

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АКТИВНОЙ ОКСОФОРМЫ
μ-КАРБИДОДИМЕРНОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО
СУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТА ЖЕЛЕЗА(IV) В РЕАКЦИИ
С ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ**

© 2019 г. С. В. Зайцева^{1, *}, Д. В. Тюрин², С. А. Зданович¹, О. И. Койфман^{1, 2}

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

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметьевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: svz@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 16.10.2018 г.

После доработки 27.11.2018 г.

Принята к публикации 14.12.2018 г.

Установлены кинетические закономерности образования высокоактивной оксоформы μ-карбидодимерного водорастворимого сульфопталоцианината железа(IV) под действием трет-бутилгидропероксида. Определена скорость реакции и предложен ее возможный механизм. Установлено, что образованию катион-радикала на макроцикле μ-карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV) предшествует координация молекулы пероксида с последующим гомолитическим разрывом связи O–O. Образующаяся в ходе реакции оксоформа способна окислять органический пероксид и легко регенерирует в присутствии органического основания. Показана активность катион-радикальной формы димерного комплекса железа(IV) в реакции окисления метилового оранжевого.

Ключевые слова: фталоцианин, комплекс, димер, катион-радикал

DOI: 10.1134/S0044457X19060187

ВВЕДЕНИЕ

Интерпретация свойств ферментов и их действия на молекулярном уровне позволяет вести направленный поиск имитаторов природных катализаторов ферментативных процессов, реакций распада пероксидных соединений при инициализации процессов свободнорадикальной полимеризации и эпоксидирования олефинов.

Механизм действия окислительных ферментов еще во многом неясен. При его изучении большое внимание уделяется различным окислительно-восстановительным состояниям фермента, которых может быть не менее пяти. При этом редокс-процессы могут протекать с участием как металла, так и макроциклической органической части молекулы – протопорфирина [1, 2]. Исследования синтетических моделей окислительных ферментов на основе порфиринов и их аналогов с целью генерации их активных форм дают ценную информацию о фундаментальных свойствах активных форм гема, о влиянии различных факторов, определяющих механизм реакции и хемоселективность реакционноспособных промежуточ-

ных продуктов в реакциях оксигенирования [3–9]. Способность биядерных октапиррольных макроциклических комплексов железа активировать кислород и органические пероксиды с образованием оксоформ, проявляющих высокую активность в селективном окислении ароматических соединений, спиртов и терпенов [10–17], позволяет использовать эти комплексы в качестве модели активного сайта природных ферментов. Высоковалентные оксокомплексы порфирина железа, играющие важнейшую роль в биологических процессах [18–20], очень неустойчивы и подвергаются мономеризации и окислительной деструкции, поэтому целесообразно проводить биомиметические исследования более стабильных изоструктурных соединений железа с карбидным мостиком [21–25].

В настоящей работе изучен процесс образования высокоактивной формы μ-карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV) $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$ в присутствии трет-бутилгидропероксида (ТБГП) в боратном буферном растворе при 295 К (схема 1).

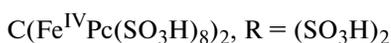
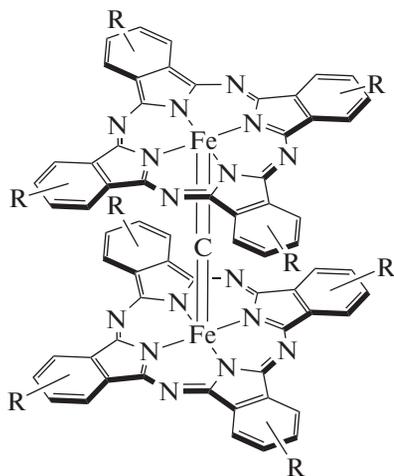


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хлорид фталоцианината железа(III) и ТБГП фирмы Sigma-Aldrich. $\text{C}(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc})_2$ синтезировали по методике [26] нагреванием в изопропиловом спирте хлорида фталоцианината железа(III) и хлороформа в присутствии гидроксида калия. Продукт очищали колоночной жидкостной хроматографией (оксид алюминия, элюент — дихлорметан). Спектральные характеристики синтезированного соединения соответствовали литературным данным [26]. ЭСП λ_{max} (пиридин), нм: 620 ЯМР ^1H (D_2O , внутренний стандарт — ГМДС) δ (м.д.): 9.62s (8H, Pc), 8.30s (8H, Pc). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 780, 877, 991 (Fe=C=Fe), 1098, 1173 пл. MALDI-TOF m/z = 1149.69.

