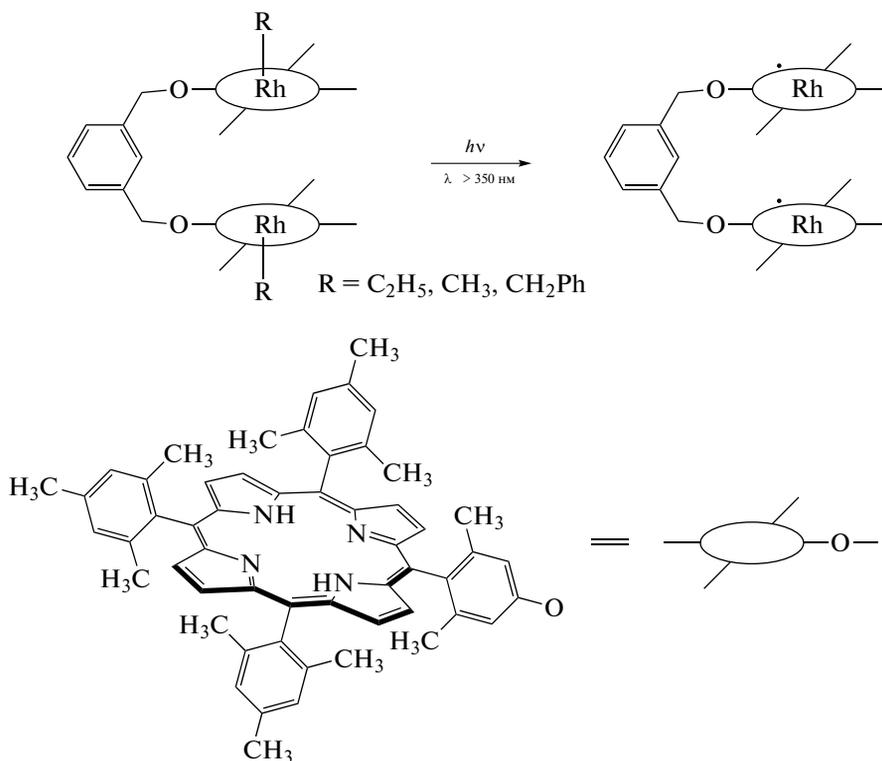


Схема 6. Образование ковалентно связанного бирадикала родийпорфирина [151].

Способность порфириновых комплексов родия электрохимически окислять CO с образованием CO₂ (схема 7) выделяет их среди связывающих оксид углерода катализаторов, применяемых в источниках топлива.

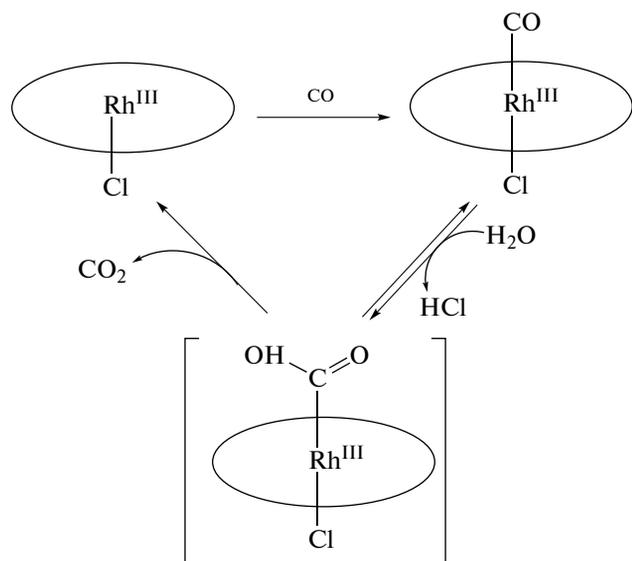


Схема 7. Каталитическое окисление CO с участием порфириновых комплексов родия(III) [160, 161, 164–167].

Использование анода Rh^{III}ОЕР/С в топливном элементе с полимерным мембранным электролитом для конверсии CO повышает фактическую производительность в 15 раз по сравнению с

аналогами и делает конверсию CO селективной, препятствуя разрушению анода и не влияя на окисление H₂ [160]. Анализ продукта присоединения при взаимодействии (Cl)Rh^{III}ОЕР с CO методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской кристаллографии указывает на относительно слабое обратное π-донорное связывание Rh–C и, следовательно, легкость нуклеофильной атаки H₂O [161]. Механизм окисления CO родийпорфиринами полностью отличается от такового для окисления CO электрокатализаторами на основе платины, который предполагает активацию молекулы воды для окисления CO Pt-катализаторами [162, 163]. Использование порфириновых комплексов родия предполагает активацию CO через координацию по атому металла, а активация молекулы воды при этом не происходит. Такой механизм реакции объясняет низкие перенапряжения для электрокаталитического окисления CO комплексов родия, поскольку величины перенапряжения для активации молекулы воды гораздо выше [160].

Эффективность систем для избирательного окисления CO в потоках H₂ с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя может быть повышена за счет увеличения электроноакцепторной способности порфирина-лиганда [164, 165], а также использования углеродных наноструктур в качестве пористой основы для Rh^{III}Р/С-электродов [166]. Так, введение фтора в β-положения и

фенильные заместители $\text{H}_2\text{T}(p\text{-SO}_3)\text{PP}$ повышает эффективность его комплексов с родием(III) в каталитическом низкотемпературном селективном окислении CO в буферных водных растворах ($4 \leq \text{pH} \leq 13$) за счет сдвига редокс-потенциала $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{I}}$ (-0.214 В в 1,2-дифторбензоле и -0.161 В в бензоле для $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{F}_{28}\text{TPP})/[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{F}_{28}\text{TPP})]^-$) [167] и увеличения кислотности комплекса родия, контролирующего восстановление протонов [165]. Изменения в ЭСП и в спектрах ^{19}F ЯМР комплексов родия(III) свидетельствуют об образовании интермедиата родия(I) при окислении CO.

Таким образом, стратегия настройки эффектов заместителей лиганда в данном случае обеспечивает рациональную основу для создания более надежных, активных и селективных катализаторов на основе порфириновых соединений родия.

Иридий. Работа устойчивых редокс-интермедиатов порфириновых соединений иридия в катализируемых ими процессах отмечается во многих исследованиях [59, 60, 62–64, 168–175]. Электрохимически возможно окисление и восстановление этих комплексов с получением большого набора соединений как с различной степенью окисления центрального катиона Ir^{n+} ($n = 1, 3, 4, 5$) [59, 60, 62, 64, 168–176], так и окисленных/восстановленных по макроциклическому лиганду (π -катион/анион-радикалы) [177–180]. Кроме того, σ -связанные по аксиальной оси $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{IrOEP}$ и

$(\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{CO})\text{IrOEP}$ могут быть обратимо окислены по алкильному лиганду в среде тетрагидрофурана (при 0.68 и 0.80 В соответственно) [181]. Стоит отметить, что изоструктурные комплексы родия(III) с порфиринами, в том числе и алкилсвязанные по аксиальной оси, подвергаются одно- ($+0.94\dots+1.27$ В vs SCE) и двухэлектронному окислению ($+1.35\dots+1.70$ В vs SCE) исключительно по макроциклической части молекулы [121, 183]. Для аналогов иридия стабилизация углеродного радикала в ходе каталитических превращений не является редкостью [168–170, 184]. Так, окисление аксиальной части молекулы было обнаружено при взаимодействии $(\text{CH}_2\text{COAr})\text{IrTTP}$ с ТЕМПО, когда предполагаемый интермедиат с локализацией радикала на атоме углерода $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{CHR}^\bullet)$ был стабилизирован центральным катионом, а результатом реакции являлся комплекс $\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CH}_2=\text{CHR})$ с неспаренным электроном на металле [184]. В реакции внедрения карбенов, полученных из этил-, метил-, метилфенил- и метил(*n*-толил)диазоацетата, в S–H-связи ароматических и алифатических тиолов, а также в реакциях между этилдиазоацетатом или метилфенилдиазоацетатом и различными арильными, алифатическими, первичными и вторичными аминами, катализируемых $(\text{CH}_3)\text{IrTTP}$ при 23°C , интермедиатом реакции служит нейтральная форма катализатора с избыточным электроном на иридии (схема 8) [168, 169].

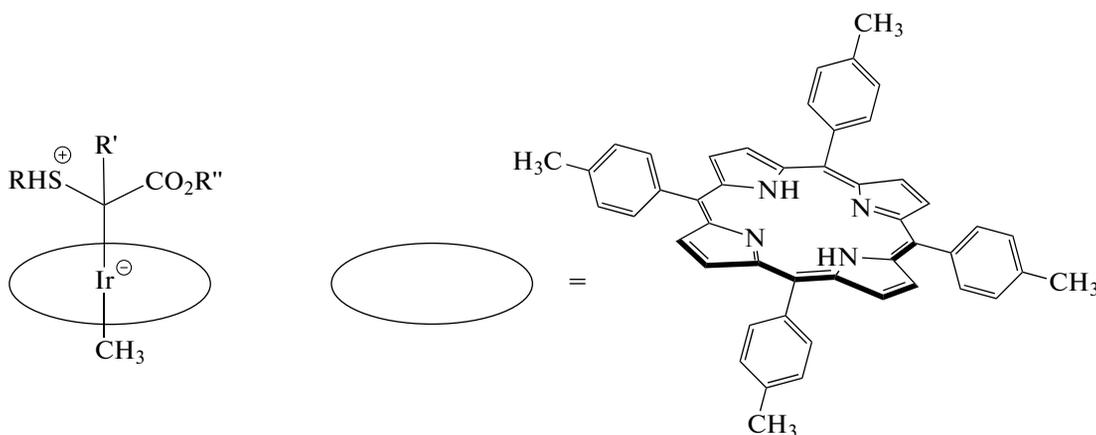


Схема 8. Интермедиат реакции внедрения карбенов с участием $(\text{CH}_3)\text{IrTTP}$ [168, 169].

