

КООРДИНАЦИОННЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОКСАПРОИЗВОДНЫХ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

© 2020 г. С. Г. Пуховская^{a,*}, Ю. Б. Иванова^b, А. О. Плотникова^a, Д.А. Шелехова^a,
А. Н. Киселёв^{a,b}, С. А. Сырбу^b

^a Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

^b Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2020 г.

После доработки 17 февраля 2020 г.

Принято к печати 27 февраля 2020 г.

Методом спектрофотометрического титрования изучены кислотно-основные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксапорфирина, определены параметры электронных спектров поглощения и концентрационные интервалы существования полученных форм. Исследована кинетика образования комплексов оксапроизводных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина с медью при 288–308 К.

Ключевые слова: порфирины, кислотно-основные свойства, металлопорфирины, координационные свойства

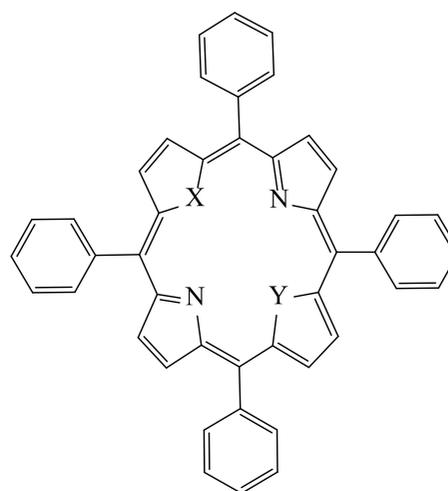
DOI: 10.31857/S0044460X2007015X

Тетрапиррольные макроциклы, к которым относятся соединения класса порфиринов и их металлопроизводные, широко распространены в природе и играют огромную биологическую роль [1]. Успешное решение задач фундаментальных исследований, а также практическое применение соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации методов синтеза порфиринов и возможности химической модификации как периферии макроцикла [2–10], так и его основы путем замены внутрициклических атомов азота атомами O, S, Se и Te [11]. Такая модификация оказывает большое влияние на электронную структуру макроцикла и приводит к структурам, существенно отличающимся по свойствам от классических порфиринов [12, 13].

В последние годы получены гетерозамещенные аналоги порфирина и его производные (хлорины, корролы, тетрабензопорфирины), изучены некоторые области их потенциального использования. Большая часть работ по химии гетероатомных макроциклов ограничивается синтезом лигандов и

различных металлопроизводных, исследованием их структурных, спектроскопических и электрохимических свойств [13–27]. Единичные работы

Схема 1.



1–3

X = Y = NH (1, H₂TRP); X = O, Y = NH (2, HOTRP);
X = Y = O (3, O₂TRP).

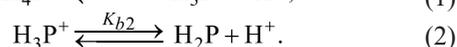
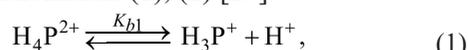
Таблица 1. Показатели констант ионизации (основности) и спектральные характеристики молекулярных и протонированных форм соединений **1–3** в системе ацетонитрил–HClO₄ при 298 К

Порфирин	λ_{\max} , нм (lgε)					pK ₁	pK ₂	ΣpK
H ₂ TRP (1)	413 (5.02)	512 (3.56)	546 (3.12)	589 (2.92)	646 (2.96)	–	–	18.67 [30]
H ₄ TRP ²⁺	441 (5.04)	–	–	–	661 (4.17)			
НОTRP (2)	311 пл (3.66)	414 (4.34)	504 (3.31)	569 (3.16)	669 (2.73)	11.40	9.46	20.86
H ₂ OTRP ⁺	411 пл (4.09)	435 (4.29)	572 (3.14)	628 (3.12)	665 (3.05)			
H ₃ OTRP ²⁺	–	436 (4.35)	–	627 (3.23)	664 (3.19)			
O ₂ TRP (3)	413 (4.45)	511 (3.46)	544 (3.25)	591 (3.05)	646 (2.88)	11.82	10.18	22.00
HO ₂ TRP ⁺	414 (4.19)	445 (3.88)	512 (3.31)	547 (3.12)	647 (3.26)			
H ₂ O ₂ TRP ²⁺	414 пл (3.77)	444 (4.08)	–	604 (3.14)	663 (3.52)			

описывают кислотно-основные взаимодействия [28], данные по координационным свойствам этих соединений отсутствуют.

