

УДК 66.094.39:66.094.3.097:547.759

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕФТЯНЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ И СПИРТОВ

© 2025 г. Д. И. Тазеев*, Н. А. Миронов, Д. В. Милордов,
Э. Г. Тазеева, С. Г. Якубова, М. Р. Якубов

*Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова —
обособленное структурное подразделение ФГБУ науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр РАН», Казань, 420088 Россия*

**E-mail: tazeevexc4@yahoo.com*

Поступила в редакцию 10 апреля 2025 г.

После доработки 07 мая 2025 г.

Принято к публикации 02 июля 2025 г.

Впервые получены спектрально чистые деметаллированные порфирины непосредственно из асфальтенов нефти. Из них синтезированы комплексы с различными металлами: кобальтом, никелем, медью, цинком с выходами 93–97% и охарактеризованы методами УФ-видимой спектроскопии, времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ), ИК-спектроскопии. Показана возможность использования металлокомплексов, полученных из нефтяных порфиринов, в реакциях каталитического эпоксицирования алкенов и окисления спиртов. В присутствии нефтяных порфиринов кобальта происходит 100%-ная конверсия циклогексена и 1-октена с образованием 1,2-эпоксициклогексана и 1,2-эпоксиоктана соответственно, а окисление бензилового и бутилового спиртов протекает с конверсией >90 и 86% с образованием бензальдегида и бутановой кислоты соответственно. Нефтяные порфирины меди, никеля и цинка не проявили каталитическую активность в этих процессах.

Ключевые слова: деметаллирование порфиринов, нефтяные металлопорфирины, эпоксицирование олефинов, окисление спиртов, катализ

DOI: 10.31857/S0028242125030016, **EDN:** LCTYOA

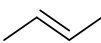
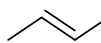





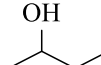



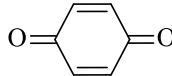
Природные и синтетические соединения порфиринового ряда являются эффективными лигандами катионов металлов. Плоскоквадратная конфигурация их металлокомплексов обеспечивает высокую доступность координационной сферы металла, что делает металлопорфирины эффективными катализаторами.

Металлопорфирины показали свою применимость в реакциях эпоксицирования, сульфоксицирования, C–H-гидроксилирования и карбонилирования, окисления спиртов и ароматических соединений и др. (табл. 1) [1–13]. Среди указанных процессов особую значимость для нефтехимической индустрии имеют реакции

эпоксицирования алкенов и оксигенирования алканов и сульфидов. Именно к ним было привлечено наибольшее внимание исследователей в последние два десятилетия. Был испытан широкий круг катализаторов на основе синтетических металлопорфиринов, различающихся как типом металла, так и строением боковых заместителей. На основе металлопорфиринов получены катализаторы гомогенного и гетерогенного (путем иммобилизации на полимерных, цеолитных и иных носителях) катализа (табл. 1).

В силу высокой значимости процесса эпоксицирования олефинов для промышленного и лабораторного синтеза, наибольшее число

Таблица 1. Примеры окислительных реакций с участием катализаторов на основе металлопорфиринов

Субстрат						
Продукт						
Ссылка на лит. источник	[1, 6, 8, 11]	[1, 11]	[1, 2, 4, 5, 6]	[1, 9, 10, 12]	[1, 6]	[1]

исследований каталитических свойств металлопорфиринов посвящено получению эпоксидов. Последние являются интермедиатами в синтезе многих ценных химических соединений, в том числе промышленных полимеров (полиуретанов, полиамидов, эпоксидных смол и полиэфиров) [14]. Катализаторы на основе металлопорфиринов демонстрируют высокую эффективность при эпоксидировании алкенов, циклоалкенов, стирола и его производных, енинов и ненасыщенных стероидов [1, 8, 15–25].

Несмотря на продемонстрированные возможности порфириновых катализаторов, относительно высокая стоимость синтетических порфиринов (в том числе по отношению к ближайшим аналогам — фталоцианинам) является сдерживающим фактором для их внедрения в коммерческие каталитические процессы. Необходимость введения заместителя в *мезо*-положения порфиринов с целью повышения стабильности макроцикла в окислительной среде [15] также усложняет и удорожает процесс создания порфириновых катализаторов.

Альтернативой дорогостоящим синтетическим порфиринам могут стать порфирины, извлекаемые из нефтяного сырья. Значительное содержание порфиринов в нефти и усовершенствование способов извлечения из нефтяного сырья делают их особенно перспективными претендентами для использования в промышленных каталитических установках.