Синтез μ -карбидодимерного октасульфопталоцианината железа(IV) проводили из несulfированного аналога по методике [27]. Комплекс $\text{C}(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc})_2$ (100 мг) растворяли в хлорсульфонозой кислоте и выдерживали при температуре 150°C в течение 5 ч. После охлаждения реакционную смесь осторожно выливали на лед и подвергали гидролизу в воде при температуре 80°C. Полученный комплекс очищали методом колоночной хроматографии (Al_2O_3 , H_2O). Окончание реакции устанавливали по прекращению изменений в УФ-видимой части электронного спектра поглощения (ЭСП) комплекса. Для очистки применяли метод жидкостной адсорбционной колоночной хроматографии (оксид алюминия, элюент — дихлорметан). Выход $\text{C}(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc}(\text{SO}_3\text{H})_8)_2$ 40%. ЭСП $\text{C}(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc}(\text{SO}_3\text{H})_8)_2$ в воде (λ_{max} , нм (lg ϵ): 290 (5.57), 625 (5.40). ЯМР ^1H (D_2O , внешний стандарт — ГМДС) δ (м.д.): 8.37s (8H, Pc). ИК-спектр $\text{C}(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc}(\text{SO}_3\text{H})_8)_2$ (НПВО, вода): 3068 cm^{-1}

$\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{арил}})$, 1608–1560 (колебания бензольного кольца), 1665–1560 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1501, 1490 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1327–1280 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$, 1195–1150 cm^{-1} $\nu(\text{S}=\text{O}, \text{SO}_3\text{H})$, 1128–1116 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1092–1062 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{S})$, 1033, 1025 cm^{-1} $\nu(\text{S}=\text{O}, \text{SO}_3\text{H})$, 987 cm^{-1} $\nu(\text{Fe}=\text{C}=\text{Fe})$, 932–906 cm^{-1} $\delta(\text{O}-\text{H}, \text{SO}_3\text{H})$, 884–640 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$, 870–816 cm^{-1} $\nu(\text{S}-\text{O}, \text{SO}_3\text{H})$, 795–748 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{N})$, 739–697 cm^{-1} $\nu(\text{S}-\text{O}, \text{SO}_3\text{H})$. ESI-MS: m/z ($-\text{SO}_3$) = 2350.65.

Спектры ЭСП и ЯМР ^1H регистрировали на приборах Varian Cary 50, Bruker Avance-500 соответственно. Масс-спектры (ESI-MS) регистрировали на масс-спектрометре Bruker microTOF с электроспрей-ионизацией, Maldi-ToF на время-пролетном масс-спектрометре с матрично-ассоциированной лазерной десорбцией Axima Confidence.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80 с помощью приставки Harrick MVP2 SeriesTM (материал призмы — алмаз) в области 4000–390 cm^{-1} (по 64 сканирования в среднем) с разрешением 2 cm^{-1} при комнатной температуре с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в боратном буфере.

Для получения кинетических параметров процессов образования высокоактивной оксоформы μ -карбидодимерного водорастворимого сульфопталоцианината железа(IV) и окисления метилового оранжевого (МО) использовали методику [28]. Обе реакции проводили в боратном буфере (рН 7.4) при постоянной концентрации μ -карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV) и различных концентрациях органического пероксида (для первого процесса) и МО (для второго) в режиме термостатирования при 295 и 298 К соответственно. С учетом изменения оптической плотности раствора на рабочих длинах волн λ = 625, 668 (для реакции с пероксидом) и 462 нм (для реакции с МО) по уравнению формально первого порядка (1) были определены эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ в условиях избытка пероксида или МО:

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

где C_0 , C_τ — концентрация μ -карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV) в моменты времени 0 и τ .