В случае каталитической системы на основе $(\text{Cl})\text{IrTSP}$ интеграция свойств комплекса иридия как катализатора и фотосенсибилизатора позволила стабилизировать углеродный радикал и получить синергетический эффект взаимодействия металл-лиганд при активации C–H-связей в алканах в мягких условиях при облучении видимым светом. Механизм реакции включает образование карбен-иридий(III)порфиринового интермедиата, перехо-

дящего в возбужденное состояние под действием света с дальнейшим переносом электрона и формированием состояния с разделением заряда с Ir^{4+} и углерод-анион-радикалом (схема 9) [170].

Механизмы каталитической гидрогенизации σ -связи C–C в [2.2]парациклофане с H_2O в бензоле с участием $[\text{Ir}^{\text{II}}\text{P}]_2$ и $(\text{L})\text{Rh}^{\text{III}}\text{TTP}$ оказались схожими (схема 10) [154], что объясняется элек-

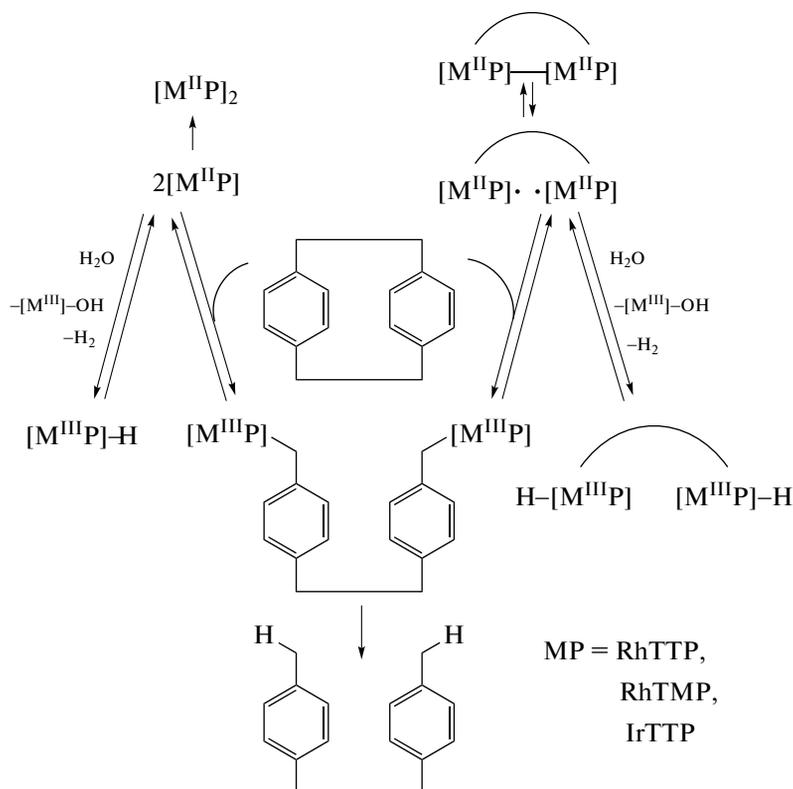


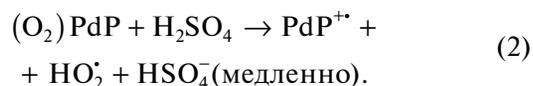
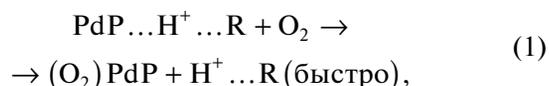
Схема 10. Гидрогенизация σ -связи С–С в [2.2]парациклофане в бензоле с участием мономерных и димерных порфиринов родия и иридия [154].

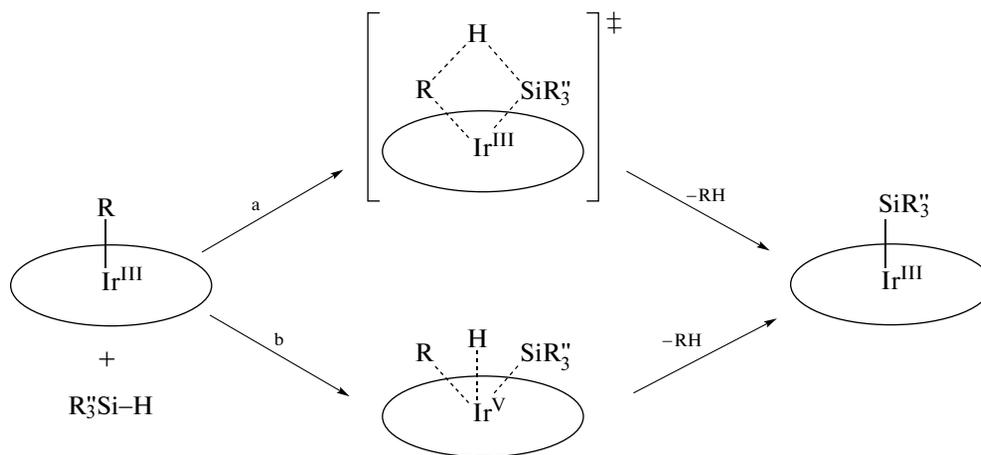
Природа аксиальных лигандов наряду с кислотностью среды оказалась определяющей и при образовании различных высокоокисленных форм $(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})\text{Ir}^{\text{III}}\text{TTP}$ под действием атмосферного кислорода и при содействии протонов при нагревании [188, 189]. В 100%-ной НОАс комплекс медленно образует π -катион-радикальную форму $(\text{HOAc})(\text{AcO})\text{Ir}^{\text{III}}\text{TTP}^{\cdot+}$, в CF_3COOH имеет место окисление по центральному катиону металла до $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{TTP}$, а в концентрированной H_2SO_4 последовательно проходят оба этих процесса с конечным продуктом реакции $(\text{HSO}_4)_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{TTP}^{\cdot+}$.

В отличие от комплекса иридия, $(\text{Cl})\text{RhTTP}$ в средах с разной кислотностью ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HOAc}$ и концентрированная водная H_2SO_4) образует одинаковые формы, окисленные по ароматической части с неизменной степенью окисления металла Rh^{3+} [190, 191]. Меньшая устойчивость $(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl})\text{IrTTP}$ в реакциях химического окисления в аэрированных системах по сравнению с родиевым аналогом объясняется менее эффективным участием атома иридия в π -взаимодействии с макроциклом из-за его меньшей электроотрицательности по сравнению с Rh^{3+} и большей реакционной способности по аксиальным направлениям. Более низкие по сравнению с комплексами родия значения окис-

лительных потенциалов иридий-порфириновых комплексов, отнесенные к образованию одно- и двухокисленных форм (табл. 3), находятся в соответствии с этими выводами.

Палладий. Несмотря на то что палладий(II)порфирины остаются наиболее спорными соединениями с точки зрения аксиальной координации на центральном катионе [192], известны примеры, демонстрирующие взаимодействие координационного центра Pd^{2+} с молекулами, подтвержденное различными физико-химическими методами [193–197]. Комплексы PdTTP и PdOEP с возрастающим числом мезофенильных заместителей ($n = 0, 1, 2, 4$) наряду с комплексами рутения, родия и иридия также оказались в числе соединений, для которых обнаружена генерация окисленных форм в химической реакции с аэрированными кислотами на основе НОАс, H_2SO_4 и их смесей [198–200], протекающая вследствие взаимодействия координационного центра с молекулярным O_2 в соответствии с уравнениями:





R = Me, SiR₃'

a – метатезис σ-связи

b – окислительное присоединение

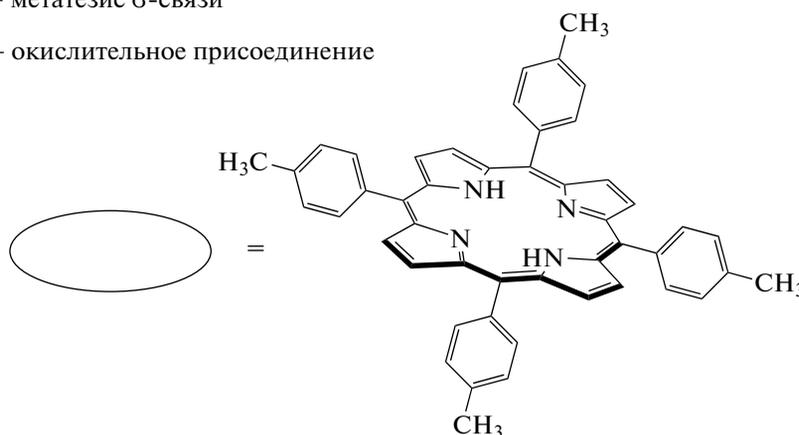


Схема 11. Предполагаемые интермедиаты реакции (CH₃)IrTPP с силанами [185].

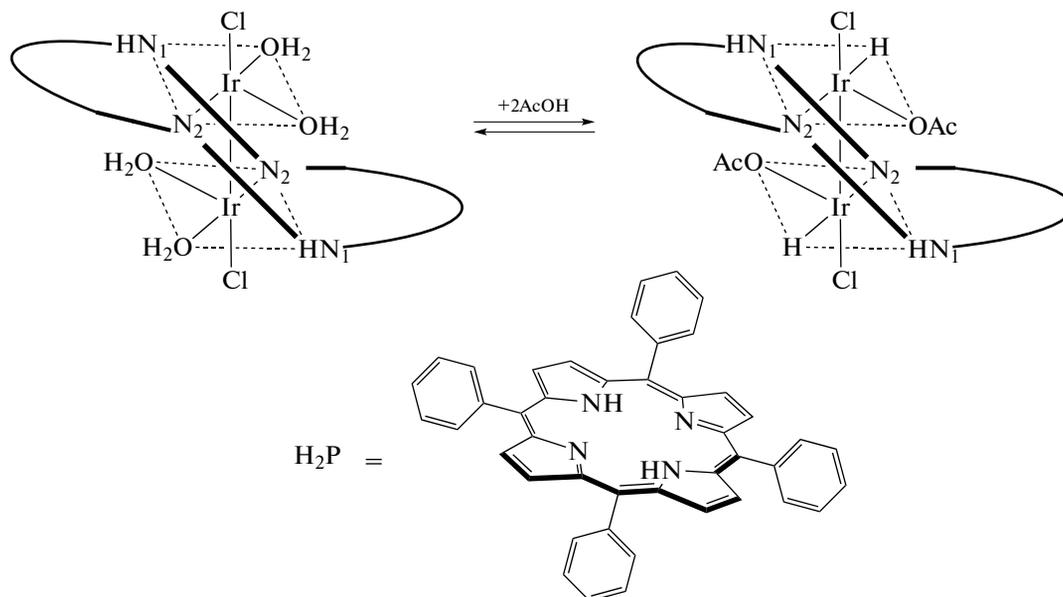


Схема 12. Окислительное присоединение HOAc к [IrCl(H₂O)₂]₂H₂TPP [186].