В сравнении со структурным аналогом – тетрафенилпорфином **1** – нами исследованы спектральные, кислотно-основные и координационные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина **2** и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксапорфирина **3** (схема 1).

Порфирины (H₂P) и их гетерозамещенные аналоги в органических растворителях проявляют амфотерные свойства, а в присутствии кислот могут протонироваться по внутрициклическим атомам азота [29, 30]. В первом приближении (без участия растворителя и стабилизации образующихся частиц противоионами) кислотно-основные взаимодействия порфиринов в кислых средах могут быть описаны уравнениями (1), (2) [29].



Здесь H₂P, H₃P⁺, H₄P²⁺ – молекулярная, моно- и дипротонированные формы макроцикла соответственно.

Основные свойства соединений **1–3** исследовали методом спектрофотометрического титрования в бинарном растворителе HClO₄–CH₃CN при 298 К. При спектрофотометрическом титровании ацетонитрильных растворов соединений **1–3** хлорной кислотой характерный для свободных оснований четырехполосный (в видимой части) ЭСП превращается в трех-, а затем в двухполосный спектр поглощения дикатионов. Удалось зафиксировать устойчивые протонированные формы соединений **2, 3**. Спектральные характеристики свободных оснований и их протонированных форм приведены в табл. 1.

Спектрофотометрические исследования оксапроизводных тетрафенилпорфина показали, что с увеличением концентрации хлорной кислоты в ЭСП наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изосбестических точек (рис. 1). Кривые спектрофотометрического титрования соединений **2** и **3** имеют гладкий монотонный характер без четкого разрешения ступеней протонирования. Двухступенчатые и монотонные кривые титрования при наличии двух семейств изосбестических точек в ЭСП свидетельствуют о последовательном протонировании, однако константы образования моно- и дипротонированных форм, очевидно, близки и разница между их значениями составляет менее трех порядков. Количественные величины суммарных констант основной ионизации протонированных форм соединений **2** и **3** в сравнении с их классическим аналогом H₂TRP в системе ацетонитрил–HClO₄ при 298 К вычисле-

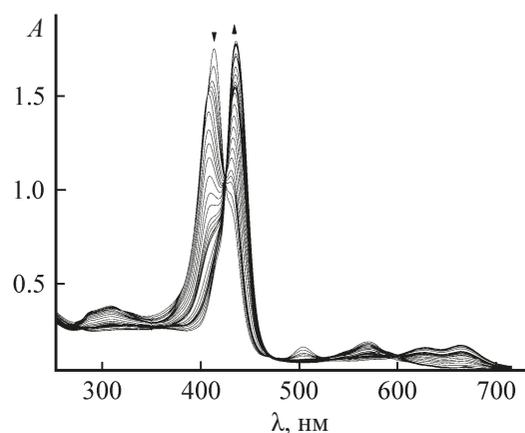


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения соединения **2** ($c = 7.96 \times 10^{-5}$ моль/л) в системе CH₃CN–HClO₄ ($0-5.86 \times 10^{-4}$ моль/л), $\lambda = 436$ нм.

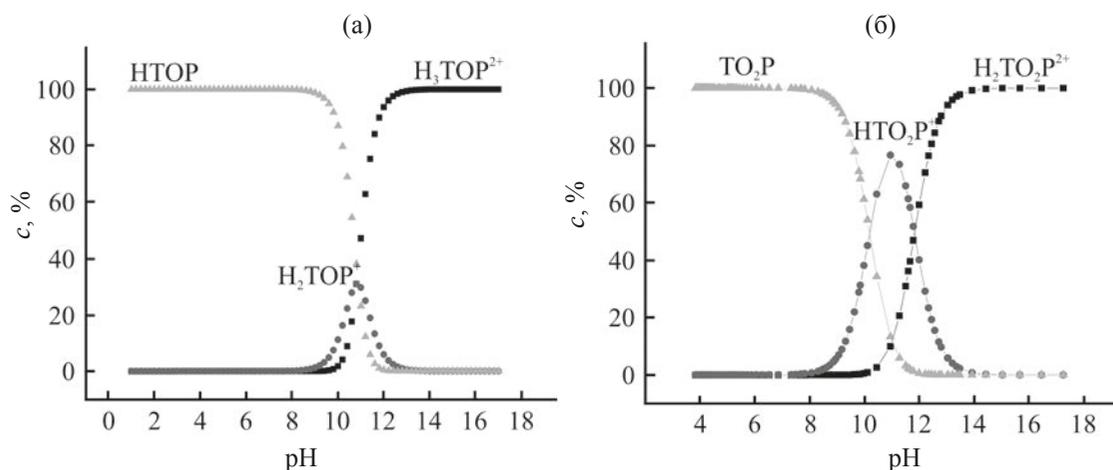


Рис. 2. Распределение концентраций молекулярных, моно- и дипротонированных форм соединений 2 (а) и 3 (б) в ходе титрования в системе $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{P}-\text{HClO}_4$.