В нефти металлопорфирины представлены в виде никель- и ванадилпорфиринов, с преобладанием последних [26, 27]. Учитывая высокую термическую и химическую стабильность нефтяных металлопорфиринов, можно предположить возможность их использования в каталитических процессах, в которых эффективность

синтетических металлопорфиринов доказана. Однако серьезным препятствием в проведении подобных исследований служит отсутствие эффективных подходов к получению высокочистых концентратов металлопорфиринов из нефтяного сырья.

Высокомолекулярные нефтяные компоненты (смолы и асфальтены), в которых концентрируются металлопорфирины, имеют многокомпонентный состав, в том числе содержат гетероатомные серо-, азот и кислородсодержащие соединения. Поэтому при выделении нефтяных металлопорфиринов в состав их концентрата вовлекается значительное количество нежелательных примесей. Единственным оптимальным на сегодняшний день методом получения концентратов металлопорфиринов является хроматография. Однако, чтобы добиться глубокой очистки металлопорфиринов методом колонной хроматографии с применением стандартных неподвижных фаз (силикагель, оксид алюминия), требуется как минимум три стадии очистки, для каждой из которых необходим тщательный подбор состава элюентов, а также высокий расход адсорбента и органических растворителей [28, 29].

Ранее по разработанной нами методологии из асфальтенового концентрата нефти были получены деметаллированные порфирины [30, 31]. Поскольку природа координационного центра существенно влияет на каталитическую активность металлокомплекса, в настоящей работе были синтезированы комплексы нефтяных порфиринов с рядом переходных металлов (Cu, Co, Zn, Ni). Для оценки применимости полученных нефтяных металлопорфиринов в процессах каталитического окисления в лабораторных условиях изучена их активность в реакциях эпоксидирования алкенов и окисления спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли химические реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а, а также технический кислород в баллонах по ГОСТ 5583-78.

Получение деме­таллированных нефтяных порфиринов. Деметаллированные порфирины были получены из асфальтенов тяжелой нефти Смородинского месторождения (РФ). В отличие от наших предыдущих работ [30, 31], новый методический подход имеет принципиальные отличия. В круглодонной колбе к измельченным асфальтенам (10 г) добавляли концентрированную (94%) серную кислоту (200 г). Суспензию асфальтенов с серной кислотой перемешивали на магнитной мешалке при температуре 20°C в течение 30 мин. Затем в эту суспензию по каплям в течение 15 мин добавляли дистиллированную воду (280 мл) при постоянном перемешивании и охлаждении на водяной бане со льдом. Из суспензии фильтрованием на воронке Бюхнера получали фильтрат розового цвета, который затем нейтрализовывали 20%-ным раствором NaOH. Из полученного раствора деме­таллированные порфирины экстрагировали хлороформом с последующей отгонкой основного объема растворителя на роторном испарителе. Полученные деме­таллированные порфирины затем очищали на хроматографической колонке с силикагелем (АСКГ) с использованием хлороформа в качестве элюента.

Получение нефтяных медь- и цинкпорфиринов. Деметаллированные нефтяные порфирины (50 мг, 0,1 ммоль) растворяли в хлороформе (50 мл). Десятикратный мольный избыток ацетата меди $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или цинка $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (200 и 220 мг соответственно, 1 ммоль) смешивали с небольшим количеством метанола (5 мл) и добавляли к раствору деме­таллированных порфиринов. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч, после чего промывали деионизированной водой для удаления непрореагировавшей соли и отгоняли хлороформ на роторном испарителе. Выход: 97% (медьпорфирины), 95% (цинкпорфирины).

Получение нефтяных кобальтпорфиринов. Деметаллированные порфирины (50 мг, 0,1 ммоль) растворяли в AcOH (50 мл). $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (75 мг, 0,3 ммоль) добавляли к раствору порфиринов, который затем перемешивали при ком-

натной температуре в течение 4 ч. По окончании реакции продукт экстрагировали хлороформом (2 × 20 мл), промывали деионизированной водой и отгоняли растворитель. Выход: 93%.

Получение нефтяных никельпорфиринов. Деметаллированные нефтяные порфирины (50 мг, 0,1 ммоль) растворяли в ДМФА (50 мл). $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (77 мг, 0,31 ммоль) добавляли к раствору деме­таллированных порфиринов, который затем кипятили при перемешивании в течение 6 ч. По окончании реакции ДМФА отгоняли на роторном испарителе, продукт растворяли в хлороформе (20 мл), промывали деионизированной водой и отгоняли растворитель. Выход: 93%.

