

Влияние основности лигандов на кинетику реакции комплексообразования 5,10,15,20–тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20–тетра(изо–бутил)порфина с ацетатом меди

С. Г. Пуховская,^{a@} Ю. Б. Иванова,^b А. С. Семейкин,^a О. А. Голубчиков^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

^bИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

@E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Проведены спектрофотометрические исследования основных и комплексообразующих свойств 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изо-бутил)порфина в системах ацетонитрил–HClO₄ и CH₃COOH–Cu(OAc)₂. Установлено, что при титровании лигандов хлорной кислотой в ацетонитриле происходит последовательное протонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дикатионных форм, электронные спектры поглощения которых могут быть выделены. Определены суммарные константы основности и концентрационные интервалы существования ионизированных форм лигандов в ацетонитриле. Измерены кинетические параметры образования комплексов меди(II). Обсуждено влияние природы заместителей в мезо-положениях порфиринового макроцикла на реакционную способность тетрапиррольных макроциклов.

Ключевые слова: Порфирины, заместители, координационные свойства, кислотно-основные свойства.

Influence of the Ligand's Basicity on the Kinetics of Complexation of 5,10,15,20–Tetra(trifluoromethyl) and 5,10,15,20–Tetra(iso–butyl) porphine with Copper Acetate

Svetlana G. Pukhovskaya,^{a@} Yulia B. Ivanova,^b Aleksander S. Semeikin,^a and Oleg A. Golubchikov^a

^aIvanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

^bG.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

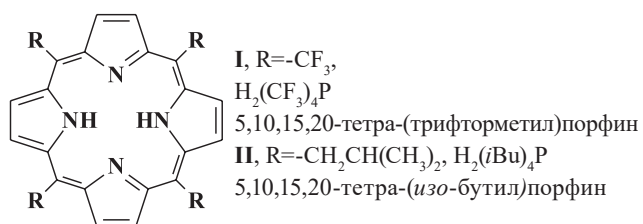
Spectrophotometric researches of base and complexation properties of 5,10,15,20-tetra(trifluoromethyl)porphine and 5,10,15,20-tetra(iso-butyl)porphine in systems acetonitrile–HClO₄ and CH₃COOH–Cu(OAc)₂ were carried out. It was found that consistent protonating of nitrogen atoms of pyrrolic rings with formation of mono- and dicationic forms is occurred during titration of ligands by perchloric acid. Electron absorption spectra may be obtained for these cationic forms. Total basicity constants and concentration intervals of existing of ligands ionized forms in acetonitrile are found out. Kinetic parameters of copper(II) complex formation are determined. The influence of nature of meso-position substituents of porphyrin macrocycle on reactivity of tetrapyrrolic macrocycle is discussed.

Keywords: Porphyrins, substituents, acid-base properties, coordination properties.

Введение

Тетрапиррольные макрогетероциклы, к числу которых относятся порфирины и металлопорфирины, широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение.^[1-3] Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой как для решения фундаментальных проблем (установление механизмов превращения и переноса энергии в процессе фотосинтеза, ферментативного катализа), так и многих практически важных вопросов (получение синтетических переносчиков кислорода, каталитически активных материалов и др.).^[4-12] Многообразие практически значимых свойств порфиринов и их аналогов связано с особенностями их строения. Порфирины образуют устойчивые координационные соединения состава 1:1 (металл:лиганд) с большинством металлов (исключение составляют щелочные металлы). Типичные спектры порфиринов и их комплексов характеризуются интенсивным поглощением в области от 400 до 500 нм (полоса Soret), при этом значения молярных коэффициентов поглощения могут достигать до 200000 л/(моль·см).^[1,13] Реакции образования металлопорфиринов, как правило, протекают довольно медленно, на несколько порядков медленнее, чем с другими лигандами.^[1,3] Это, однако, даёт возможность контролировать процесс комплексообразования обычными методами химической кинетики, например, спектрофотометрически. Существенно то, что порфирины химически устойчивы в основном состоянии, а также в катионной и анионной форме. Природные порфирины обладают сложным набором заместителей, которые оказывают значительное влияние на все свойства макроцикла. Успешное решение вопросов фундаментальных исследований, а также практического применения соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации современных методов синтеза порфиринов и возможности их модификации с целью придания необходимых физико-химических свойств. Введение тех или иных заместителей может принципиально изменить как геометрические параметры молекулы, так и избирательно регулировать необходимые физико-химические свойства.^[1,7,12] В связи с этим представляется весьма актуальной задача исследования влияния электронных и стерических эффектов заместителей порфиринового макроцикла на координационные, кислотно-основные и спектральные свойства порфиринов.