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

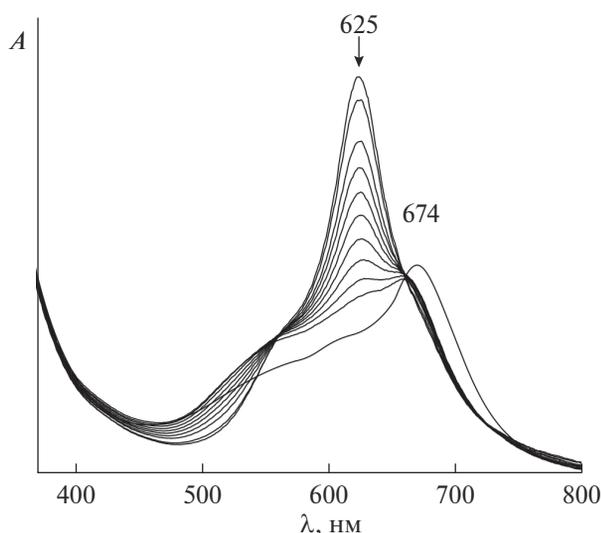


Рис. 1. Изменение ЭСП μ -карбидодимерного сульфопфталоцианината железа(IV) в ходе реакции с *трет*-бутилгидропероксидом ($C_{\text{ТБГП}} = 2.45 \times 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л) в боратном буфере при 295 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция $\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8)_2$ ($C = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л) с *трет*-бутилгидропероксидом ($C_{\text{ТБГП}} = 2.45 \times 10^{-5} - 2.45 \times 10^{-3}$ моль/л) сопровождается изменением ЭСП с четко выраженными изобестическими точками. Наблюдается уменьшение интенсивности полосы при $\lambda = 625$ нм до полного исчезновения с появлением полосы при $\lambda = 674$ нм (рис. 1). Подобная трансформация ЭСП свидетельствует об образовании катион-радикала на макроцикле комплекса [15, 17, 29].

В ИК-спектре раствора комплекса $\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8)_2$ полоса колебания мостиковой связи $\nu(\text{Fe}=\text{C}=\text{Fe})$ проявляется при 987 см^{-1} (рис. 2). При добавлении ТБГП в ИК-спектре $\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8)_2$ наблюдается низкочастотный сдвиг этой полосы колебаний на 47 см^{-1} , свидетельствующий об изменении положения атома железа относительно координационной плоскости. Появляется полоса колебаний $\nu(\text{Fe}=\text{O})$ с частотой 854 см^{-1} (в $(\text{O})\text{FeTPP}$ $\nu(\text{Fe}=\text{O}) = 852 \text{ см}^{-1}$ [30], в катион-радикальной форме $\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(tr-Bu)}_4)_2$ $\nu(\text{Fe}=\text{O}) = 841 \text{ см}^{-1}$ [17]) и полоса при 1363 см^{-1} , относящаяся к колебаниям связей $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ и $\text{C}_\alpha\text{-N}$ в пиррольных кольцах катион-радикала [31–33] (рис. 2).

Такие изменения свидетельствуют о существовании в растворе одноокисленной π -катион-радикальной оксоформы μ -карбидодимер-

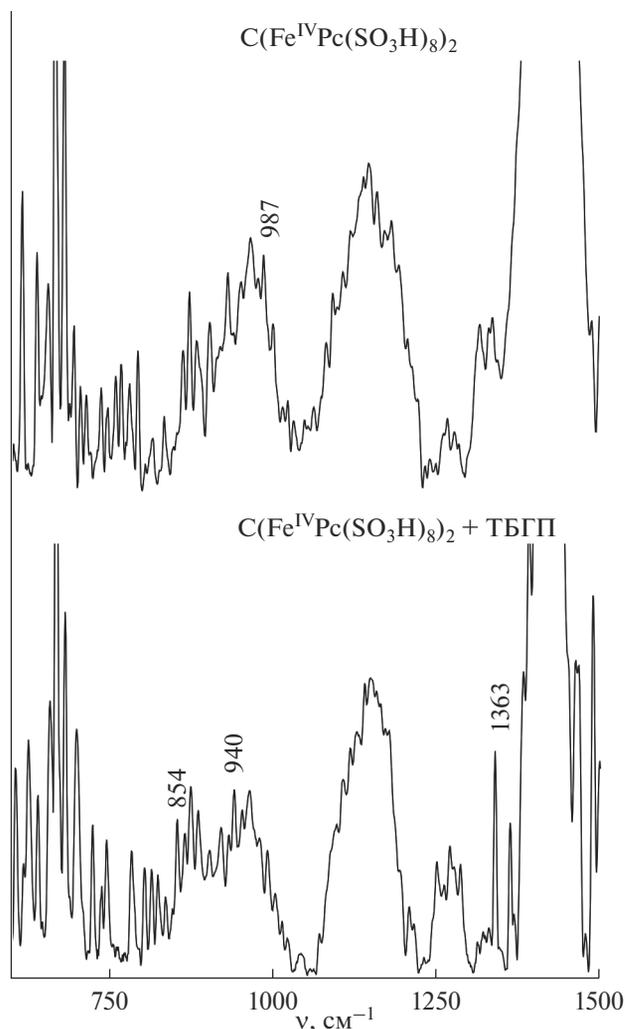


Рис. 2. ИК-спектры (боратный буфер): $\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8)_2$; $\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8)_2$ с ТБГП ($C_{\text{C(Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{ТБГП}} = 2.45 \times 10^{-3}$ моль/л).