ны по уравнению (3), их соответствующие значения представлены в табл. 1.

$$pK_{1,2} = -\lg K_{1,2} = \text{pH} - \lg \text{Ind}. \quad (3)$$

Здесь K – константа основности по первой и второй ступеням, Ind – индикаторное отношение соответственно для соединений 1–3: $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$, значения pH рассчитывали согласно методике [31] по формуле: $\text{pH} = -2.48 - 2.65 \lg c(\text{HClO}_4)$. Погрешность измерения констант в ходе эксперимента не превышала 3–5%.

По мере увеличения числа атомов кислорода в реакционном центре макроцикла происходит закономерное увеличение основных свойств соединений: $\text{H}_2\text{TPP} < \text{HOTPP} < \text{O}_2\text{TPP}$, что, по-видимому, связано с увеличением электронной плотности и ее делокализацией в макроциклической системе. С учетом реакций диссоциации (1, 2) протонированных форм, уравнения материального баланса (4), а также пропорциональности оптической плотности растворенного вещества его концентрации согласно закону Ламбера–Бугера–Бера было получено распределение концентраций молекулярной и протонированных форм для соединений 2 и 3 при титровании (4)–(8) (рис. 2).

$$c^0 = c_{\text{H}_2\text{P}} + c_{\text{H}_3\text{P}^+} + c_{\text{H}_4\text{P}^{2+}} = 100\%, \quad (4)$$

$$A_t = \frac{A_{\text{H}_2\text{P}}K_{b1}K_{b2} + A_{\text{H}_3\text{P}^+} \times 10^{-\text{pH}}K_{b1} + 10^{(-\text{pH})^2}A_{\text{H}_4\text{P}^{2+}}}{K_{b1}K_{b2} + 10^{-\text{pH}}K_{b2} + 10^{(-\text{pH})^2}}, \quad (5)$$

$$c_{\text{H}_2\text{P}} = \frac{K_{b1}K_{b2}}{K_{b1}K_{b2} + 10^{-\text{pH}}K_{b2} + 10^{(-\text{pH})^2}} \times 100\%, \quad (6)$$

$$c_{\text{H}_3\text{P}^+} = \frac{10^{-\text{pH}}K_{b2}}{K_{b1}K_{b2} + 10^{-\text{pH}}K_{b2} + 10^{(-\text{pH})^2}} \times 100\%, \quad (7)$$

$$c_{\text{H}_4\text{P}^{2+}} = \frac{10^{(-\text{pH})^2}K_{b2}}{K_{b1}K_{b2} + 10^{-\text{pH}}K_{b2} + 10^{(-\text{pH})^2}} \times 100\%. \quad (8)$$

Здесь $[\text{H}_2\text{P}]$, $[\text{H}_3\text{P}^+]$, $[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$ – концентрации нейтральной и ионизированных форм соединений 1–3; K_{b1} и K_{b2} константы равновесия реакций (1), (2); A_t , $A_{\text{H}_2\text{P}}$, $A_{\text{H}_3\text{P}^+}$, $A_{\text{H}_4\text{P}^{2+}}$ – оптические плотности растворов, соответствующих нейтральной и ионизированным формам порфиринов.

Образование комплексов порфиринов с двухзарядными катионами металлов в неводных растворах (9) хорошо изучено [1].



Реакция (9) с порфиринами протекает в сравнении с другими известными реакциями комплексообразования в 100 и более раз медленнее. Это позволяет контролировать комплексообразование обычными методами химической кинетики, например, спектрофотометрическим. Низкие скорости образования металлопорфиринов обусловлены бимолекулярным многоцентровым механизмом реакции [1]. Образование металлопорфиринов характеризуется значительной величиной энергии активации и отрицательной энтропией активации.