По устойчивости к окислению по макроциклу (0.05) > PdTPP > PdOEP (0.93) > Pd5, 15DPOEP комплексы располагаются в ряд PdTetPOEP (0.55) > PdMPOEP (0.54) в соответствии с ростом

Таблица 3. Потенциалы одно- и двухэлектронного окисления по макроциклу порфириновых комплексов родия(III) и иридия(III) при 25°C

Комплекс (растворитель, электрод)	$E_{\text{ox},1}^{1/2}$, В	$E_{\text{ox},2}^{1/2}$, В	Ссылка
(CO)(Cl)Ir ^{III} TPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.25		[177]
(CO)(Cl)Ir ^{III} OEP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.05	1.45	[177]
(C ₈ H ₁₃)IrOEP (THF, vs SCE) ^a	0.68		[181]
(C ₈ H ₁₃)IrTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰) ^b	0.37		[178]
(C ₈ H ₁₃)(PPh ₃)IrTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰)	0.35		[178]
(C ₈ H ₁₃)Ir[(μ-N)RuCl ₂ (L-OEt)] (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰)	0.44		[178]
(PPh ₃)(Cl)IrTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs Fc ⁺⁰)	0.72		[178]
(NHC)(Cl)IrTMP ^b (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.51–0.54	1.15–1.19	[179]
[Ir(NHC) ₂ OEP] ⁺ (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.72–0.79	1.25–1.29	[179]
[(NHC) ₂ IrTTP] ⁺ (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.73–0.85	1.37–1.45	[179]
(NHC)(Cl)IrTF ₂₀ PP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.73	1.37	[179]
[Ir(NHC)F ₂₀ TTP] ⁺ (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	1.31		[179]
(C ₂ H ₅)RhTPP (THF, vs SCE)	1.12		[183]
(C ₂ H ₅)RhTPP (PhCN, vs SCE)	0.97	1.35	[183]
(C ₃ H ₆ Cl)RhTPP (THF, vs SCE)	1.17		[183]
(C ₃ H ₆ Br)RhTPP (THF, vs SCE) ^г	1.11	1.32	[183]
(C ₆ H ₁₂ I)RhTPP (PhCN, vs SCE)	0.99	1.35	[183]
(PPh ₃) ₂ RhTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.22	1.64	[182]
(PPh ₂ Me) ₂ RhTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.18	1.70	[182]
(PF ₃)(OH)RhTPP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.05	1.48	[182]
(NHMe ₂)(Cl)RhTPP (PhCN, vs SCE)	1.00	1.43	[182]

^a Окисление по аксиальному лиганду; ^b Ir^{III}/Ir^{IV}; ^в NHC – N-гетероциклический карбен; ^г при –75°C.

потенциалов окисления, которые варьируются в зависимости от природы интермедиатов реакции и дестабилизации π-сопряженной системы макроциклов, сопровождаемой значительным ростом энергии ВЗМО и небольшим изменением энергии НСМО. В целом эти данные согласуются с временем фосфоресценции комплексов и квантового выхода синглетного кислорода (указан в скобках после соответствующего комплекса), свидетельствующим об эффективности процесса передачи электрона с металлопорфирина и резко снижающимся при постепенном увеличении числа фенильных заместителей и стериче-

ских взаимодействий между периферийными заместителями (с 0.54–0.93 для незамещенного, моно- и дифенилзамещенных PdOEP до 0.05 для PdTetPOEP) [201]. Взаимодействие O₂ с координационным центром продемонстрировано и при исследовании сенсорного отклика тонких пленок соединений палладия с порфириновыми аналогами фталоцианинами (PdPc, PdPcF₁₆) на воздействие водорода путем непрерывной регистрации сопротивления пленок. Промежуточный этап связывания молекулы O₂ с PdPcs в этом случае облегчает взаимодействие с молекулами водорода, кото-

рый напрямую взаимодействует с комплексом $\text{PdPc}^+\text{O}_2^-$, что подтверждается квантово-химическими расчетами [196].

Механизм превращений палладий(II)порфиринов в кислотах, упомянутый выше, включает стадию взаимодействия соединения с протонами растворителя, приводящую к образованию Н-ассоциата (реагент в уравнении (1)). Это становится важным в связи с влиянием кислотности среды на эффективность катализаторов в фото- и электро-

каталитических процессах с участием этих соединений. Так, добавление HOAc к реакционной смеси при фотоиндуцированном (400 нм) окислительном цианировании третичных аминов, катализируемом $\text{PdF}_{20}\text{TPP}$ за счет генерации комплексом синглетного кислорода при световом возбуждении, увеличивает селективность по целевому продукту до 85% по сравнению с 47% в реакции без кислоты и значительно уменьшает время реакции (схема 13) [202].

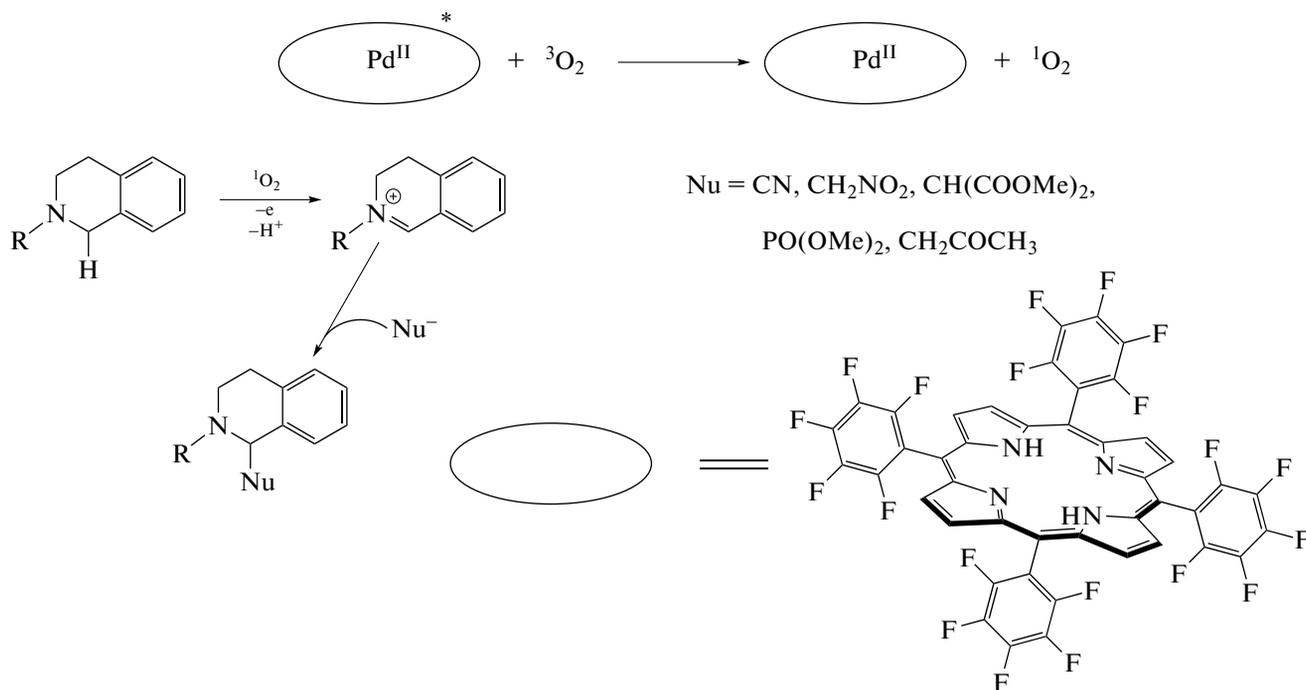


Схема 13. Предполагаемый механизм фотохимического аэробного окисления N-арил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с участием $\text{PdF}_{20}\text{TPP}$ [202].

Включение PdTCPP , обладающего свойствами фотосенсибилизатора, в состав нанокompозита [203] повышает эффективность разложения фенолов в сточных водах за счет генерирования под действием синглетного кислорода $\cdot\text{OH}$ -радикалов, доминирующих в реакции с фенолами. Константа скорости реакции с участием фотокаталитической системы $\text{CdS}-\text{HAP}-\text{HQ}-\text{Pd}-\text{TCPP}$ в 5.3 раза выше, чем константа для CdSQD , а деградация фенолов до CO_2 и H_2O достигает 98%.

При электрохимическом восстановлении протонов на стеклоуглеродном электроде в среде $\text{DMF}-\text{CF}_3\text{COOH}$, опосредованном соединениями палладия с H_2TPP и H_2TFcP , потенциал восстановления молекулярного водорода изменяется от -2.5 до -2.2 и -2.0 В (vs $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$) для PdTPP и PdTFcP соответственно и зависит от

pK_a растворителя [204]. Прохождение процесса с участием макроцикла, а не центрального катиона металла — главное отличие от приведенных выше примеров восстановления протона с участием металлопорфиринов. Механизм электрокаталитического производства водорода представлен на схеме 14, смещение равновесия в которой между интермедиатами (флорин/хлорин) может регулироваться периферийными заместителями макроцикла (электронодонорные свойства, объемность) и природой иона металла (степень окисления, электроотрицательность) в металлопорфирине. Преимущество использования ферроценпроизводного соединения продемонстрировано сравнительными квантово-химическими расчетами энергий граничных орбиталей нейтральных, анионных и дианионных форм PdTPP и PdTFcP (B3PW91 и 3-21G* basis set in Gaussian 09).