ного сульфопфталоцианината железа(IV)
 $\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8^+ = \text{C}=\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Pc(SO}_3\text{H)}_8$.

Идентификацию интермедиатов и продуктов реакции проводили методом масс-спектрометрии. Пик $m/z = 2356$ относится к иону исходного комплекса с учетом отрыва одной сульфогруппы в результате диссоциативной ионизации. Пик $m/z = 2372$ соответствует иону оксоформы μ -карбидодимерного сульфопфталоцианината железа(IV). Пик иона $m/z = 2446$ указывает на наличие в реакционной смеси некоторого количества донорно-акцепторного пероксокомплекса.

Координация молекулы пероксида на катионе железа предшествует образованию катион-радикальных форм μ -димерных макроциклических комплексов [10, 15, 17, 21]. Последующий гомо-

Таблица 1. Кинетические параметры реакции $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$ с *трет*-бутилгидропероксидом в боратном буферном растворе при 295 К

$C_{ТБГП} \times 10^3$, моль/л	$k_{эф} \times 10^4$, с ⁻¹
$C_{\mu-C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л	
0.025	1.86 ± 0.16
0.245	9.54 ± 1.65
2.45	59.2 ± 2.6
$k_v = 5.37 \times 10^{-1}$ с ⁻¹ моль ⁻¹ л ¹	
$C_{МО} \times 10^5$, моль/л	$k_{эф} \times 10^4$, с ⁻¹
$C_{\mu-C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л	
$C_{ТБГП} = 8.5 \times 10^{-3}$, моль/л	
2.0	1.97 ± 0.08
6.0	3.6 ± 0.27
9.0	5.15 ± 0.16
$k_v = 1.58 \times 10^{-1}$ с ⁻¹ моль ⁻¹ л ¹	

литический разрыв связи O—O в донорно-акцепторном комплексе $(ROO)(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2C$ приводит к образованию оксокомплекса. Эта стадия является лимитирующей.

На основании полученных спектральных данных образование оксоформы μ -карбидодимерно-

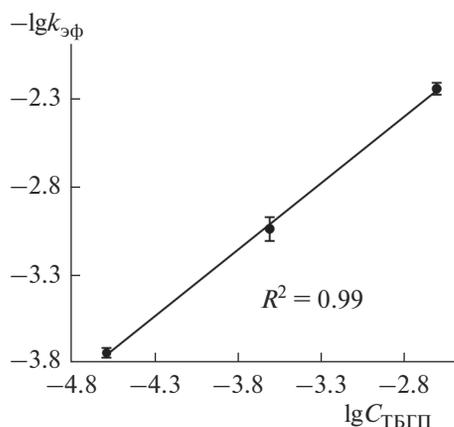
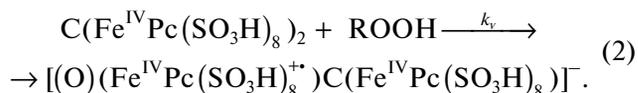


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{эф} - \lg C_{ТБГП}$ в реакции $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$ с ТБГП ($C_{ТБГП} = 2.5 \times 10^{-3} - 2.45 \times 10^{-3}$ моль/л).

го сульфопталоцианината железа(IV) описывается уравнением:



Процесс (2) протекает во времени, что позволяет получить его кинетические характеристики. Линейная зависимость концентрации комплекса от времени в координатах $\ln(C_0/C_t) - f(\tau)$ и удовлетворительное постоянство значений $k_{эф}$ (табл. 1) свидетельствуют о том, что реакция (2) идет в условиях первого порядка по комплексу. Из линейной зависимости (рис. 3) по уравнению:

$$\lg k_{эф} = \lg k_v + n \lg [ROOH] \quad (3)$$

определены первый порядок по ТБГП ($n = 1$) и константа скорости реакции k_v . С учетом полученных порядков по реагентам экспериментальное уравнение скорости реакции одноэлектронного окисления μ -карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV) третбутилпероксидом имеет вид:

$$-dc_{C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} / dt = k_v [C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2] [ROOH] \quad (4)$$

Сравнение кинетических данных исследуемого соединения и бутилзамещенного аналога [17] показывает, что скорость образования катион-радикала последнего на порядок ниже, чем для реакции с $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$. Это связано с влиянием периферийных заместителей на донорно-акцепторную связь металл-пероксид. Сульфогруппы, являющиеся акцепторами электронной плотности, увеличивают эффективный положительный заряд на атоме железа, что способствует более быстрому прохождению реакции координации молекулы пероксида и образованию связи Fe—O в пероксокомплексе. Повышается поляризация связи O—O в координированной молекуле, которая впоследствии легко расщепляется. На гомолитический разрыв связи O—O в пероксокомплексе влияет и природа растворителя, а именно его способность к межмолекулярному водородному связыванию с координированной молекулой пероксида. Водный боратный буфер создает благоприятные условия для существования такой связи.