Анализ металлопорфиринов. Выход полученных металлопорфиринов от теоретически возможного рассчитывали, исходя из средней молекулярной массы деме­таллированных порфиринов, равной 500,6 г/моль. За среднюю молекулярную массу синтезированных нефтяных металлопорфиринов принимали значение молекулярной массы исходных деме­таллированных порфиринов, увеличенное на величину атомной массы соответствующего металла (за вычетом массы двух протонов).

Спектры электронного поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали на спектрометре ПЭ-5400УФ («Экротех», Россия) в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 10 мм.

Масс-спектры МАЛДИ получали на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в линейном режиме с использованием Nd : YAG лазера (355 нм). Регистрировали положительно заряженные ионы; в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксикантрацен. Матрицу и анализируемый образец наносили на стальную мишень МТР AnchorChip™, используемую в исследованиях по масс-спектрометрии МАЛДИ, последовательно в виде 1%-ных растворов в толуоле объемом 0,5 мкл.

ИК-спектры регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (PerkinElmer, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из KBr и высушивали до образования тонкой пленки. Базовую линию проводили при помощи программы OPUS.

Состав реакционной смеси анализировали на хроматомасс-спектрометре AutoSystem XL/TurboMass Gold (PerkinElmer, США), укомплектованного капиллярной колонкой Elite-5MS (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, толщина неподвижной фазы — 0,25 мкм). Температурный режим капиллярной колонки: выдержка в течение 15 мин при 30°C, затем подъем температуры до 250°C со скоростью 10°C/мин. Начальное давление газа-носителя (гелий) в испарителе хроматографа — 20 кПа, температура источника ионов — 220°C, объем вводимой пробы образца — 1 мкл. Идентификацию продуктов каталитических реакций осуществляли путем сравнения их масс-спектров (электронная ионизация при 70 эВ, полный ионный ток) с эталонными масс-спектрами в базе NIST.

Эпоксидирование алкенов и окисление спиртов. В качестве модельных реакций для оценки каталитической активности металлопорфиринов использовали эпоксидирование алкенов и окисление спиртов.

В круглодонную колбу, содержащую 5 мл растворителя, добавляли металлопорфирин (2 мкмоль) и алкен (5 ммоль). В качестве окислителей были использованы пероксид водорода (10 ммоль, в присутствии 1,5 ммоль NaHCO_3) или газообразный кислород (рис. 1). В ряде случаев в качестве соокислителя в реакции эпоксидирования алкенов кислородом добавляли изобутиральдегид (3 ммоль). Продукты реакции не выделяли, конверсию и выход определяли, исходя из площадей хроматографических пиков. При

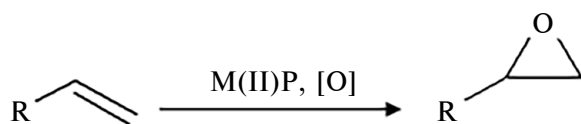


Рис. 1. Эпоксидирование алкенов, катализируемое металлопорфиринами.

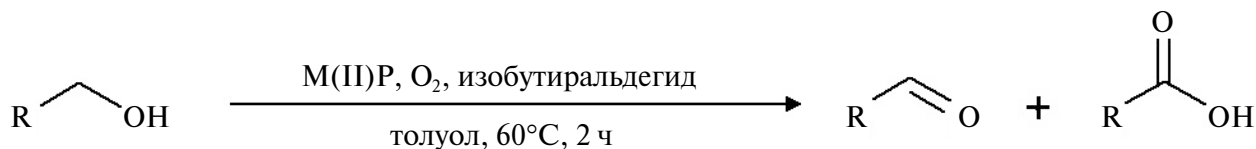


Рис. 2. Окисление спиртов, катализируемое металлопорфиринами.

проведении реакций в водной среде анализируемые соединения предварительно экстрагировали хлороформом.

В случае окисления спиртов в круглодонной колбе, содержащей 5 мл толуола, растворяли металлопорфирин (2 мкмоль), первичный спирт (1 ммоль), изобутиральдегид (3 ммоль) и нагревали до 60°C. При достижении заданной температуры в раствор начинали подавать кислород через стеклянную трубку, поддерживая при этом избыточное давление в колбе на уровне 1 атм. Раствор интенсивно перемешивали на обогреваемой магнитной мешалке в течение 2 ч, поддерживая температуру на уровне 60°C (рис. 2). Продукты реакции не выделяли, конверсию и выход определяли хроматографически, исходя из площадей хроматографических пиков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка асфальтенов нефти концентрированной серной кислотой с последующей хроматографической очисткой приводит к образованию демеаллированных порфиринов высокой спектральной чистоты, сопоставимой с таковой у синтетического октаэтилэтиопорфирина, что подтверждается спектрами электронного поглощения продуктов реакции (рис. 3). В результате кислотной экстракции происходит удаление ванадила из координационной сферы порфирина, что приводит к сдвигу полосы Сорэ в более коротковолновую область (с 408 до 400 нм), а также появлению четырех Q-полос, характерных для демеаллированных нефтяных порфиринов (рис. 3).