В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрического исследования основных и комплексообразующих свойств мезо-замещенных производных порфина, содержащих заместители различной природы, а именно 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изо-бутил)порфина.



Экспериментальная часть

Использованные в работе порфирины: 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфин (порфирин **I**) и 5,10,15,20-тетра(изо-бутил)порфин (порфирин **II**) синтезировали и исследовали по известным методикам.^[14-16]

Порфирин **I** очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента бинарный растворитель 10:1 (гексан:бензол). Соединение перекристаллизовывали из смеси дихлорметан-метанол. Вычислено для C₂₄H₁₀N₄F₁₂: С 49.50, Н 1.73, N 9.62. Найдено: С 49.53, Н 1.64, N 9.33. Спектральные характеристики порфирина **I** соответствовали литературным данным.^[15] ЭСП (CH₂Cl₂) λ_{max} (lgε) нм: 403 (5.08), 510 (3.97), 545 (3.97), 593 (3.67), 649 (4.00). ¹H ЯМР δ_H м.д.: 9.60 (s, 8 H), -2.08 (s, 2H, NH).

Очистку порфирина **II** проводили с помощью колоночной хроматографии на Al₂O₃ (III степени активности по Брокману), используя в качестве элюента хлороформ с последующей перекристаллизацией из смеси хлороформ-метанол. Во избежание протекания побочных реакций в процессе синтеза использовались растворители высокой степени очистки (фирма «Aldrich») (содержание воды не более 0.01 %). Вычислено для C₃₆H₄₆N₄: С 80.86, Н 8.67, N 10.48. Найдено: С 80.64, Н 8.50, N 10.59. Спектральные характеристики порфирина **II** соответствовали литературным данным.^[16] ЭСП (CH₂Cl₂) λ_{max} (lgε) нм: 417 (5.65), 519 (4.15), 553 (4.04), 598 (3.7), 658 (3.95). ¹H ЯМР δ_H м.д.: -2.65 (br, s, 2H, NH), 1.19 (d, 24H, CH₃), 2.62-2.81 (m, 4H, CH), 4.86 (d, 8H, CH₂), 9.45 (s, 8H, β-H).

Ацетат меди марки «ч.д.а.» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380–390 К согласно.^[17]

Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали методом вымораживания и перегоняли с дефлегматором.^[18] Содержание воды в растворителе определяли титрованием по методу Фишера (содержание воды 0.03 %).

Бензол, гексан, дихлорметан, хлороформ высокой степени очистки (фирма «Aldrich») (содержание воды не более 0.01 %) были использованы в качестве растворителей. ¹H ЯМР спектры растворов соединений **I** и **II** регистрировали на спектрометре «Bruker-500» с рабочей частотой 500 МГц в CDCl₃ (внутренний стандарт –тетраметилсилан).

ЭСП растворов порфиринов записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в термостатируемых кюветках на шлифах в интервале температур от 293 до 308 К. Колебание температуры в ходе опыта не превышало ±0.1 К.