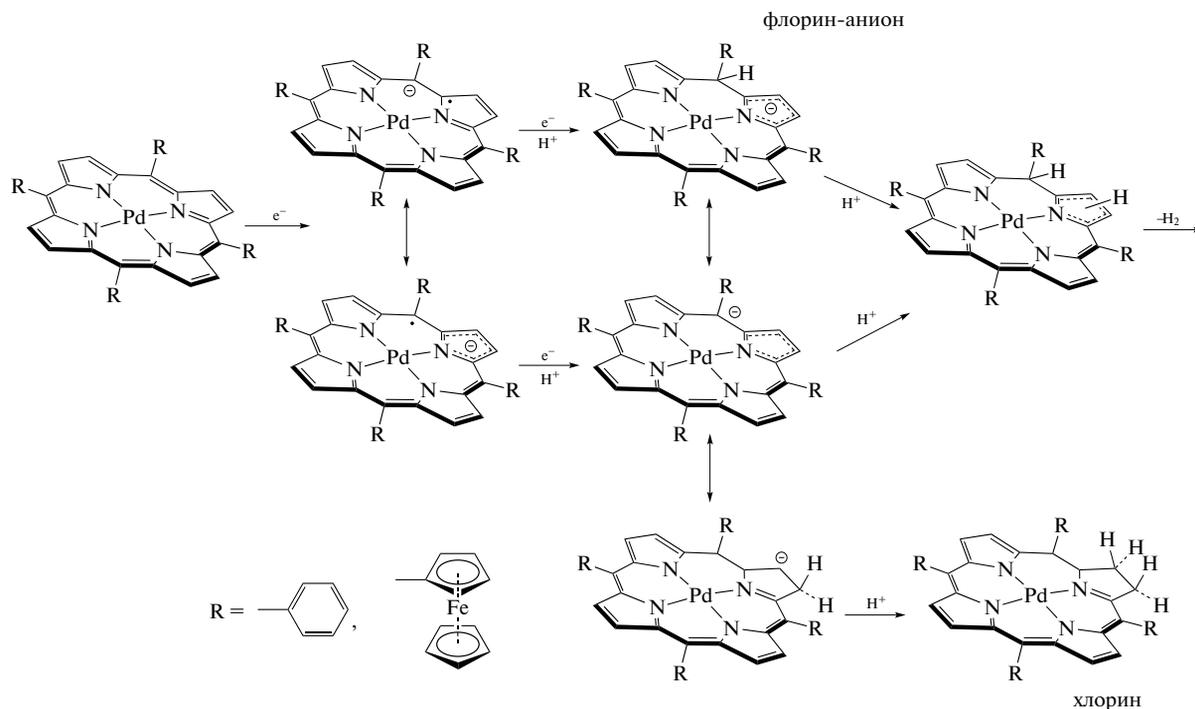


Схема 14. Предполагаемые интермедиаты реакции при электрохимическом восстановлении водорода с участием $\text{Pd}^{\text{II}}\text{P}$ ($\text{P} = \text{TRP}^{2-}, \text{TFcP}^{2-}$) [204].

Как известно, реакции образования связей C–C посредством окислительной функционализации связей C–H, опосредованные палладием (реакции кросс-сочетания *Suzuki-Miyaura* и *Mizoroki-Heck*), – один из самых распространенных методов синтеза органических соединений в лабораторной практике и промышленности из-за высокой селективности субстратов при устойчиво-

сти к функциональным группам (схема 15) [205]. Использование в этом методе высокоустойчивых фотоактивных комплексов палладия с порфиринами в аэробном окислении обеспечивает движущую силу и/или альтернативный путь реакции с более низким активационным барьером и делает процесс экологически безопасным.

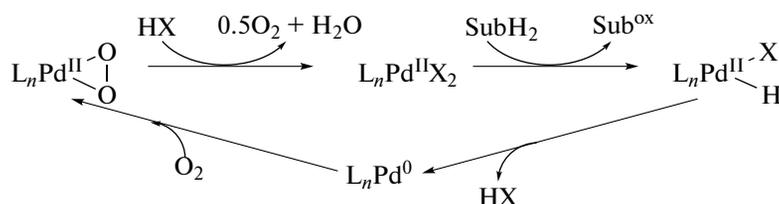


Схема 15. Каталитический цикл реакций аэробного окисления, катализируемых соединениями $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ [205].

Данные последних лет демонстрируют эффективность применения палладий(II)порфиринов (в том числе водорастворимых) для такого типа реакций между арилидами и акрилатом [206], арилбромидами и фенилбороновой кислотой [207], арилтрифторборатом калия [208], трет-бутил- или этилакрилатом в ДМФА [209], йодбензолом и фенилбороновой кислотой [210], в реакции самосочетания арилтрифторборатов калия [211], причем значительное количество процес-

сов протекает в мягких условиях в воде при стандартной температуре [207, 208, 210, 211].

Катализаторы на основе соединений палладия активируют субстраты с низкой реакционной способностью, значительно сокращают время и температуру протекания реакции, уменьшая количество побочных продуктов и отходов. Однако из-за возможного одновременного присутствия в реакционной смеси в каталитическом цикле соединений Pd^0 и Pd^{2+} важным становится вопрос

их разделения и исключения превышения допустимого остаточного количества металла в продукте, например при производстве фармацевтических препаратов.

Датчик на основе соединения безметалльного порфирина и кумарина PPIX-L2 позволяет опре-

делять содержание палладия в разных степенях окисления в пределах одного флуоресцентного зонда (схема 16) и демонстрирует предел обнаружения Pd⁰ (75 нМ) и Pd²⁺ (382 нМ) соответственно в 38 и 10 раз ниже по сравнению с другими устройствами [212, 213].

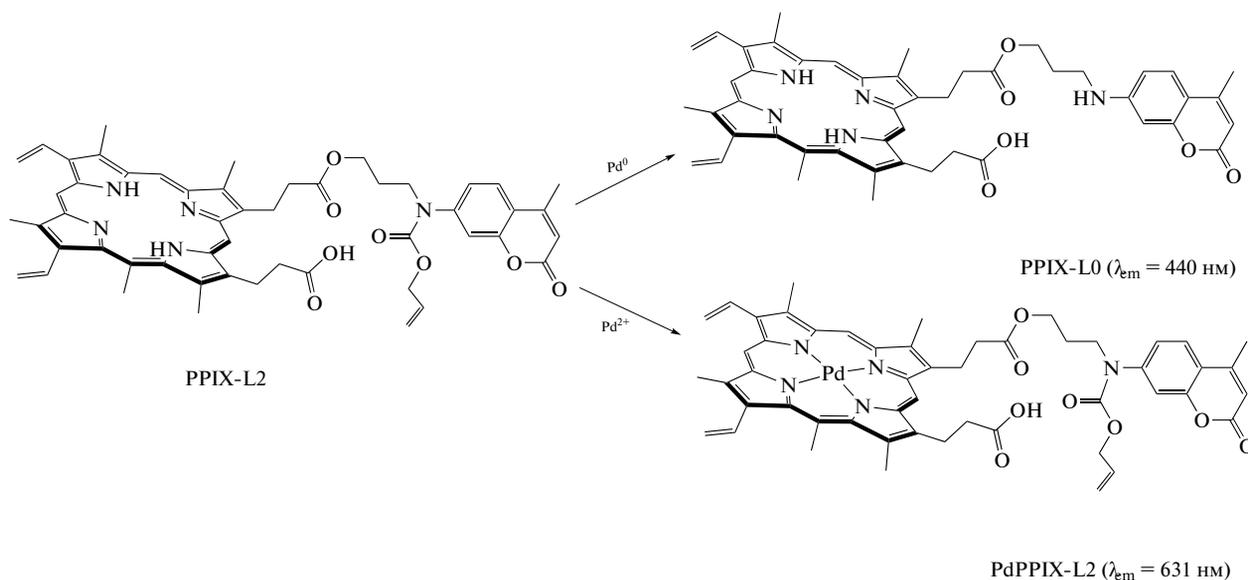


Схема 16. Определение содержания соединений палладия(0) и палладия(II) методом флуоресценции [232].

Платина. Порфириновые комплексы платины характеризуются высокой фотостабильностью и устойчивостью к окислению (высокие окислительные потенциалы) (табл. 4), что, по-видимому, обуславливает редкость их использования в качестве катализаторов в реакциях окисления [214, 215].

Электрохимически соединения Pt²⁺ с порфириновыми лигандами могут подвергаться одному, двум и трем последовательным одноэлектронным окислениям с образованием максимально окисленной π -катион-радикальной формы Pt^{IVP⁺} [202, 214, 216–218]. Результатом первого окисления комплексов платины(II) (независимо от природы заместителей в макроцикле) является стабильная π -катион-радикальная форма с неизменной степенью окисления металла. В случае комплексов с тетраарилпорфиринами при втором окислении электронодонорные заместители в фенильных кольцах стабилизируют дикатион Pt^{IIIP²⁺}, тогда как усиление электроноакцепторных свойств заместителей способствует внутримолекулярному переносу электрона с образованием [Pt^{IVP}]²⁺ с неокисленным макроциклом, что подтверждается данными электронной и ЭПР-спектроскопии [216, 217].

Продукт третьего окисления Pt^{IVP⁺} неустойчив и восстанавливается до [Pt^{IVP}]²⁺ даже в условиях электрохимического эксперимента в присутствии

протонодонорного агента за счет образования водородных связей между H⁺ и аксиальными лигандами соединения платины(IV) [214]. Этот результат согласуется с результатами исследования устойчивости (Cl₂)Pt^{IV}TRP в аэрированной концентрированной H₂SO₄, когда вместо ожидаемого окисления по макроциклу, наблюдаемого для аналогичных соединений палладия, рутения, родия, иридия и рения [219], имело место образование формы с частичным переносом электрона – ионно-молекулярного ассоциата с протоном растворителя [220], препятствующего окислению (Cl₂)Pt^{IV}TRP, с последующей диссоциацией комплекса по связям Pt–N, а Pt^{II}TRP в условиях эксперимента оставался в неизменной молекулярной форме (устойчивым и к окислению, и к диссоциации) [221].