При получении металлопорфиринов металлов из демеаллированных нефтяных порфиринов с использованием ацетатов металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} наиболее мягкие условия комплексообразования наблюдались для ионов меди и цинка; реакция проходила при комнатной температуре в смеси метанол–хлороформ. Комплексообразование с ацетатом Со проводили

в уксусной кислоте из-за его недостаточной растворимости в спирте. Для получения никельпорфиринов потребовались более жесткие условия: нагрев до 150°C в ДМФА. Полная конверсия исходных порфириновых оснований с образованием соответствующих металлопорфириновых комплексов подтверждается УФ-спектроскопи-

ческим анализом реакционных смесей, приведенных в табл. 2.

Синтезированные металлопорфирины были идентифицированы также методом масс-спектрометрии (рис. 4).

Масс-спектры кобальт-, никель-, медь- и цинкпорфиринов по сравнению со спектром исходных демеаллированных порфиринов сдвинуты в сторону более высоких масс на величину атомной массы соответствующего металла (за вычетом массы двух протонов). Полноту протекания комплексообразования подтверждает отсутствие на масс-спектрах пиков демеаллированных нефтяных порфиринов.

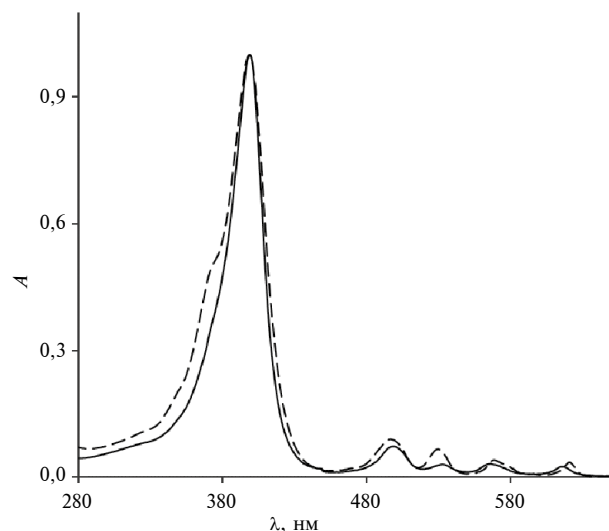


Рис. 3. Спектры электронного поглощения A демеаллированных нефтяных порфиринов (сплошная линия) и синтетического октаэтилпорфирина (пунктирная линия) в хлороформе.

Таблица 2. Спектральные данные синтезированных металлопорфиринов

Металл	λ_{\max} (нм) в CHCl_3		
	полоса Core	β -полоса	α -полоса
Co	412	578	592
Cu	398	524	563
Zn	401	531	567
Ni	392	512	553