Нами впервые измерены кинетические параметры образования комплексов гетерозамещенных порфиринов 2 и 3 с медью в сравнении с тетрафенилпорфирином 1 в уксусной кислоте и ДМФА

Таблица 2. Кинетические параметры образования медных комплексов соединений 1–3 в уксусной кислоте и ДМФА

Порфирин	$c_{\text{CuAcO}_2} \times 10^{-3}$, моль/л	$k_{\text{эф}}^{298} \times 10^3$	$k_{\text{в}}^{298}$, л ^{0.5} ·моль ^{-0.5} ·с ⁻¹	$E_{\text{а}}$, кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
Уксусная кислота					
O ₂ TRP (3)	0.937	14.6±0.10	0.34±0.02	92±5	-47±10
НОTRP (2)	Реакция протекает мгновенно				
H ₂ TRP (1)	1.81	28.5±0.10	0.67±0.02	81±4	-29±6
ДМФА					
O ₂ TRP (3)	0.11	Измерить не удалось			
НОTRP (2)	0.11	5.99±0.02	0.54±0.02	8±1	-230±10
H ₂ TRP (1)	0.11	0.02±0.002	0.0019±0.002	20±1	-238±20

(табл. 2). В спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изосбестические точки (рис. 3).

Для всех изученных реакций образования металлопорфиринов был найден первый кинетический порядок, что подтверждается прямолинейностью зависимостей в координатах $\lg(c_{\text{H}_2\text{P}}^0/c_{\text{H}_2\text{P}}) - t$ (9), где $c_{\text{H}_2\text{P}}^0$ и $c_{\text{H}_2\text{P}}$ – начальная и текущая концентрации порфирина. Концентрацию порфиринов в ходе эксперимента контролировали по изменению оптической плотности раствора. Кинетические опыты проводили в условиях ~100–50-кратного избытка $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ по отношению к порфиру, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ($k_{\text{эф}}$) комплексообразования по уравнению (10).

$$k_{\text{эф}} = (1/t) \ln[(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)]. \quad (10)$$

Здесь A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора порфирина в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции соответственно. Константы скорости $n + 1$ порядка рассчитывали по

уравнению (11), где n – порядок реакции (2) по ацетату меди, который равен 0.5 в ДМФА и в уксусной кислоте [32].

$$k_{n+1} = k_{\text{эф}} / c^n \text{Cu}(\text{OAc})_2. \quad (11)$$

Как указано выше, замена одного из атомов азота пиррольного фрагмента макроциклического соединения на атом кислорода приводит увеличению его основных свойств примерно на 2 порядка. Увеличение частичного отрицательного заряда на атомах реакционного центра способствует упрочнению связей металла с третичными атомами азота $\text{N} \rightarrow \text{M}$ в переходном состоянии и тем самым обуславливает увеличение скорости комплексообразования по сравнению с классическим аналогом. В координирующем слабоосновном растворителе ДМФА константа скорости соединения 2 возрастает в ~280 раз, а энергия активации снижается на ~10 кДж/моль по сравнению с порфирином 1. Введение второго атома кислорода, а, следовательно, увеличение основности соединения