Химическое трехэлектронное окисление порфириновых комплексов платины(II) и одноэлектронное окисление комплексов платины(IV) возможно под действием сильных окислителей – PhIO или *m*-CPBA. Полученные в результате высокоокисленные частицы являются активными в каталитических циклах окисления олефинов [214] и сульфидов [215] с селективностью до 100% (схема 17). Изучение реакций с участием соединений металла в разных степенях окисления с макроциклическими лигандами различной электронодонорно-акцепторной природы (TMP²⁻, TRP²⁻,

$F_{20}TTPP^{2-}$) демонстрирует достижение максимальной конверсии при включении в цикл электроноакцепторных пентафторфенилзамещенных ком-

плексов вследствие более высокой активности образующейся формы $Pt^{IV}P^{+}$, содержание которой снижается в присутствии донора протонов [214].

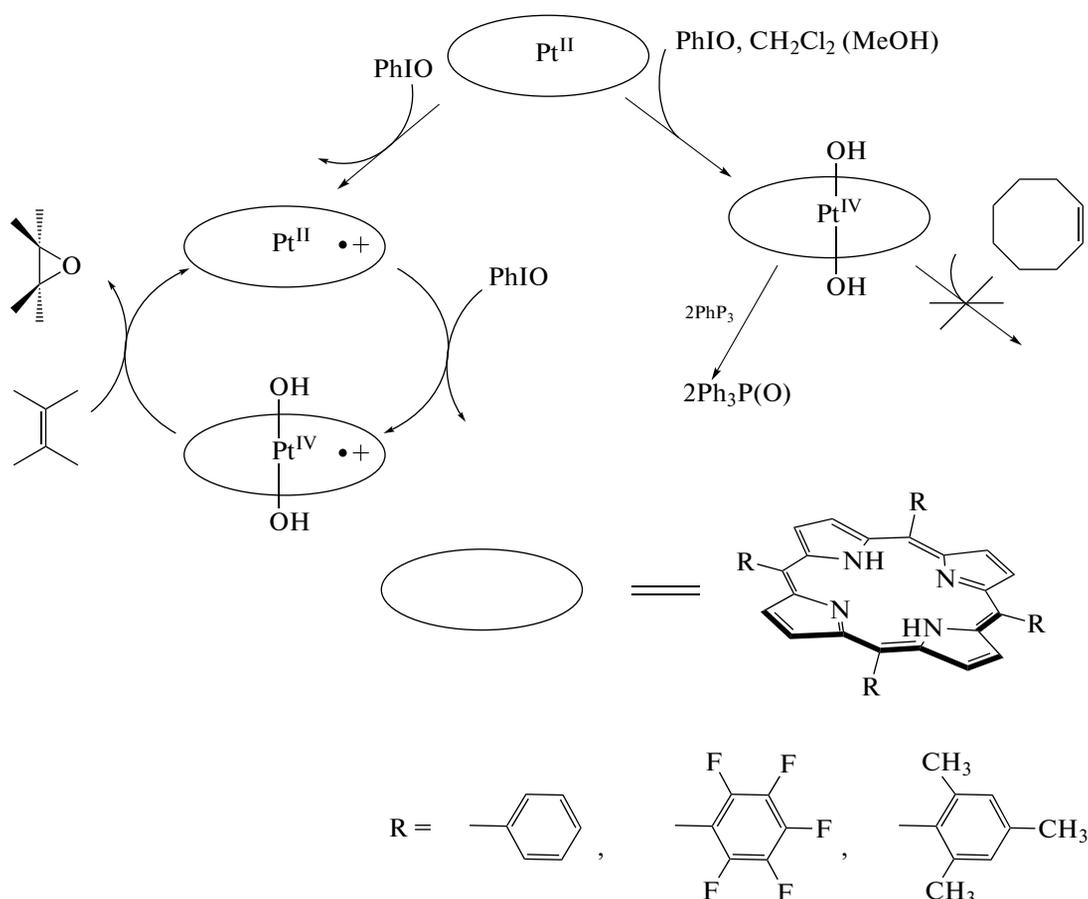


Схема 17. Каталитический цикл с участием порфириновых комплексов платины [214].

Золото — особый элемент среди переходных металлов, в том числе из-за своего низкого электрохимического потенциала, означающего, что во всех степенях окисления золото легко восстанавливается до Au^0 в присутствии восстанавливающих агентов. Кроме того, золото — самый электроотрицательный металл, что подтверждает его благородный характер, но делает его соединения термодинамически метастабильными к восстановлению. Высокая фото- и биоактивность при лечении ряда заболеваний, уникальные каталитические свойства соединений, считавшихся каталитически инертными, и постоянное расширение возможностей наночастиц или нанокластеров золота — все это выделяет химию соединений элемента для использования во многих современных областях исследований [222].

Способность порфиринов стабилизировать золото в высшей степени окисления Au^{3+} при комплексообразовании в растворах, действуя в качестве акцептора электронов [223, 224], делает соедине-

ния этого металла эффективными катализаторами в превращениях органических субстратов, а также сильнодействующими медицинскими агентами со специфической активностью [225–228]. Так, рециркулируемая каталитическая система на основе $[AuTTPP]Cl$ и CF_3COOH продемонстрировала выход продукта до 98% в реакции циклоизомеризации алкенонов с получением соответствующих фуранов и активность в гидроаминировании и гидратации фенилацетилена с выходом 73 и 87% соответственно [225]. Каталитическая активность $[AuTTPP]Cl$ подтверждается теоретическими расчетами и основана на его способности снижать энергетический барьер циклизации благодаря π -сопряженной плоской ароматической структуре, которая способствует электронной стабилизации переходного состояния по сравнению с реакцией без катализатора или, например, с участием $[Au(salen)]Cl$ [226].

Водорастворимые соединения $[Au^{III}(TPYRP)]^+(CH_3COO^-)$ и

Таблица 4. Потенциалы окисления порфириновых комплексов платины(II) и платины(IV)

Комплекс (растворитель, электрод)	$E_{\text{ок},1}^{1/2}$, В	$E_{\text{ок},2}^{1/2}$, В	Ссылка
Pt ^{II} TMP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)	1.19	1.67	[214]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)	1.23	1.60	[214]
Pt ^{II} F ₂₀ TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)		1.7	[214]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgCl)	1.20	1.52	[216]
(Cl ₂)Pt ^{IV} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.36 ^a		[216]
(Br ₂)Pt ^{IV} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.34 ^a	–	[216]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	1.20	1.52 ^b	[217]
Pt ^{II} TMP (CH ₂ Cl ₂ , vs SCE)	0.98	1.40 ^b	[217]
Pt ^{II} TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	0.84		[202]
Pt ^{II} F ₂₀ TRP (CH ₂ Cl ₂ , vs Ag/AgNO ₃)	1.20		[202]
Pt ^{II} DAP	0.93		[218]

^a Образование Pt^{IV}P⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 418, 630 \text{ нм}$); ^b образование Pt^{IV}P ($\lambda_{\text{max}} = 405, 418, 523 \text{ нм}$); ^b образование Pt^{II}P²⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 413, 423, 529 \text{ нм}$).

[Au^{III}(TMPy₃Pyr₁P)]Cl₄ можно рассматривать как фотонуклеазы в последовательно-специфическом расщеплении ДНК [227, 228]. На основании исследований фосфоресценции [Au^{III}(TMPy₃Pyr₁P)]Cl₄ расчетная величина редокс-потенциала его возбужденного состояния (+1.29 В vs Fe^{+/0}, +1.93 В vs NHE) в процессе фотоиндуцированного переноса электрона является одной из самых высоких среди потенциалов окисления в семействе металлопорфириновых фотосенсибилизаторов, что делает термодинамически возможным прямое фотоиндуцированное окисление азотистых оснований (для гуанина $\geq 1.29 \text{ В vs NHE}$) [227, 228]. Стабилизация степени окисления золота +3 в водорастворимых комплексах золота с порфириновыми лигандами, достигаемая функционализацией заместителей в тетрапиррольном кольце, и оптимизация вариантов доставки лекарственных препаратов на основе нанотехнологий имеют решающее значение и при использовании этих соединений в качестве биомаркеров, терапевтических и транспортных средств для целевой доставки лекарств в организм [229–234].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальная электронная структура и способность порфириновых лигандов стабилизировать металлы в высоких степенях окисления обуславливают активность металлопорфиринов-катализаторов в реакциях с различными органическими субстратами. Координационные свойства, участие в окислительно-восстановительных и фотохимических процессах, высокая устойчивость

связей центрального металла с макроциклическим и аксиальными лигандами выделяют порфириновые комплексы благородных металлов среди других представителей этого класса соединений и определяют их каталитические функции, механизм действия и природу интермедиатов в процессах. Рутений, образующий формы Ru^{II}P⁺, Ru^{III}P⁺, O=Ru^{IV}P⁺, O=Ru^VP и O₂Ru^{VI}P, является лидером по генерированию ультравысокозарядных форм – аналогов ферментов цитохрома P450 для биомиметического катализа. Высокореакционноспособные металлорадикалы родия и иридия M^{II}P (электронная конфигурация катиона d^7), образующиеся при термическом гомолитическом разрыве связи M–M в димере, наряду с производными (OH)M^{III}P отлично зарекомендовали себя в реакциях активации связей C(sp^3)–C(sp^3), которые по-прежнему остаются одной из самых сложных задач при функционализации органических субстратов. Устойчивость к окислению, фотостабильность и долгоживущее возбужденное триплетное состояние порфириновых комплексов палладия и платины делают их надежными фотокатализаторами для фотоиндуцированных аэробных окислительных реакций с высокой хемо- и региоселективностью. Потенциал применения порфириновых производных золота(III) основан на их действии в качестве фермента в последовательно-специфическом расщеплении ДНК и свойствах кислот Льюиса, обеспеченных порфириновыми лигандами, способными стабилизировать высокочарядные ионы металлов в растворе.