Измерение кинетических параметров реакций комплексообразования порфиринов **I** и **II** с ацетатом меди (1) проводили спектрофотометрическим методом.^[19]



Равновесный процесс протонирования порфиринов по внутрициклическим атомам азота (2) изучали согласно описанным в литературе методам.^[20,21]



где H₂P и H₄P²⁺ – свободное основание и дважды протонированные формы порфиринов **I** и **II**, соответственно, K_b – константа основности. По уравнению (3) были вычислены суммарные константы основности по двум ступеням протонирования, их значения для соединений **I** и **II** в системе ацетонитрил–HClO₄ при 298 К составили, соответственно, lgK_b = 3.58 и lgK_b = 9.04.

$$\lg K_b = \lg \text{Ind} - n \cdot \lg C_{\text{HClO}_4}, \quad (3)$$

Здесь Ind – индикаторное отношение [H₄P²⁺]/[H₂P] для порфирина **I** или **II**, вычисленное как lg((A_T - A_{min})/(A_{max} - A_{T}))}

или $\lg((A_{\max} - A_t)/(A_t - A_{\min}))$, где A_t , A_{\max} , A_{\min} – текущее, максимальное и минимальное значения оптических плотностей растворов порфиринов, соответственно, C_{HClO_4} – аналитическое значение концентрации HClO_4 в растворе, моль/л, $n=2$ количество присоединившихся протонов.

Первый кинетический порядок реакции образования металлопорфиринов подтверждали прямолинейностью зависимостей в координатах $\lg(C_{\text{H}_2\text{P}}^0 / C_{\text{H}_2\text{P}}) - t$ ($C_{\text{H}_2\text{P}}^0$ и $C_{\text{H}_2\text{P}}$ – начальная и текущая концентраций порфирина). Концентрацию порфиринов в ходе эксперимента контролировали по изменению оптической плотности раствора. Прямолинейность зависимости оптической плотности растворов порфиринов от концентрации подтверждена в ранее проведенных экспериментах.^[1,3,19]

Кинетические опыты проводили в условиях ~50-кратного избытка соли $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ по отношению к порфирину, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ($k_{\text{эф}}$) реакции (1) по уравнению (4):

$$k_{\text{эф}} = (1/t) \ln[(A_0 - A_{\infty}) / (A - A_{\infty})]. \quad (4)$$

Здесь A_0 , A , A_{∞} – оптические плотности раствора порфирина в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции, соответственно. Измерение оптической плотности растворов проводили для каждого порфирина на двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения лиганда и Cu -комплекса. При этом среднеквадратичная ошибка в определении $k_{\text{эф}}$ не превышала 3 %.

Константы скорости $n+1$ порядка рассчитывали по уравнению (5).

$$k_{n+1} = k_{\text{эф}} / C_{\text{Cu}(\text{OAc})_2}^n \quad (5)$$

где n – порядок реакции (1) по ацетату меди, который равен 0.5 в уксусной кислоте.^[19]

Энергию активации (E_a) для изученного температурного диапазона рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$E_a = 19.1 \cdot [(T_1 \cdot T_2) / (T_2 - T_1)] \lg(k_2 / k_1), \quad (6)$$

где k_2 , k_1 – эффективные константы скорости реакции, при T_2 и T_1 соответственно, а энтропию процесса образования переходного состояния (ΔS^\ddagger) по уравнению (7):

$$\Delta S^\ddagger = 19.1 \cdot \lg k_v + E_a / T - 253. \quad (7)$$

Спектрофотометрическое титрование исследуемых порфиринов хлорной кислотой в ацетонитриле проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Методики проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных соответствовали представленным в работе.^[20,21] Погрешность в определении констант основности составляла не более 3–5 %. При титровании в качестве растворителя

использовался диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее 0.03 %), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждается исходными спектрами порфиринов.