Следует заметить, что дальнейшее выдерживание в буферном растворе оксоформы μ -карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV) ($C_{C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТБГП} = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) приводит к исчезновению полосы поглощения при $\lambda = 674$ нм с одновременным появлением полосы при $\lambda = 625$ нм (рис. 4). Подобные спектральные изменения свидетельствуют о восстановлении катион-радикальной формы

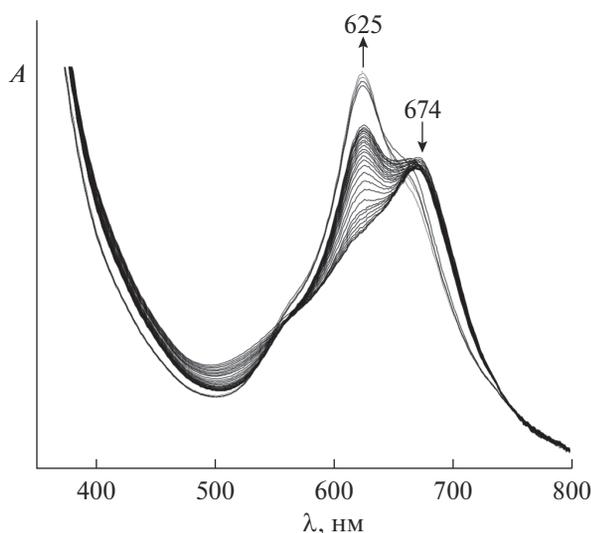


Рис. 4. Изменение ЭСП катион-радикальной формы μ -карбидодимерного сульфопфталоцианината железа(IV) в реакции с ТБГП ($C_{C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТБГП} = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л).

комплекса железа, который характеризуется высокой активностью и способен окислять пероксид [21, 31].

Катион-радикал μ -карбидодимерного сульфопфталоцианината железа(IV) легко регенерирует в присутствии 1-метилимидазола (1-MeIm) до нейтральной устойчивой формы [15, 17, 22, 34] за счет внутримолекулярного переноса заряда с координированной молекулы основания на макроцикл. Данный процесс сопровождается гипсохромным смещением и увеличением интенсивности Q-полосы при 674 нм с сохранением изобестических точек. Полоса поглощения при $\lambda = 622$ нм в конечном спектре восстановленной формы не совпадает с Q-полосой исходного комплекса $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$ при $\lambda = 625$ нм. Наблюдаемое смещение полосы в ЭСП продукта реакции свидетельствует об образовании донорно-акцепторного комплекса состава $(1-MeIm)_2(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2C$ ($m/z = 2514.76$) в ходе восстановления. Координация на макрогетероциклических комплексах может сопровождаться как существенным, так и слабым спектральным откликом [35, 36].

Активность катион-радикальной формы μ -карбидодимерного сульфопфталоцианината железа(IV) исследовали в реакции окисления МО в боратном буфере (рН 7.4) при 298 К. В отсутствие $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$ окисление пероксидом субстрата протекает медленно: его деградация за 12 ч составляет около 6%.

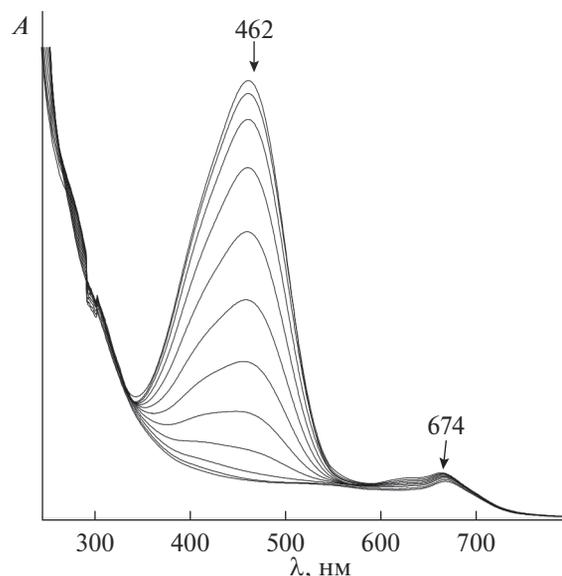


Рис. 5. Изменения ЭСП метилового оранжевого ($C_{МО} = 6.0 \times 10^{-5}$ моль/л) в реакции с ТБГП ($C_{ТБГП} = 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л) в присутствии $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$ ($C_{C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л) в боратном буфере при 298 К.