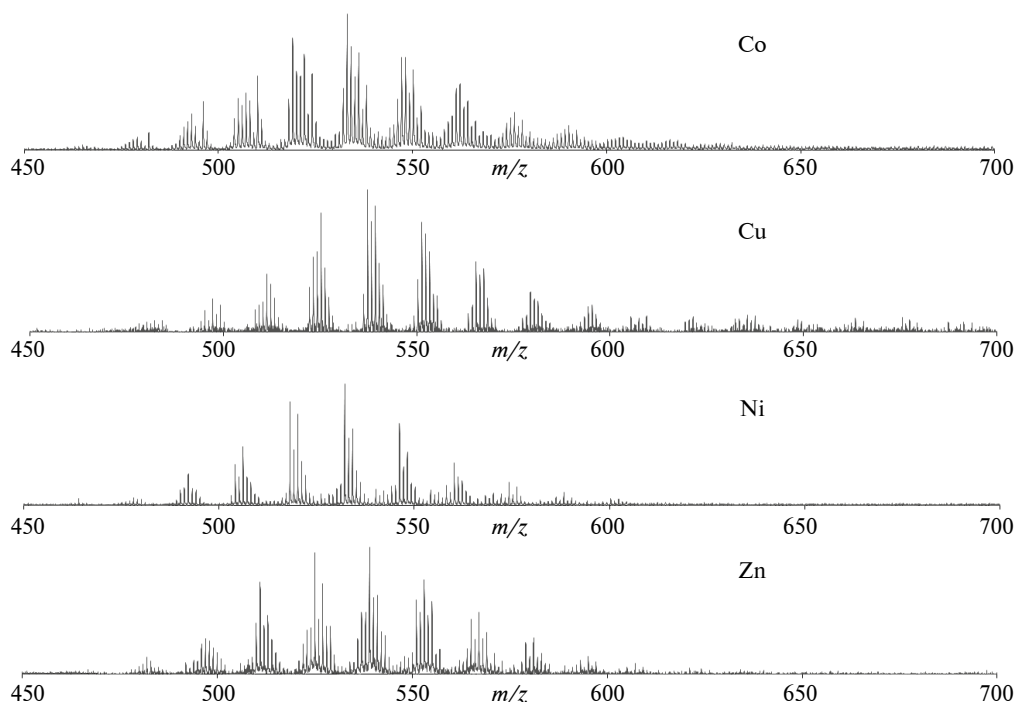


Рис. 4. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным анализом (МАЛДИ-ВП-МС) нефтяных металлопорфиринов.

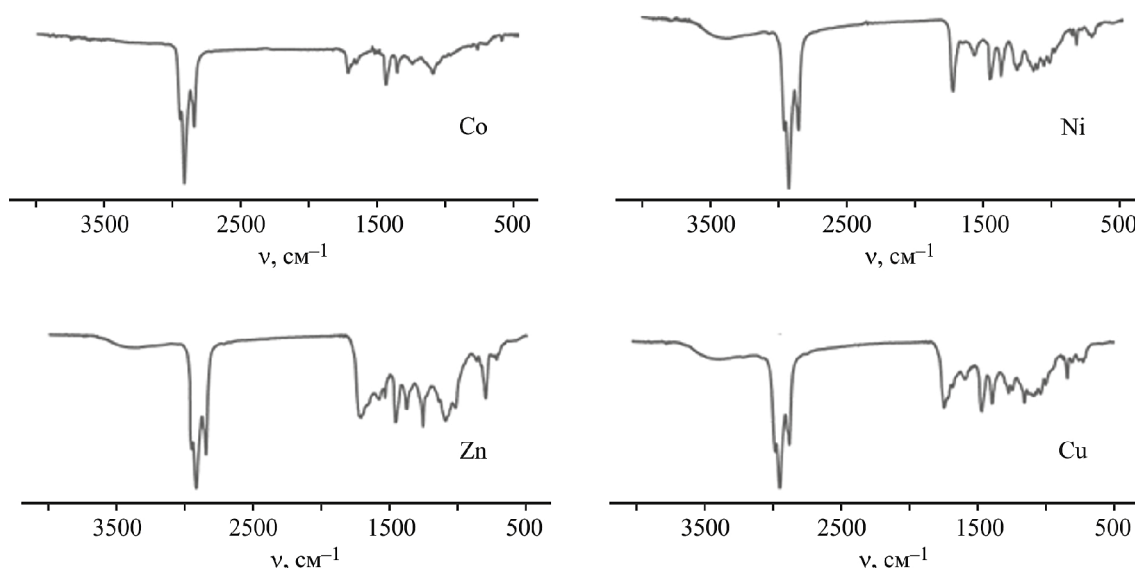


Рис. 5. ИК-спектры синтезированных нефтяных металлопорфиринов.

На ИК-спектрах полученных металлопорфиринов (рис. 5) отсутствуют выраженные полосы валентных колебаний связи N—H (~ 3400 нм), что подтверждает образование связей N—металл.

Для характеристики каталитической активности металлопорфиринов и их структурных аналогов в качестве модельной реакции часто используют реакции эпексидирования алкенов и окисления спиртов в различных условиях (см. Экспериментальную часть). В табл. 3 приведена оценка каталитической активности синтезированных металлопорфиринов в этих реакциях. Анализ реакционных смесей с участием синтезированных металлопорфиринов, а также контрольный эксперимент без добавления катализатора показал появление небольшого количества 1,2-эпоксигексана во всех случаях (табл. 3, п. 1–5). Выход целевого продукта оказался одинаково малым во всех экспериментах при окислении пероксидом водорода, включая контрольный, что указывает на отсутствие заметной каталитической активности исследованных металлопорфиринов в изученных условиях.