Результаты и обсуждение

Спектральные характеристики, исследованных порфиринов (Таблица 1), как и следовало ожидать, показали, что замена электронодонорных алкильных групп в *мезо*-положениях макроцикла (порфирин II) на электроноакцепторные трифторметильные (порфирин I) приводит к сдвигу полос поглощения \approx на 6–10 нм в коротковолновую область спектра. Гипсохромный сдвиг в электронных спектрах поглощения обусловлен понижением энергии верхних заполненных молекулярных орбиталей из-за меньшей электронной плотности на атомах углерода метиновых групп и согласуется с четырехорбитальной моделью Симпсона-Плэтта-Гоутермана.^[13] Как и для порфиринов, исследованных ранее,^[1-3] реакция образования металлокомплексов порфиринов I и II имела первый кинетический порядок по лиганду. Кинетические параметры реакций образования металлокомплексов порфиринов представлены в Таблице 2.

Во всех случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки, характерные примеры показаны на Рисунках 1, 2.

В соответствии с механизмом образования металлопорфиринов, предложенным Березиным^[1] и подтвержденным последующими исследованиями,^[3,5] главными факторами, влияющими на скорость реакции (1), являются: во-первых, перестройка и частичное разрушение координационной сферы сольватокмплекса металла; во-вторых, возникновение координационных связей катиона металла с третичными атомами азота порфирина; в-третьих, растяжение и поляризация связей N–H лиганда.

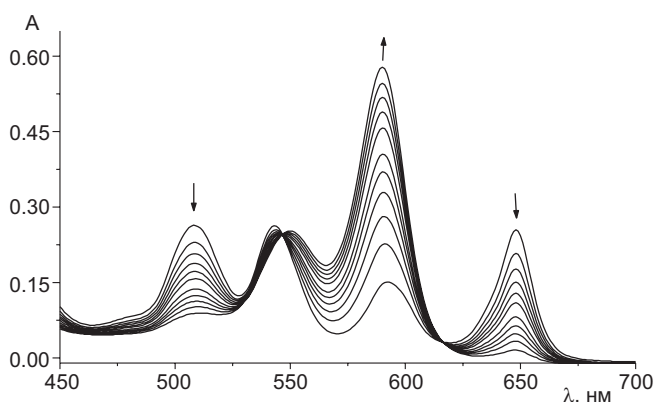
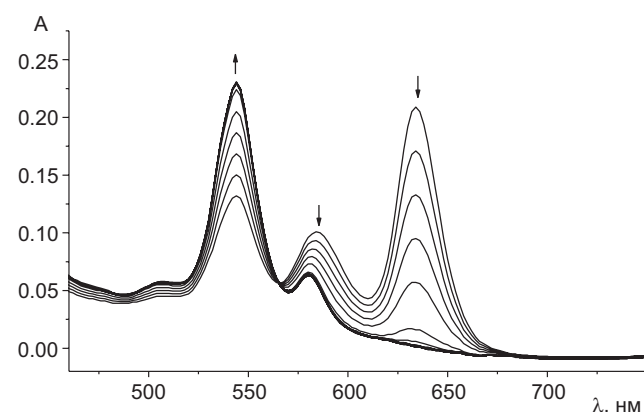
Кроме того, заместители в порфириновом макроцикле, обладая теми или иными электронными эффектами (в нашем случае $\pm I$), определяют распределение π -электронной плотности, а, следовательно, и степень сольватации в основном состоянии, а также приводят к различной кислотности связей N–H. Из литературных источников известно,^[1-3] что введение электроноакцепторных заместителей в *мезо*- и/или β -положения макроцикла способствует уменьшению эффективного

Таблица 1. ЭСП 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфина, их медных комплексов в CH_3COOH и протонированных форм в ацетонитриле.