К катион-радикальной форме μ -карбидодимерного сульфопфталоцианината железа(IV) ($C_{C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТБГП} = 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л) добавляли МО ($C_{МО} = 2.0 \times 10^{-5} - 9.0 \times 10^{-5}$ моль/л) и наблюдали изменения оптической плотности на полосе поглощения МО при $\lambda_{max} = 462$ нм до ее полного исчезновения в ЭСП (рис. 5). Эффективные константы скорости реакции псевдопервого порядка линейно коррелируют с концентрацией МО. Из полученной линейной зависимости по уравнению $\lg k_{эф} = \lg k_v + n \lg [МО]$ (рис. 6) был определен первый порядок по субстрату и константа скорости реакции (табл. 1). Скорость реакции окисления МО описывается кинетическим уравнением:

$$-dC_{МО}/d\tau = kC_{\text{катион-радикал}}C_{МО} \quad (6)$$

Окисление МО может протекать по пути симметричного расщепления связи N=N с образованием ариламинов и несимметричного расщепления с образованием диазбензолсульфокислоты и замещенного фенола [37].

Устойчивость активной частицы подтверждается дальнейшим протеканием реакции разложения МО без добавок ТБГП. При следующем добавлении в конечный раствор новой порции субстрата полоса МО при $\lambda = 462$ нм снова исчезает с сохранением полос катион-радикальной формы

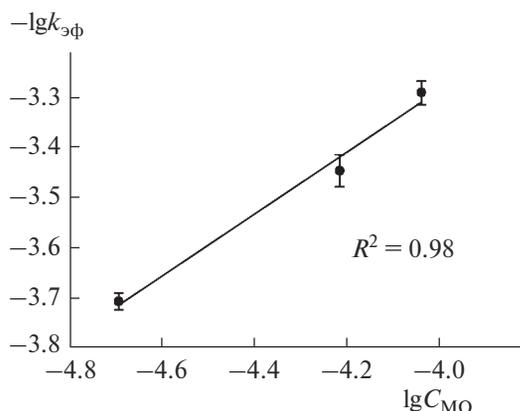


Рис. 6. Зависимость $\lg k_{эф} - \lg C_{МО}$ в реакции катион-радикала μ -карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV) $[(O)(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)^+ C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)]^-$ с метиловым оранжевым ($C_{C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТБГП} = 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $C_{МО} = 2.0 \times 10^{-5} - 9.0 \times 10^{-5}$ моль/л).

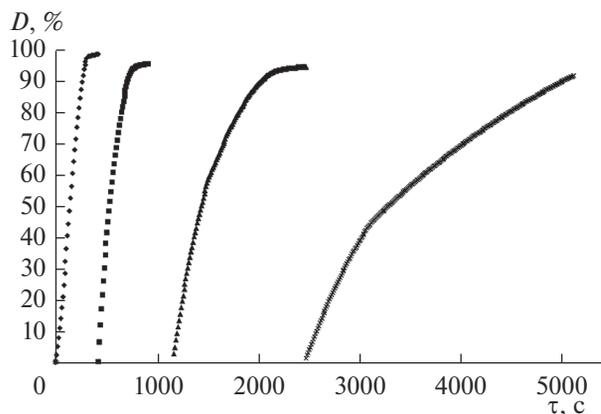


Рис. 7. Окислительная деградация метилового оранжевого в эксперименте с повторным использованием активной оксоформы μ -карбидодимерного комплекса железа(IV) и периодическим добавлением субстрата в течение четырех последовательных циклов ($C_{C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2} = 5.52 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{ТБГП} = 6.1 \times 10^{-2}$ моль/л, $C_{МО} = 6.0 \times 10^{-5}$ моль/л) при 298 К.

μ -карбидодимерного сульфопталоцианината железа(IV), интенсивность которых практически не меняется после проведения трех повторных циклов. Четвертый повторный эксперимент сопровождается деградацией комплекса на 15%. Повторные циклы идут с небольшим снижением скорости окисления. Степень деградации (D) МО для четырех последовательных циклов составляет 98, 95, 94 и 91 соответственно (рис. 7).