Усиление каталитически значимых свойств за счет варьирования электронных и стерических

эффектов периферийных заместителей макроцикла – основной инструмент настройки эффективности катализаторов на основе металлопорфиринов, целью которой является достижение синергетического эффекта действия активного центра и его координационного окружения. Безусловное преимущество сочетания теоретических расчетов с различными физико-химическими экспериментальными методами обеспечивает возможность предсказания и исследования интермедиатов процессов в условиях, в которых они являются долгоживущими, для более полной их идентификации и анализа реакционной способности. Надеемся, что данные, представленные в обзоре, помогут расшифровать механизмы известных трансформаций и обнаружить еще нераскрытые преобразования, а также разработать инновационные материалы для катализа на основе порфириновых комплексов благородных металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Программы государственных академий наук (№ 122040500043-7). Собственные данные авторов получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грязнов В.М., Орехова Н.В.* Катализ благородными металлами. Динамические особенности. М.: Наука, 1989. 224 с.
2. *Кинжалов М.А., Лузянин К.В.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 54.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22010068>
3. *Федосеев И.В., Васекин В.В., Шевельков А.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1176.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21090026>
4. *Бухтияров В.И., Слинко М.Г.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
5. *Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
6. *Ларичев Ю.В.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 483.
7. *Джардималиева Г.И., Жармагамбетова А.К., Кудайбергенов С.Е. и др.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 195.
8. *Song Z., Li X., Liang F.* // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 9646.
<https://doi.org/10.1039/D2CC03083G>
9. *Narayan N., Meiyazhagan A., Vajtai R.* // Materials. 2019. V. 12. P. 3602.
<https://doi.org/10.3390/ma12213602>
10. *Porter N.S., Wu H., Quan Z. et al.* // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. № 8. P. 1867.
<https://doi.org/10.1021/ar3002238>
11. *Hu Y., Zhang H., Wu P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № 9. P. 4083.
<https://doi.org/10.1039/c0cp01998d>
12. *Taufany F., Pan C.J., Chou H.L. et al.* // Chemistry. 2011. V. 17. № 38. P. 10724.
<https://doi.org/10.1002/chem.201100556>
13. *Zhang H., Jin M., Xiong Y. et al.* // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. № 8. P. 1783.
<https://doi.org/10.1021/ar300209w>
14. *Goncharova I.K., Novikov R.A., Beletskaya I.P. et al.* // J. Catal. 2023. V. 418. P. 70.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.01.004>
15. *Li H., Vequizo J.J.M., Hisatomi T. et al.* // EES Catal. 2023. V. 1. P. 26.
<https://doi.org/10.1039/D2EY00031H>
16. *Su L., Jia W., Li C.M. et al.* // ChemSusChem. 2014. V. 7. № 2. P. 361.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201300823>
17. *Zhang X., Li H., Yang J. et al.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 22. P. 13316.
<https://doi.org/10.1039/d0ra05468b>
18. *Horn R., Williams K., Degenstein N. et al.* // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 380.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.01>
19. *Zhang S., Geng J., Zhao Z. et al.* // EES Catal. 2023. V. 1. P. 45.
<https://doi.org/10.1039/D2EY00038E>
20. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Исмагилов З.Р.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 662.
21. *Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Леонтьева Н.Н. и др.* // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 152.
22. *Федорова П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 794.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
23. *Шапалов С.С., Попова А.С., Иони Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1519.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21110143>
24. *Бумагин Н.А.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 5. С. 769.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22050122>
25. *Бумагин Н.А.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 1. С. 102.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22010115>
26. *Гаврилов К.Н., Чучелкин И.В., Трунина В.М. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 12. С. 1884.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22120095>
27. *Kurimoto A., Nasser S.A., Yunt C. et al.* // Nature Communications. 2023. V. 14. P. 1814.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-37257-7>
28. *Chala S.A., Tsai M.-C., Su W.-N. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. № 2. P. 1770.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07487>
29. *Ткаченко В.Ю., Джабиева З.М., Шилов Г.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 350.
<https://doi.org/10.1021/10.31857/S0044457X21030181>
30. *Biriukov K.O., Afanasyev O.I., Godovikova M.I. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 9. RCR5045.
<https://doi.org/10.1070/RCR5045>

31. *Исаева Е.И., Гурьев Н.В., Бойцова Т.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 10. С. 1603.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22100110>
32. *Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H.* // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.011>
33. *Darby M.T., Stamatakis M., Michaelides A. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 5636.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00490>
34. *Hannagan R.T., Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12044.
<https://doi.org/10.1021/10.1021/acs.chemrev.0c00078>
35. *Han J., Lu J., Wang M. et al.* // Chin. J. Chem. 2019. V. 37. P. 977.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.201900185>
36. *Kaiser S.K., Chen Z., Akl D.F. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11703.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00576>
37. *Zhou L., Martinez J.M.P., Finzel J. et al.* // Nat. Energy. 2020. V. 5. P. 6170.
<https://doi.org/10.1038/s41560-019-0517-9>
38. *Lang R., Du X., Huang Y. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11986.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00797>
39. *Han Z.-K., Sarker D., Ouyang R. et al.* // Nature Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1833.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22048-9>
40. *Ji S., Chen Y., Wang X. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11900.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00818>
41. *Babucci M., Guntida A., Gates B.C.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 11956.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00864>
42. *Wei Y.-S., Zhang M., Zou R. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12089.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00757>
43. *Yu X., Deng J., Liu Y. et al.* // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1239.
<https://doi.org/10.3390/catal12101239>
44. *He T., Chen S., Ni B. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 13. P. 3493.
<https://doi.org/10.1002/anie.201800817>
45. *Li X., Yang X., Huang Y. et al.* // Adv. Mater. 2019. 1902031.
<https://doi.org/10.1002/adma.201902031>
46. *Zhang J., Gu Y., Lu Y. et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2023. V. 325. P. 122316.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122316>
47. *Zhang L., Xue L., Lin B. et al.* // ChemSusChem. 2022. V. 15. e202102494.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202102494>
48. *Gao C., Low J., Long R. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12175.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00840>
49. *Li Z., Li B., Hu Y. et al.* // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 779.
<https://doi.org/10.1039/d1ma00858g>
50. *Wang Y., Su H., He Y. et al.* // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 21. P. 12217.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00594>
51. *Zhang F., Zhu Y., Lin Q. et al.* // Energy Environ. Sci. 2021. V. 14. № 5. P. 2954.
<https://doi.org/10.1039/d1ee00247c>
52. *Kim J.H., Shin D., Lee J. et al.* // ACS Nano. 2020. V. 14. P. 1990.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08494>
53. *Yang H., Shi R., Shang L. et al.* // Small Structures. 2021. V. 2. № 6. P. 2100007.
<https://doi.org/10.1002/ssstr.202100007>
54. *Knecht P., Ryan P.T.P., Duncan D.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 5. P. 3215.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10418>
55. *Huang C.-X., Lv S.-Y., Li C. et al.* // Nano Research. 2022. V. 15. № 5. P. 4039.
<https://doi.org/10.1007/s12274-021-4009-4>
56. *Buchler J.W., Dreher C., Kunzel F.M.* Synthesis and coordination chemistry of noble metal porphyrins // Metal complexes with tetrapyrrole ligands III. Berlin: Springer-Verlag, 1995. P. 1–71.
57. *Tyulyaeva E.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1775.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140110>
58. *Tyulyaeva E.Y.* // J. Organomet. Chem. 2020. P. 121484.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121484>
59. *Dydio P., Key H.M., Hayashi H. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 5. P. 1750.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11410>
60. *Hartwig J.F., Key H.M., Dydio P. et al.* // Int. Publication Number WO 2017/066562 A2.
61. *Wolf M.W., Vargas D.A., Lehnert N.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 10. P. 5623.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03148>
62. *Sreenilayam G., Moore E.J., Steck V. et al.* // Adv. Synth. Catal. 2017. V. 359. № 12. P. 2076.
<https://doi.org/10.1021/10.1002/adsc.201700202>
63. *Natoli S.N., Hartwig J.F.* // Acc. Chem. Res. 2019. V. 52. № 2. P. 326.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00586>
64. *Liu Z., Huang J., Gu Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 883.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10975>
65. *Thirunavukkarasu V.S., Kozhushkov S.I., Ackermann L.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 29.
<https://doi.org/10.1039/c3cc47028h>
66. *Manca G., Gallo E., Intriери D. et al.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 823.
<https://doi.org/10.1021/cs4010375>
67. *Zardi P., Savoldelli A., Carminati D.M. et al.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3820.
<https://doi.org/10.1021/cs5012712>
68. *Guo Z., Guan X., Huang J.-S. et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 11320.
<https://doi.org/10.1002/chem.201300021>
69. *Zardi P., Caselli A., Macchi P. et al.* // Organometallics. 2014. V. 33. P. 2210.
<https://doi.org/10.1021/om500064d>
70. *Intriери D., Carminati D., Gallo E.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2016. V. 20. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/S1088424616500383>