Порфирин	Core	$\lambda_4(\text{lg}\epsilon)$	$\lambda_3(\text{lg}\epsilon)$	$\lambda_2(\text{lg}\epsilon)$	$\lambda_1(\text{lg}\epsilon)$
$\text{H}_2(\text{CF}_3)_4\text{P}$	400 (5.23)	509 (4.14)	544 (4.13)	591 (3.84)	647 (4.11)
$\text{H}_4(\text{CF}_3)_4\text{P}^{2+}$	417 (5.55)		570 (4.22)		614 (4.13)
$\text{Cu}(\text{CF}_3)_4\text{P}$	405 (5.37)		550 (4.00)		590 (4.43)
$\text{H}_2(i\text{Bu})_4\text{P}$	410 (5.04)	517 (4.02)	550 (3.88)	597 (3.57)	655 (3.72)
$\text{H}_4(i\text{Bu})_4\text{P}^{2+}$	418 (5.04)		583 (3.76)		629 (4.03)
$\text{Cu}(i\text{Bu})_4\text{P}$	414 (5.41)		544 (4.06)		602 (3.81) пл.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции образования медных комплексов порфиринов **I** и **II** в уксусной кислоте.

Порфирин	C_{CuAcO_2} , моль/л	$k_{\text{эф}}^{298} \cdot 10^4$	$k_v^{298} \cdot 10^4$, л ^{0.5} ·моль ^{-0.5} ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К
I	$1.81 \cdot 10^{-3}$	1.77 ± 0.05	41.5 ± 2.3	79 ± 2	-34 ± 6
II	$3.62 \cdot 10^{-4}$	85.8 ± 0.9	4511 ± 135	75 ± 1	-7 ± 3

**Рисунок 1.** Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина **I** ацетатом меди в уксусной кислоте при 298 К, ($C_{\text{порф}} = 5.20 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{CuAc}_2} = 1.81 \cdot 10^{-3}$ моль/л).**Рисунок 2.** Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина **II** ацетатом меди в уксусной кислоте при 298 К, ($C_{\text{порф}} = 1.79 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{CuAc}_2} = 3.62 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

отрицательного заряда на атомах азота связи N–H. Это, очевидно, облегчает растяжение и деформацию связи в переходном состоянии, с последующим отрывом протонов, и, как следствие, увеличивает скорость реакции комплексообразования. С другой стороны, электроноакцепторные группы в *мезо*-положениях макроцикла снижают электронную плотность на третичных атомах азота, что не способствует упрочнению связей N→M в переходном состоянии, и тем самым способны уменьшать скорость реакции. Противоположное влияние оказывают электронодонорные заместители: упрочняют N–H связи, увеличивая основность порфиринов, способствуют более эффективному взаимодействию третичных атомов азота с катионом соли. Кинетические параметры реакции образования комплексов меди(II) порфиринов **I** и **II**, представленные

в Таблице 1, показывают, что замена четырех электронодонорных заместителей на электроноакцепторные приводит к уменьшению константы скорости реакции в 100 раз при близких значениях энергии активации. Очевидно, что четыре алкильных заместителя в *мезо*-положениях макроцикла порфирина **II** значительно увеличивают электронную плотность на третичных атомах азота по сравнению с порфирином **I**. Это приводит к возникновению более эффективного взаимодействия с катионом металла в переходном состоянии и, как следствие, к значительному возрастанию скорости процесса комплексообразования. Увеличение энтропии активации на ~ 30 Дж/моль·К также способствует протеканию процесса.

Полученные данные хорошо согласуются с основными свойствами порфиринов, приведенными ниже. Более сильные основные свойства порфирина **II** в сравнении с порфирином **I** подтверждены спектрофотометрическим титрованием. На Рисунках 3, 4 приведены электронные спектры поглощения и кривые титрования соединений **I** и **II** в системе ацетонитрил–хлорная кислота. Полученные данные показывают, что в обоих случаях с увеличением концентрации хлорной кислоты в ЭСП наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изобестических точек, что свидетельствует о двухстадийном процессе протонирования. Параметры электронных спектров поглощения порфиринов и их протонированных форм для **I** и **II** приведены в Таблице 2. Определение точек перегиба на кривых титрования дало возможность вычлнить области концентраций титранта, при которых возможно существование моно- и дипротонированных форм порфиринов **I** и **II**. Индивидуальные спектры моно- и дипротонированных форм порфирина **I** при концентрациях титранта, соответствующих точкам перегиба, приведены на Рисунке 5.