С учетом спектральных изменений, свидетельствующих об образовании активной частицы, и полученных порядков по реагентам можно предположить, что окислительное разложение МО протекает по схеме 2. Наличие в схеме 2 исходной формы $C(Fe^{IV}Pc(SO_3H)_8)_2$, которая не может быть зафиксирована спектрально, объясняется мгновенной скоростью образования катион-радикала.

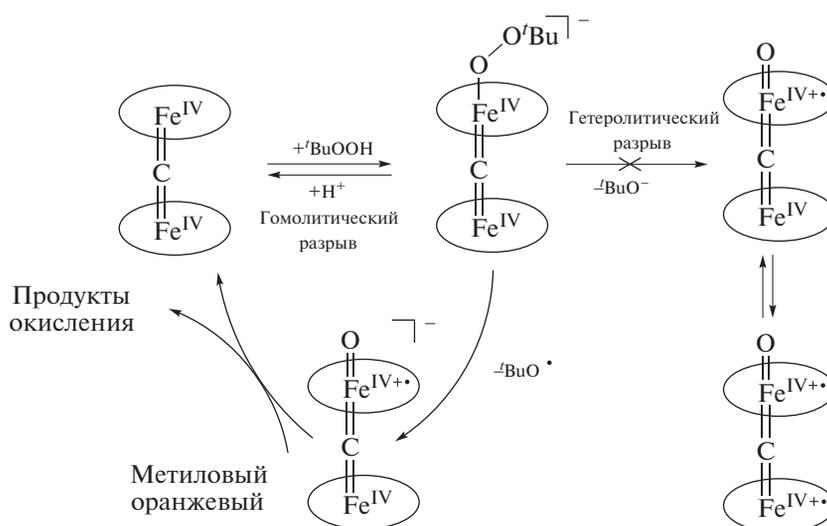


Схема 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что образование активной оксоформы μ -карбидодимерного сульфоталацианината железа(IV) — это многостадийный процесс, включающий равновесную реакцию координации пероксида с последующим гомолитическим разрывом связи O—O в пероксокомплексе. Катион-радикальная форма способна окислять пероксид и легко регенерирует в присутствии имидазола. Оксоформа μ -карбидодимерного сульфоталацианината железа(IV) проявляет высокую активность в реакции окислительной деструкции МО. Результаты исследований могут быть полезны для понимания механизмов биологических окислительных процессов и поиска имитаторов активных центров природных ферментов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 18-03-00617-а) с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sono M., Roach M.P., Coulter E.D., Dawson J.H. // Chem. Rev. 1996. V. 96. № 7. P. 2841. doi 10.1021/cr9500500
2. Poulos T.L. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 7. P. 3919. doi 10.1021/cr400415k
3. Oszejka M., Franke A., Brindell M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 306. Part 2. P. 483. doi 10.1016/j.ccr.2015.01.013
4. Sengupta K., Chatterjee S., Dey A. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 3. P. 1382. doi 10.1021/acscatal.5b02668
5. Ji L., Franke A., Brindell M. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 44. P. 14437. doi 10.1002/chem.201402347
6. Chapman C.M., Pruneau J.M., Laverack C.A. et al. // App. Catal. A, General. 2016. V. 510. P. 204. doi 10.1016/j.apcata.2015.11.031
7. Buoro R.M., Bacil R.P., Sanz C.G. et al. // Sens Actuators. B. 2017. V. 250. P. 169. doi 10.1016/j.snb.2017.03.176
8. Chreifi G., Baxter E.L., Doukov T. et al. // PNAS. 2016. V. 113. № 5. P. 1226. doi 10.1073/pnas.1521664113
9. Magerusan L., Socaci C., Pogacean F. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 83. P. 79497. doi 10.1039/c6ra15414j
10. Sorokin A.B., Kudrik E.V. // Catal. Today. 2011. V. 159. № 1. P. 37. doi 10.1016/j.cattod.2010.06.020
11. Afanasiev P., Kudrik E.V., Sorokin A.B. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 49. P. 6088. doi 10.1039/c2cc31917a
12. Silaghi-Dumitrescu R., Uta M.M., Makarov S.V. et al. // New J. Chem. 2011. V. 35. № 5. P. 1140. doi 10.1039/C0NJ00827C
13. Sorokin A.B., Tuel A. // Catal. Today. 2000. V. 57. № 1–52. P. 45. doi 10.1016/S0920-5861(99)00312-0
14. Geraskin I.M., Luedtke M.W., Neu H.M. et al. // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 52. P. 7410. doi 10.1016/j.tetlet.2008.10.060
15. Zaitseva S.V., Simonova O.R., Zdanovich S.A. et al. // Macroheterocycles. 2014. V. 7. № 1. P. 29. doi 10.6060/mhc140486s [Зайцева С.В., Симонова О.Р., Зданович С.А. и др. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 1. С. 29. doi 10.6060/mhc140486s]
16. Neu H.M., Yusubov M.S., Zhdankin V.V., Nemykin V.N. // Adv. Synth. Catal. 2009. V. 351. № 18. P. 3168. doi 10.1002/adsc.200900705
17. Zaitseva S.V., Simonova O.R., Zdanovich S.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2018. V. 11. № 1. P. 55. doi 10.6060/mhc180173s [Зайцева С.В., Симонова О.Р., Зданович С.А., Коифман О.И. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 1. С. 55. doi 10.6060/mhc180173s]