Замена пероксида водорода газообразным кислородом также дала отрицательный результат (табл. 3, п. 6–9). Введение в реакцию изобутиральдегида, известного соокислителя в реакции эпексидирования алкенов кислородом, также не привело к образованию эпексидов в случае никель-, цинк- и медьпорфиринов (табл. 3,

п. 11–13). Исключением оказались нефтяные кобальтпорфирины, в присутствии которых произошла 100%-ная конверсия циклогексена и 1-октена с образованием 1,2-эпоксидциклогексана и 1,2-эпоксидоктана соответственно (табл. 3, п. 10 и 14).

Система «нефтяные кобальтпорфирины—изобутиральдегид» оказалась каталитически активной и в реакции окисления первичных спиртов кислородом (табл. 4). Практически количественная конверсия бензильного и бутилового спиртов происходила с образованием бензальдегида и бутановой кислоты соответственно. Комплексы никеля, меди и цинка при окислении спиртов также оказались неактивными.

Таким образом, в реакциях эпексидирования алкенов и окисления спиртов кислородом каталитическую активность проявили только нефтяные кобальтпорфирины, что, по всей видимости, связано со способностью кобальта(II) координировать изобутиральдегид. Следует отметить, что, по литературным данным, данная реакция с участием изобутиральдегида может протекать не только с кобальтовыми, но и с никелевыми, марганцевыми, рутениевыми и другими синтетическими комплексами порфириновой и непорфириновой структуры. Поэтому вопрос каталитической активности некобальтовых нефтяных металлопорфиринов остается открытым. Возможно, варьирование условий каталитической

Таблица 3. Каталитическая активность нефтяных металлопорфиринов

№	Реактант	Условия реакции	Окислитель	Катализатор	Конверсия, %	Выход эпоксида, %
1	Гексен-1	NaHCO ₃ , 60°C, 3 ч, MeCN/H ₂ O (3 : 2)	H ₂ O ₂	CoP	—	~20
2				NiP	—	~20
3				CuP	—	~20
4				ZnP	—	~20
5				—	—	~20
6	Октен-1	дихлорметан 25°C, 5 ч	O ₂ , 1 атм	CoP	0	0
7				NiP	0	0
8				CuP	0	0
9				ZnP	0	0
10	Циклогексен	изобутиральдегид 25°C, 2 ч, дихлорметан	O ₂ , 1 атм	CoP	100	количественный ¹
11				NiP	0	0
12				CuP	0	0
13				ZnP	0	0
14	Октен-1	изобутиральдегид 25°C, 2 ч, дихлорметан	O ₂ , 1 атм	CoP	100	количественный ¹

¹ Вывод о количественном выходе продукта сделан на основании присутствия на хроматограмме реакционной смеси единственного пика целевого эпоксида, а также сопоставимых площадей хроматографических пиков алкена до начала реакции и эпоксида после ее завершения.

Таблица 4. Каталитическая активность нефтяных металлопорфиринов в реакции окисления спиртов

№	Реактант	Катализатор	Конверсия, %	Продукты	Выход ¹ , %
1	Бензиловый спирт	NiP	0	—	—
2		CuP	0	—	—
3		ZnP	0	—	—
4		CoP	>90	бензальдегид бензойная к-та	>90 0
5	n-Бутанол	NiP	0	—	—
6		CuP	0	—	—
7		ZnP	0	—	—
8		CoP	86	бутаналь бутановая к-та	17 59

¹ Значения получены на основе площадей хроматографических пиков и приведены только для приблизительной оценки количества продуктов каталитической реакции.

реакции (температура, растворитель, давление) позволит осуществить ее и с другими нефтяными металлопорфиринами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые получены спектрально чистые деме­талли­ро­ван­ные порфирины непосредственно из асфальтенов нефти. Охарактеризованы синтезированные из них комплексы

с различными металлами: кобальтом, никелем, медью, цинком. Впервые показана возможность использования металлокомплексов, полученных из нефтяных порфиринов в реакциях каталитического эпоксидирования алкенов и окисления спиртов. Нефтяные порфирины кобальта оказались эффективными катализаторами этих процессов. Нефтяные порфирины меди, никеля и цинка не проявили каталитическую активность в исследуемых условиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 124060500015-0.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

М.Р. Якубов является членом редколлегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>, SPIN-код: 8875-2280

Миронов Николай Александрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>, SPIN-код: 7668-7927

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>, SPIN-код: 5725-1461

Тазеева Эльвира Габидулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>, SPIN-код: 4802-3772