Ступенчатый характер кривой спектрофотометрического титрования в случае соединения **I** (Рисунок 3) свидетельствует о присоединении двух протонов к атомам азота координационного центра лиганда (уравнение 2). В случае соединения **II** (Рисунок 4), при наличии двух семейств изобестических точек в ЭСП, кривая титрования оказалась гладкой и монотонной, что характерно для процессов с близкими значениями ступенчатых констант протонирования.^[14]

Более сильные основные свойства порфирина **II** в сравнении с порфирином **I** подтверждаются высоким значением константы основности K_b (\sim на 5 порядков), что и определяется влиянием природы заместителя. По данным компьютерного моделирования оба порфирина имеют близкую к плоской структуру макроцикла (с небольшим рифлением).

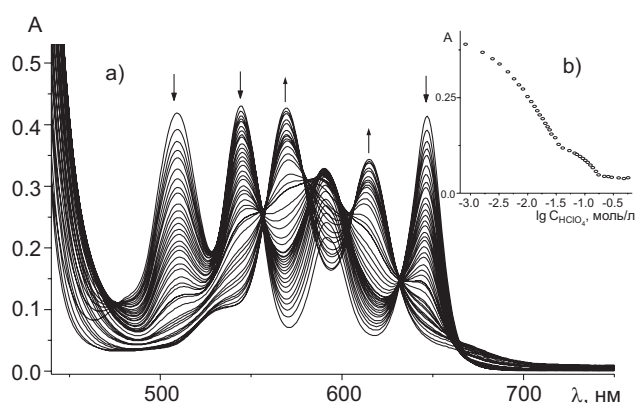


Рисунок 3. Изменение ЭСП (а) и кривая спектрофотометрического титрования ($\lambda=509$ нм) (б) соединения I в системе ацетонитрил – HClO_4 ($C_{\text{порф}}=3.04 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4}=0-0.576$ моль/л), $T=298$ К.

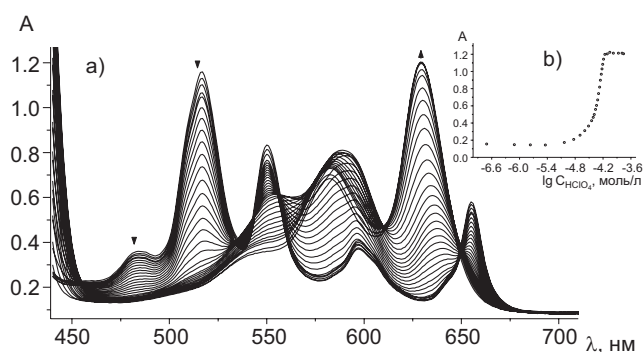


Рисунок 4. Изменение ЭСП (а) и кривая спектрофотометрического титрования ($\lambda=629$ нм) (б) соединения II в системе ацетонитрил– HClO_4 ($C_{\text{порф}}=1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4}=0-2 \cdot 10^{-4}$ моль/л), $T=298$ К.

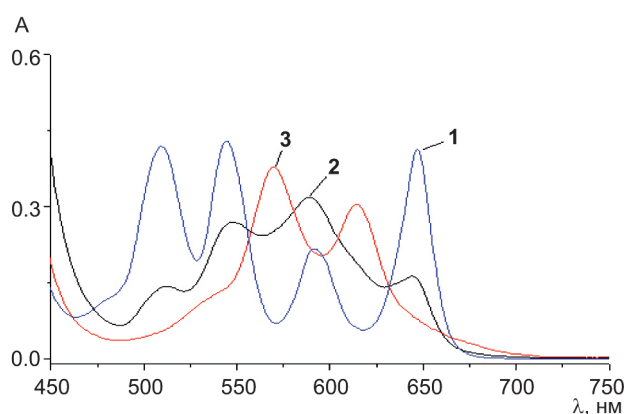


Рисунок 5. ЭСП 1 – свободного лиганда I; 2 – моно- и 3 – дипротонированных форм.