18. Kovaleva E.G., Neibergall M.B., Chakrabarty S., Lipscomb J.D. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 7. P. 475. doi 10.1021/ar700052v
19. Lippard S.J. // J. Philos. Trans. R. Soc. London. 2005. V. 363. № 1829. P. 861. doi 10.1098/rsta.2004.1532
20. Sorokin A., Fraise L., Rabion A., Meunier B. // J. Mol. Catal. A, Chem. 1997. V. 117. № 1–3. P. 103. doi 10.1016/S1381-1169(96)00415-3
21. Simonova O.R., Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 508. doi 10.1134/S0036023617040179 [Симонова О.Р., Зайцева С.В., Тюляева Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 509.]
22. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Kudrik E.V., Koifman O.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1257. doi 10.1134/S0036023617090194 [Зайцева С.В., Зданович С.А., Кудрик Е.В., Коифман О.И. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1265.]
23. Rossi C., Goedken V.L., Ercolani C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. № 1. P. 46. doi 10.1039/C39880000046
24. Capobianchi A., Paoletti A.M., Rossia G. et al. // Sens Actuators. B. 2009. V. 142. № 1. P. 159. doi 10.1016/j.snb.2009.08.021
25. Zanotti G., Angelini N., Notarantonio S. et al. // Int. J. Photoenergy. 2010. V. 2010. P. 1. doi 10.1155/2010/136807
26. Kienast A., Galich L., Murray K.S. et al. // J. Porph. Phthal. 1997. V. 1. № 2. P. 141. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(199704)1:2<141::AID-JPP18>3.0.CO;2-M
27. Kluson P., Drobek M., Kalaji A. et al. // Res. Chem. Intermed. 2009. V. 35. № 1. P. 103. doi 10.1007/s11164-008-0003-7
28. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Эмануэля Н.М., Сергеева Г.Б. М.: Высш. шк., 1980. 375 с.
29. Simonova O.R., Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 508. doi 10.1134/S0036023617040179 [Симонова О.Р., Зайцева С.В., Тюляева Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 509. doi 10.7868/S0044457X17040183]

30. *Накамото К.* ИК-спектры и КР-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
31. *Grishina E.S., Kudrik E.V., Makarov S.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 3. P. 704. doi 10.1134/S0036024416030134 [*Гришина Е.Г., Макарова А.С., Кудрик Е.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 3. С. 477. doi 10.7868/S0044453716030134]
32. *Simonova O.R., Zaitseva S.V., Tyulyaeva E.Yu. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 11. P. 2128. doi 10.1134/S0036024418110390 [*Симонова О.Р., Зайцева С.В., Тюляева Е.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1692. doi 10.1134/S0044453718110390]
33. *Hu S., Spiro T.G.J.* // Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 25. P. 12029. doi 10.1021/ja00078a047
34. *Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Tyulyaeva E.Yu. et al.* // J. Porph. Phthal. 2016. V. 20. № 5. P. 639. doi 10.1142/S1088424616500474
35. *Dhifaoui S., Nasri S., Gontard G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 114. doi 0.1016/j.ica.2018.02.016
36. *Tyulyaeva E.Y., Bichan N.G., Lomova T.N., Semeikin A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1576. doi 10.1134/S0036023617120208 [*Тюляева Е.Ю., Бичан Н.Г., Ломова Т.Н., Семейкин А.С.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1585. doi 10.7868/S0044457X1712005]
37. *Rayati S., Sheybanifard Z.* // Comp. Rend. Chimie. 2016. V. 19. № 3. P. 371. doi 10.1016/j.crci.2015.12.001