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>, SPIN-код: 9490-4620

Якубов Махмут Ренатович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://doi.org/0000-0003-0504-5569>, SPIN-код: 1937-2391

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Che C.M., Huang J.S. Metalloporphyrin-based oxidation systems: From biomimetic reactions to application in organic synthesis // Chem. Commun. 2009. № 27. P. 3996–4015. <https://doi.org/10.1039/b901221d>
2. Hu X., Huang Z., Gu G., Wang L., Chen B. Heterogeneous catalysis of the air oxidation of thiols by the cobalt porphyrin intercalated into a phosphatoantimonic acid host // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. V. 132, № 2–3. P. 171–179. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00240-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00240-9)
3. Hassanein M., Gerges S., Abdo M., El-Khalafy S. Catalytic activity and stability of anionic and cationic water soluble cobalt(II) tetraarylporphyrin complexes in the oxidation of 2-mercaptoethanol by molecular oxygen // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 240, № 1–2. P. 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.043>
4. Ehsani M.R., Safadoost A.R., Avazzadeh R., Barkhordari A. Kinetic study of ethyl mercaptan oxidation in presence of Merox catalyst // Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2013. V. 32. P. 71–80.
5. Payamifar S., Abdouss M., Poursattar Marjani A. An overview of porphyrin-based catalysts for sulfide oxidation reactions // Polyhedron. 2025. V. 269. ID 117389. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117389>
6. Raveena R., Bajaj A., Tripathi A., Kumari P. Recent catalytic applications of porphyrin and phthalocyanine-based nanomaterials in organic transformations // SynOpen. 2025. V. 9, № 2. P. 138–156. <https://doi.org/10.1055/a-2541-6382>
7. Tagliatesta P., Floris B., and Galloni P. Recent developments in the formation of carbon-carbon bond reactions catalyzed by metalloporphyrins // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2003. V. 7, № 5. P. 351–356. <https://doi.org/10.1142/S1088424603000458>
8. Estrada-Montano A.S., Gomez-Benitez V., Camacho-Davila A., Rivera E., Morales-Morales D., Zaragoza-Galan G. Metalloporphyrins: Ideal catalysts for olefin epoxidations // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2022. V. 26, № 12. P. 821–836. <https://doi.org/10.1142/s1088424622300051>
9. Che C.M., Lo V.K.Y., Zhou C.Y., Huang J.S. Selective functionalisation of saturated C–H bonds with metalloporphyrin catalysts // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1950–1975. <https://doi.org/10.1039/c0cs00142b>
10. Costas M. Selective C–H-oxidation catalysed by metalloporphyrins // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255, № 23–24. P. 2912–2932. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.06.026>
11. Le Maux P., Srour H.F., Simonneaux G. Enantioselective water-soluble iron-porphyrin-catalysed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide and hydroxylation with iodobenzene diacetate // Tetrahedron. 2012. V. 68, № 29. P. 5824–5828. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.05.014>
12. Haber J., Matachowski L., Pamin K., Poltowicz J. The effect of peripheral substituents in metalloporphyrins on their catalytic activity in Lyons system // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 198, № 1–2. P. 215–221. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00688-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00688-X)