71. *Tatsumi D., Tsukamoto T., Honna R. et al.* // *Chem. Lett.* 2017. V. 46. P. 1311.
<https://doi.org/10.1246/cl.170521>
72. *Carrié D., Roisnel T., Simonneaux G.* // *Polyhedron.* 2021. V. 205. P. 115294.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115294>
73. *Shing K.P., Wan Q., Chang X.-Y. et al.* // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 4428.
<https://doi.org/10.1039/c9cc09972g>
74. *Chen T.-H., Yuan Z., Carver A. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 478. P. 275.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.014>
75. *Shing K.-P., Cao B., Liu Y. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. P. 7032.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b04470>
76. *Kato N., Hamaguchi Y., Umezawa N. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2015. V. 19. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/S1088424615500297>
77. *Malone J., Klaine S., Alcantar C. et al.* // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 11. P. 4977.
<https://doi.org/10.1039/d1nj00189b>
78. *Chan K.-H., Guan X., Lo V.K.-Y. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 2982.
<https://doi.org/10.1002/anie.201309888>
79. *Abucayon E.G., Powell D.R., Richter-Addo G.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 9495.
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b05209>
80. *Chen L., Cui H., Wang Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 3940.
<https://doi.org/10.1039/c8dt00434j>
81. *Carri D., Roisnel T., Simonneaux G.* // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1165. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.108>
82. *Che C.-M., Lo V.K.-Y., Zhou C.-Y. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 1950.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00142b>
83. *Yang W., Zhang H., Li L.* // *Organometallics.* 2016. V. 35. P. 3295.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00490>
84. *Ganai A., Ball B., Sarkar P.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2023.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c03891>
85. *Hong D., Liu Y., Wu L. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 34. P. 18619.
<https://doi.org/10.1002/anie.202100668>
86. *Teramae S., Kito A., Shingaki T. et al.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 58. P. 8378.
<https://doi.org/10.1039/c9cc03041g>
87. *Muratsugu S., Baba H., Tanimoto T.* // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 5114.
<https://doi.org/10.1039/c8cc00896e>
88. *Limosani F., Remita H., Tagliatesta P. et al.* // *Materials.* 2022. V. 15. P. 1207.
<https://doi.org/10.3390/ma15031207>
89. *Van den Boomen O.I., Coumans R.G.E., Akeroyd N. et al.* // *Tetrahedron.* 2017. V. 73. P. 5029.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.05.035>
90. *Terada T., Kurahashi T., Matsubara S.* // *Org. Lett.* 2014. V. 16. P. 2594.
<https://doi.org/10.1021/ol500625r>
91. *Wu K., Zhou C.-Y., Che C.-M.* // *Org. Lett.* 2019. V. 21. P. 85.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03514>
92. *Damiano C., Sonzini P., Intriери D. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2019. V. 23. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/s1088424619501888>
93. *Kräutler B., Widner F.J., Kieninger C. et al.* // *Synthesis.* 2021. V. 53. P. 332.
<https://doi.org/10.1055/s-0040-1707288>
94. *Calvete M.J.F., Piñeiro M., Dias L.D. et al.* // *ChemCatChem.* 2018. V. 10. P. 3615.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201800587>
95. *Cryle M.J., De Voss J.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 8221.
<https://doi.org/10.1002/anie.200603411>
96. *Podgorski M.N., Coleman T., Churchman L.R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022. e202202.
<https://doi.org/10.1002/chem.202202428>
97. *Dolphin D., Forman A., Borg D.C. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1971. V. 68. P. 614.
98. *Carnieri N., Harriman A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V. 62. P. 103.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)88485-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)88485-6)
99. *Mack J., Stillman M.J.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2001. V. 5. P. 67.
[https://doi.org/10.1002/1099-1409\(200101\)5:1<67::AID-JPP300>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1099-1409(200101)5:1<67::AID-JPP300>3.0.CO;2-3)
100. *Morishima I., Takamuki Y., Shiro Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 7666.
<https://doi.org/10.1021/ja00337a002>
101. *Satoh T., Minoura M., Nakano H. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 2235.
<https://doi.org/10.1002/anie.201510734>
102. *Sudoh K., Satoh T., Amaya T. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. P. 16364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703664>
103. *Mutoh M., Sudoh K., Furukawa K. et al.* // *Asian J. Org. Chem.* 2019. V. 8. P. 352.
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201900085>
104. *Matano Y.* // 11th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines. Book of Abstracts. Society of Porphyrins & Phthalocyanines. Buffalo, 2021. P. 145.
105. *Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Tsaturyan A.A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 4010.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11661>
106. *Singh P., Das A.K., Sarkar B. et al.* // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 16. P. 7106.
<https://doi.org/10.1021/ic702371t>
107. *El-Attar M.A., Xu N., Awasabisah D. et al.* // *Polyhedron.* 2012. V. 40. № 1. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.03.034>
108. *Dey S., Sil D., Pandit Y.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 3229.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02065>
109. *Pandit Y.A., Shah S.J., Rath S.P.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2018. V. 644. P. 856.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201800247>
110. *Nemykin V.N., Dudkin S.V., Fathi-Rasekh M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 10711.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01614>

111. *Yasu Y., Inagaki A., Akita M.* // *J. Organomet. Chem.* 2014. V. 753. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.008>
112. *Awasabisah D., Xu N., Gautam K.P.S. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 8537.
<https://doi.org/10.1039/c3dt33109a>
113. *Law S.-M., Chen D., Chan S.L.-F. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 11035.
<https://doi.org/10.1002/chem.201305084>
114. *Leung S.K.-Y., Tsui W.-M., Huang J.-S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 47. P. 16629.
<https://doi.org/10.1021/ja0542789>
115. *Vanover E., Huang Y., Xu L.* // *Org. Lett.* 2010. V. 12. P. 2246.
<https://doi.org/10.1021/ol1005938>
116. *Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 912. P. 121164.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121164>
117. *Groves J.T., Shalyaev K., Lee J.* // *The Porphyrin Handbook; Biochemistry and Binding: Activation of Small Molecules.* V. 4. N.Y.: Academic Press, 2000.
118. *Che C.-M., Ho C., Lau T.-C.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991. V. 5. P. 1259.
<https://doi.org/10.1039/dt9910001259>
119. *Sharma P.K., de Visser S.P., Ogliaro F. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 8. P. 2291.
<https://doi.org/10.1021/ja0282487>
120. *Wang C., Shalyaev K.V., Bonchio M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 12. P. 4769.
<https://doi.org/10.1021/ic0520566>
121. *Zhang R., Vanover E., Luo W. et al.* // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 23. P. 8749.
<https://doi.org/10.1039/c4dt00649f>
122. *Zhang L.-L., Wang X.-Y., Jiang K.-Y.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 15. P. 5286.
<https://doi.org/10.1039/c8dt00614h>
123. *Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu., Tyurin D.V. et al.* // *Polyhedron.* 2022. V. 217. P. 115739.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115739>
124. *Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г.* // *Коорд. химия.* 2003. Т. 29. С. 605.
125. *Shimotsuma E.T., Phillippi M.A., Goff H.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 6778.
<https://doi.org/10.1021/ja00412a055>
126. *Scheidt W.R., Brancato-Buentello K.E., Song H. et al.* // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35. P. 7500.
<https://doi.org/10.1021/ic9610748>
127. *Ercolani C., Jubb J., Pennesi G. et al.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 2535.
<https://doi.org/10.1021/ic00114a010>
128. *Kroitor A.P., Cailler L.P., Martynov A.G. et al.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. P. 15651.
<https://doi.org/10.1039/c7dt03703a>
129. *Sorokin A.B.* // *Catal. Today.* 2021. V. 373. P. 38.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.016>
130. *Зайцева С.В., Зданович С.А., Тюрин Д.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 3. С. 294.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22030175>
131. *Quesne M.G., Senthilnathan D., Singh D. et al.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 2230.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02720>
132. *Cailler L.P., Clémancey M., Barilone J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 2. P. 1104.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02718>
133. *Sorokin A.B.* // *Adv. Inorg. Chem.* 2022. V. 79. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2021.12.002>
134. *Chan C.S., Lee S.Y., Chan K.S.* // *Organometallics.* 2012. V. 32. P. 151.
<https://doi.org/10.1021/om3009519>
135. *Elouarzaki K., Le Goff A., Holzinger M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 34. P. 14078.
<https://doi.org/10.1021/ja304589m>
136. *Yamazaki S., Fujiwara N., Takeda S. et al.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 20. P. 3607.
<https://doi.org/10.1039/c003026k>
137. *Ling Z., Yun L., Liu L. et al.* // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 39. P. 4214.
<https://doi.org/10.1039/c2cc37263k>
138. *Yun L., Zhen L., Wang Z. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2014. V. 18. № 10–11. P. 937.
<https://doi.org/10.1142/s108842461450076x>
139. *Chan K.S., Chan Y.W.* // *Organometallics.* 2014. V. 33. № 14. P. 3702.
<https://doi.org/10.1021/om500313g>
140. *Chan K., Feng S.* // *Synlett.* 2017. V. 29. № 6. P. 759.
<https://doi.org/10.1055/s-0036-1589129>
141. *Pal H., Nina A., Nag O.K. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2022. V. 235. P. 111935.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111935>
142. *Feng S., Chen C., Cha K.S.* // *Organometallics.* 2020. V. 39. V. 6. P. 848.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00022>
143. *Anjali K., Ahmed M., Christopher J. et al.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12353.
<https://doi.org/10.1039/c8dt02151a>
144. *Elakkari E., Floris B., Galloni P. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. V. 5. P. 889.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.200400746>
145. *Thompson S.J., Brennan M.R., Lee S.Y. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. № 3. P. 929.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00582b>
146. *Zhang J., Zhang W., Xu M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 21. P. 6656.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b03029>
147. *Tam C.M., Chan K.S.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 887. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.02.023>
148. *Wu Y., Chen C., Chan K.S.* // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 12879.
<https://doi.org/10.1039/c8dt02168f>
149. *Tam C.M., To C.T., Chan K.S.* // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 30. P. 10057.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02002c>
150. *To C.T., Chan K.S.* // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. № 7. P. 1505.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00150>
151. *Cui W., Wayland B.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 26. P. 8266.
<https://doi.org/10.1021/ja049291s>
152. *Wang H.-X., Wua K., Che C.-M.* // *Synlett.* 2021. V. 32. № 3. P. 249.
<https://doi.org/10.1055/s-0040-1707221>