Заключение

Исследование процессов образования протонированных форм порфиринов в растворах ацетонитрила в присутствии хлорной кислоты показывает, что нали-

чие электроакцепторных CF_3 - и электродонорных $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ групп в мезо-положениях макроцикла, в отсутствие фактора искажения плоскостного строения молекулы, в значительной мере влияет на распределение электронной плотности атомов азота макроцикла, и, как следствие, на координирующую способность лигандов. Полученные характеристики координирующих и основных свойств 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(изо-бутил)порфина существенно отличаются (например, изменение \sim в 100 раз константы скорости реакций комплексообразования и на 5 порядков для суммарной константы основности), что конкретизирует прогнозируемые свойства порфиринов и способствует достаточно точному использованию дизайна порфириновой молекулы для получения соединений с требуемыми свойствами.

Благодарности. Работа выполнена с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Список литературы

References

1. Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and phthalocyanines*. Moscow: Nauka, **1978**. 280 p. (in Russ.) [Березин Б.Д. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов*. М.: Наука, **1978**. 280 с.]
2. *Porphyrins: Structure, Properties, Synthesis* (Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P., Eds.). Moscow: Nauka, **1985**. 333 p. (in Russ.) [*Порфирины: структура, свойства, синтез* (Аскарков К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П., ред.). М.: Наука, **1985**. 333 с.]
3. Berezin B.D., Enikolopyan N.S. *Metalloporphyrins*. Moscow: Nauka, **1988**. 160 p. (in Russ.) [Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. *Металлопорфирины*. М.: Наука, **1988**. 160 с.]
4. *Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Application* (Askarov K.A., Berezin B.D., Bystritskaya E.V., Eds.). Moscow: Nauka, **1987**. 384 p. (in Russ.) [*Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* (Аскарков К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В., ред.). М.: Наука, **1987**. 384 с.]
5. In: *The Porphyrin Handbook, Vol. 3* (Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R., Eds.). San Diego: Academic Press, **2000**, p. 47.
6. *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R., Eds.). San Diego: Academic Press, **2000**, 280 p.
7. Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 249.
8. Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Voronina A.A., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. *Macrocyclics* **2012**, *5*, 72.
9. Senge M.O. *Chem. Commun.* **2006**, 243–256.
10. Medforth C.J., Muzzi C.M., Smith K.M., Abraham R.J., Hobbs J.D., Shelnut J.A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *16*, 1843.
11. Retsek J.L., Medforth C.J., Nurco D.J., Gentemann S., Chirvony V.S., Smith K.M., Holtzen D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6396.
12. Puhovskaya S.G., Guseva L.Zh., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. *Kinetika i Kataliz* **2007**, *48*(2), 205 (in Russ.).
13. Gouterman M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*(1), 138.

14. Bernshtejn I.Ya., Kaminskij Yu.L. *Spectrophotometric Analysis in Organic Chemistry*. Leningrad: Khimiya, **1986**. 200 p. (in Russ.) [Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. *Спектрофотометрический анализ в органической химии*. Л.: Химия, **1986**. 200 с.].
15. Goll J.G., Moore K.T., Ghosh A., Therien M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8344.
16. d'A Rocha Gonsalves A.M., Varejao J.M.T.B., Pereira M.M. *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 635.
17. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Pure Chemical Reagents*. Moscow: Khimiya, **1974**. 407 p. (in Russ.) [Карякин Ю.В., Ангелов И.И. *Чистые химические реактивы*. М.: Химия, **1974**. 407 с.].
18. *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification* (Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E., Eds.) **1955** [*Органические растворители. Физические свойства и методы очистки* (Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., ред., пер с англ.), М.: Изд. иностр. лит., **1958**. 518 с.].
19. Ageeva T.A., Ponomareva E.L., Golubchikov O.A., Berezin B.D. *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 886 (in Russ.).
20. Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 1458.
21. Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 673.

Received 16.01.2018

Accepted 08.02.2018