13. Guo C.C., Liu X.Q., Liu Q., Liu Y., Chu M.F., Lin W.Y. First industrial-scale biomimetic oxidation of hydrocarbon with air over metalloporphyrins as cytochrome P-450 monooxygenase model and its mechanistic studies // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2009. V. 13, № 12. P. 1250–1254.
<https://doi.org/10.1142/S1088424609001613>
14. Nakagaki S., Ferreira G.K.B., Ucoski G.M., de Freitas Castro K.A.D. Chemical reactions catalysed by metalloporphyrin-based metal-organic frameworks // *Molecules*. 2013. V. 18, № 6. P. 7279–7308.
<https://doi.org/10.3390/molecules18067279>
15. Barona-Castaño J.C., Carmona-Vargas C.C., Brockson T.J., de Oliveira K.T. Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions // *Molecules*. 2016. V. 21, № 3. ID 310.
<https://doi.org/10.3390/molecules21030310>
16. Zhang J.L., Che C.M. Soluble polymer-supported ruthenium porphyrin catalysts for epoxidation, cyclopropanation, and aziridination of alkenes // *Org. Lett.* 2002. V. 4, № 11. P. 1911–1914.
<https://doi.org/10.1021/ol0259138>
17. Yu X.Q., Huang J.S., Yu W.Y., Che C.M. Polymer-supported ruthenium porphyrins: versatile and robust epoxidation catalysts with unusual selectivity // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122, № 22. P. 5337–5342.
<https://doi.org/10.1021/ja000461k>
18. Zhang J.L., Zhou H.B., Huang J.S., Che C.M. Dendritic ruthenium porphyrins: A new class of highly selective catalysts for alkene epoxidation and cyclopropanation // *Chem. Eur. J.* 2002. V. 8, № 7. P. 1554–1562.
[https://doi.org/10.1002/1522-3765\(20020402\)8:7<1554::AID-CHEM1554>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1522-3765(20020402)8:7<1554::AID-CHEM1554>3.0.CO;2-R)
19. Zhang J.L., Che C.M. Dichlororuthenium(IV) complex of meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin: active and robust catalyst for highly selective oxidation of arenes, unsaturated steroids, and electron-deficient alkenes by using 2,6-dichloropyridine N-oxide // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11, № 13. P. 3899–3914.
<https://doi.org/10.1002/chem.200401008>
20. Nam W., Oh S., Sun Y.J., Kim J., Kim W., Woo S.K., Shin W. Factors affecting the catalytic epoxidation of olefins by iron porphyrin complexes and H₂O₂ in protic solvents // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68, № 20. P. 7903–7906.
<https://doi.org/10.1021/jo034493c>
21. Collman J., Zhang X., Lee V., Uffelman E., Brauman J. Regioselective and enantioselective epoxidation catalysed by metalloporphyrins // *Science*. 1993. V. 261, № 5127. P. 1404–1411.
<https://doi.org/10.1126/science.8367724>
22. Groves J.T., Myers R.S. Catalytic asymmetric epoxidations with chiral iron porphyrins // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105, № 18. P. 5791–5796.
<https://doi.org/10.1021/ja00356a016>
23. Rose E., Andrioletti B., Zrig S., Quelquejeu-Etheve M. Enantioselective epoxidation of olefins with chiral metalloporphyrin catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2005. V. 34. P. 573–583.
<https://doi.org/10.1039/b405679p>
24. Stephenson N.A., Bell A.T. Mechanistic insights into iron porphyrin-catalysed olefin epoxidation by hydrogen peroxide: Factors controlling activity and selectivity // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 275, № 1–2. P. 54–62.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.005>
25. Cunningham I.D., Danks T.N., Hay J.N., Hamerton I., Gunathilagan S. Evidence for parallel destructive, and competitive epoxidation and dismutation pathways in metalloporphyrin-catalysed alkene oxidation by hydrogen peroxide // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. P. 6847–6853.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00639-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00639-1)
26. Mironov N.A., Milordov D.V., Abilova G.R., Yakubova S.G., Yakubov M.R. Methods for studying petroleum porphyrins (review) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59, № 10. P. 1077–1091.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119100074>
27. Zhao X., Xu C., Shi Q. Porphyrins in Heavy Petroleum: A Review. In: *Structure and modeling of complex petroleum mixtures, Structure and Bonding*, Xu C., Shi Q. (Eds.). ISSN 0081-5993. Springer, Cham., 2015. P. 39–70.
https://doi.org/10.1007/430_2015_189
28. McKay Rytting B., Singh I.D., Kilpatrick P.K., Harper M.R., Mennito A.S., Zhang Y. Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins // *Energy Fuels*. 2018. V. 32, № 5. P. 5711–5724.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358>
29. Tazeev D., Musin L., Mironov N., Milordov D., Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. Complexes of transition metals with petroleum porphyrin ligands: preparation and evaluation of catalytic ability // *Catalysts*. 2021. V. 11, № 12. ID 1506.
<https://doi.org/10.3390/catal11121506>
30. Милордов Д.В., Усманова Г.Ш., Якубов М.Р., Якубова С.Г., Романов Г.В. Сопоставительный анализ экстракционных методов выделения порфиринов из асфальтенов тяжелой нефти // *Химия и технология топлив и масел*. 2013. № 3(577). С. 29–32. [Milordov D.V., Usmanova G.Sh., Yakubov M.R., Yakubova S.G., Romanov G.V. Comparative analysis of extractive methods of porphyrin separation from heavy oil asphaltenes // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2013. V. 49, № 3. P. 232–238.
<https://doi.org/10.1007/s10553-013-0435-7>
31. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Usmanova G. Sh. Sulfuric acid assisted extraction and fractionation of porphyrins from heavy petroleum residuals with a high content of vanadium and nickel // *Petrol. Sci. Technol.* 2015. V. 33, № 9. P. 992–998.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1030078>