153. Yu H.Y., Lee H.K., Chan K.S. // *Organometallics*. 2021. V. 40. № 22. P. 3733.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00457>
154. To C.T., Chan K.S. // *Eur. J. Org. Chem.* 2019. № 39. P. 6581.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900852>
155. Wayland B.B., Coffin V.L., Farnos M.D. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 2745.
<https://doi.org/10.1021/ic00288a035>
156. Wayland B.B., Sherry A.E., Bunn A.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 7675.
<https://doi.org/10.1021/ja00070a011>
157. Wayland B.B., Balkus K.J., Farnos M.D. // *Organometallics*. 1989. V. 8. P. 950.
<https://doi.org/10.1021/om00106a014>
158. Fu X., Wayland B.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 2623.
<https://doi.org/10.1021/ja039218m>
159. Choi K.S., Lai T.H., Lee S.Y. et al. // *Organometallics*. 2011. V. 30. P. 2633.
<https://doi.org/10.1021/om200075f>
160. Yamazaki S., Ioroi T., Yamada Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. № 19. P. 3120.
<https://doi.org/10.1002/anie.200504379>
161. Yamazaki S., Yao M., Asahi M. et al. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 31. P. 13823.
<https://doi.org/10.1039/c5dt01453k>
162. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G. et al. // *Nano Energy*. 2013. V. 2. № 5. P. 553.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.06.009>
163. Ehteshami S.M.M., Chan S.H. // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 93. P. 334.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.086>
164. Yamazaki S., Yamada Y., Takeda S. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. № 31. P. 8968.
<https://doi.org/10.1039/b925413g>
165. Biffinger J.C., Uppaluri S., Sun H. et al. // *ACS Catalysis*. 2011. V. 1. № 7. P. 764.
<https://doi.org/10.1021/cs2001187>
166. Kubo S., Endo A., Yamazaki S. // *J. Mater. Chem. A*. 2018.
<https://doi.org/10.1039/c8ta05897k>
167. Sun H., Xue F., Nelson A.P. et al. // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 15. P. 4507.
<https://doi.org/10.1021/ic0345830>
168. Dairo T.O., Woo L.K. // *Organometallics*. 2017. V. 36. № 4. P. 927.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00947>
169. Anding B.J., Woo L.K. // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 9. P. 2599.
<https://doi.org/10.1021/om400098v>
170. Wang Y., Zhou Z., Zhao L. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. № 9. P. 10925.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c22276>
171. Wang J.-C., Xu Z.-J., Guo Z. et al. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 36. P. 4299.
<https://doi.org/10.1039/c2cc30441d>
172. Wang Y., Cui H., Wei Z.-W. // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. № 1. P. 775.
<https://doi.org/10.1039/c6sc03288e>
173. Bian Y., Qu X., Chan K.S. // *Organometallics*. 2020. V. 39. № 8. P. 1376.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00100>
174. Fong C.W., Yu H.Y., Gros C.P. et al. // *New J. Chem.* 2019. V. 43. P. 3656.
<https://doi.org/10.1039/c8nj05664a>
175. Li B., Chan K.S. // *Organometallics*. 2008. V. 27. № 16. P. 4034.
<https://doi.org/10.1021/om701144a>
176. Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н. // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 3. С. 360.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2203014X>
177. Swistak C., Cornillon J.L., Anderson J.E. et al. // *Organometallics*. 1987. V. 6. № 10. P. 2146.
<https://doi.org/10.1021/om00153a020>
178. So S.-C., Cheung W.-M., Chiu W.-H. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 23. P. 8340.
<https://doi.org/10.1039/c9dt00244h>
179. Lam T.L., Ka Chung T., Yang C. // *Chem. Sci.* 2018. V. 10. P. 293.
<https://doi.org/10.1039/c8sc02920b>
180. Kadish K.M., Deng Y.J., Yao C.-L. et al. // *Organometallics*. 1988. V. 7. P. 1979.
<https://doi.org/10.1021/om00099a012>
181. Cornillon J.-L., Anderson J.E., Swistak C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 7633.
<https://doi.org/10.1021/ja00284a030>
182. Kadish K.M., Hu Y., Tagliatesta P. et al. // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. № 14. P. 2996.
<https://doi.org/10.1021/ic00066a007>
183. Anderson J.E., Liu Y.H., Kadish K.M. // *Inorg. Chem.* 1987. V. 26. P. 4174.
<https://doi.org/10.1021/ic00272a008>
184. Yeung S.K., Chan K.S. // *Organometallics*. 2005. V. 24. P. 6426.
<https://doi.org/10.1021/om050661a>
185. Klei S.R., Tilley T.D., Bergman R.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 8. P. 1816.
<https://doi.org/10.1021/ja992954z>
186. Lomova T.N., Mozzhukhina E.G., Tyulyaeva E.Y. et al. // *Mendeleev Commun.* 2012. V. 22. № 4. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.06.008>
187. Park-Gehrke L.S. // *Dissertation*. 2010. V. 71. Iss. 10. 171 p. University of Washington.
188. Тюляева Е.Ю., Можжухина Е.Г., Бичан Н.Г. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2015. Т. 60. № 2. С. 194.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15020208>
189. Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Можжухина Е.Г. и др. // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 1. С. 28.
<https://doi.org/10.7868/S0044453716010325>
190. Bichan N.G., Tyulyaeva E.Y., Lomova T.N. // *Macrocyclics*. 2013. V. 6. P. 144.
<https://doi.org/10.6060/mhc1212121>
191. Lomova T.N., Klyueva M.E., Tyulyaeva E.Y. et al. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2012. V. 16. № 9. P. 1040.
<https://doi.org/10.1142/s1088424612500769>
192. Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Tsivadze A.Y. et al. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 5. P. 1659.
<https://doi.org/10.1021/cr800247a>

193. Sun D., Tham F.S., Reed C.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 6604.
<https://doi.org/10.1021/ja017555u>
194. Ishii T., Aizawa N., Yamashita M. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. V. 23. P. 4407.
<https://doi.org/10.1039/b006593p>
195. Hyakutake T., Taguchi H., Sakaue H. et al. // Polym. Adv. Technol. 2008. V. 19. P. 1262.
<https://doi.org/10.1002/pat.1122>
196. Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., Klyamer D.D. et al. // Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 1200.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10817>
197. Nikolaeva N.S., Parkhomenko R.G., Klyame D.D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 28640.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.129>
198. Тюляева Е.Ю., Косарева О.В., Ключева М.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1504.
199. Тюляева Е.Ю., Ключева М.Е., Ломова Т.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 6. С. 1020.
200. Lomova T.N., Tyulyaeva E.Yu., Klyueva M.E. // Palladium: Compounds, Production and Applications / Ed. Kenneth M. Brady. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2010. P. 285–306.
201. Gorski A., Knyuksho V., Zenkevich E. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2018. V. 354. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.09.002>
202. To W.-P., Liu Y., Lau T.-C. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 5654.
<https://doi.org/10.1002/chem.201203774>
203. Sahoo S.K., Das A.A., Deka D. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 339. P. 116721.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116721>
204. Sirbu D., Turta C., Gibson E.A. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 14646.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02191j>
205. Ouyang L., Wu W. // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2017. V. 7. P. 46.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.07.005>
206. Huang Y., Yang L., Huang M. et al. // Particuology. 2015. V. 22. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.08.003>
207. Kostas I.D., Coutsolelos A.G., Charalambidis G. et al. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 6688.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.07.141>
208. Rao K.U., Appa R.M., Lakshmidivi J. et al. // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. P. 751.
<https://doi.org/10.1002/ajoc.201700068>
209. Rao K.U., Lakshmidivi J., Appa R.M. et al. // ChemistrySelect. 2017. V. 2. P. 7394.
<https://doi.org/10.1002/slct.201701413>
210. Bahrami K., Kamrani S.N. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 32. № 2. e4102.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4102>
211. Prasad S.S., Naidu B.R., Hanafiah M.M. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 5390.
<https://doi.org/10.3390/molecules26175390>
212. Jiang L., Mak H.-N., Walter E.R.H. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. № 29. P. 9977.
<https://doi.org/10.1039/d1sc01616d>
213. Rasheed L., Yousuf M., Youn I.S. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. № 65. P. 60546.
<https://doi.org/10.1039/c6ra09183k>
214. Alemohammad T., Safari N., Rayati S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 434. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.05.023>
215. Alemohammad T., Rayati S., Safari N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 12. P. 1279.
<https://doi.org/10.1142/s1088424615501126>
216. Ou Z., Chen P., Kadish K.M. // Dalton Trans. 2010. V. 39. № 46. P. 11272.
<https://doi.org/10.1039/c0dt00899k>
217. Chen P., Finikova O.S., Ou Z. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 11. P. 6200.
<https://doi.org/10.1021/ic3003367>
218. Matano Y., Shibano T., Nakano H. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 12879.
<https://doi.org/10.1021/ic301835c>
219. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: Кранд, 2018. 700 с.
220. Ломова Т.Н., Ключева М.Е., Можжухина Е.Г. и др. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 1. С. 178.
221. Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н., Андрианова Л.Г. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 3. С. 432.
222. Herrera R.P., Gimeno M.C. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 14. P. 8311.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00930>
223. Ou Z., Kadish K.M., Wendo E. et al. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 6. P. 2078.
<https://doi.org/10.1021/ic035070w>
224. Ou Z., Khoury T., Fang Y. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 5. P. 2474.
<https://doi.org/10.1021/ic302380z>
225. Zhou C.-Y., Chan P.W.H., Che C.-M. // Org. Lett. 2006. V. 8. P. 325.
<https://doi.org/10.1021/ol052696c>
226. Nijamudheen A., Jose D., Datta A. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 115. № 5. P. 2187.
<https://doi.org/10.1021/jp1101384>
227. Knör G. // Inorg. Chem. Commun. 2001. V. 4. № 3. P. 160.
[https://doi.org/10.1016/s1387-7003\(01\)00165-4](https://doi.org/10.1016/s1387-7003(01)00165-4)
228. Haeubl M., Reith L.M., Gruber B. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2009. V. 14. № 7. P. 1037.
<https://doi.org/10.1007/s00775-009-0547-z>
229. Müllegger S., Schöfberger W., Rashidi M. et al. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 8. P. 6480.
<https://doi.org/10.1021/nn201708c>
230. Tong K.-C., Hu D., Wan P.-K. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 587207.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.587207>
231. Rundstadler T., Mothes E., Amrane S. et al. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 223. P. 111551.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111551>
232. Nguyen C., Toubia I., Diring S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 13. P. 4583.
<https://doi.org/10.1039/d0dt03792c>
233. Wang X., Wang J., Wang J. et al. // Nano Letters. 2021. V. 21. № 8. P. 3418.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04915>
234. Sun R.W.-Y., Che C.-M. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 11–12. P. 1682.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.02.017>