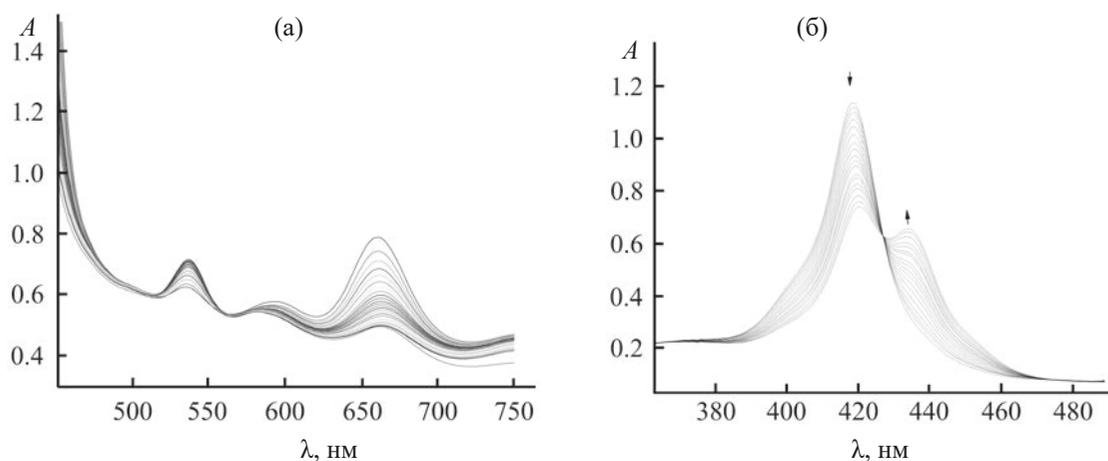


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения соединения 3 (а) в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ($[\text{3}] = 2.66 \times 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] = 0.937 \times 10^{-4}$ моль/л) и соединения 2 (б) в системе $\text{DMFA}-\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ($[\text{2}] = 1.62 \times 10^{-5}$ моль/л; $[\text{Cu}(\text{OAc})_2] = 1.11 \times 10^{-4}$ моль/л) при 288–308 К.

(табл. 1), приводит к мгновенному протеканию реакции O_2 TRP **3** с ацетатом меди. При переходе от ДМФА к уксусной кислоте, как и следовало ожидать для классических порфиринов [1], скорость комплексообразования с H_2 TRP **1** увеличивается более чем на 2 порядка. Увеличение основности соединения **3**, по-видимому, приводит к образованию более прочных водородных связей с молекулами уксусной кислоты, блокирующими координационный центр. Это и вызывает снижение скорости комплексообразования с соединением **3** в уксусной кислоте (табл. 2).

Таким образом, методом спектрофотометрического титрования определены константы основности, параметры электронных спектров поглощения и интервалы существования ионизированных и молекулярных форм 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксопорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-диоксопорфирина. Впервые исследована кинетика реакций образования медных комплексов оксозамещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина в растворителях различной природы. Проведен сравнительный анализ полученных кинетических параметров реакции комплексообразования в сравнении со структурным аналогом – тетрафенилпорфином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе растворители (уксусная кислота, хлорная кислота, ацетонитрил) и ацетат меди (ЧДА) очищали стандартными методами [33–35].

Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометре Bruker-500 с рабочей частотой 500 МГц в $CDCl_3$. Масс-спектры зарегистрированы на время-пролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Электронные спектры поглощения (ЭСП) и скорость образования комплексов порфиринов **1–3** измеряли на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Hitachi U-2000. Кинетические измерения проводили в термостатируемых кюветах в интервале температур от 288 до 348 К. Колебание температуры не превышало ± 0.1 град. Исследование кислотно-основных свойств порфиринов проводили методом спектрофотометрического титрования. Методики эксперимента и обработки экспериментальных данных подробно

изложены [36–38]. Ошибка в определении соответствующих констант $\pm 3–5\%$.

Соединения **1–3** синтезировали по известным методикам [16, 39]. Спектральные характеристики, полученных соединений, соответствовали литературным данным [16, 39].

5,10,15,2-Тетрафенилпорфин (1). ЭСП (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 413 (5.60), 513 (4.26), 546 (3.90), 590 (3.70), 650 (3.73). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: -3.75 с (2H, NH), 7.80 м ($12H^{m,n}$, Ph), 8.30 м ($8H^o$, Ph), 8.75 м (8H, β -CH). Масс-спектр (FAB), m/z : 613 (вычислено для $C_{44}H_{29}N_4$: 613.24). Найдено, %: С 87.15; Н 4.91; N 7.91. $C_{44}H_{30}N_4$. Вычислено, %: С 87.12; Н 4.95; N 7.92.

5,10,15,20-Тетрафенил-21-оксопорфирин (2). ЭСП (хлороформ), λ_{max} , нм (lg ϵ): 418 (5.41), 514 (4.36), 548 (3.81), 617 (3.48), 678 (3.69). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: -1.64 с (1H, NH), 7.67 м ($12H^{m,n}$, Ph) 8.09 м ($8H^o$, Ph), 9.08 м (4H, β -H, фуран), 9.36 м (4H, β -H, пиррол). Масс-спектр (FAB), m/z : 615 (вычислено для $C_{44}H_{29}N_3O$: 615.73). Найдено, %: С 87.15; Н 4.91; N 7.91. $C_{44}H_{30}N_3O$. Вычислено, %: С 87.12; Н 4.95; N 7.92.

5,10,15,20-Тетрафенил-21,23-диоксопорфирин (3). ЭСП (ДМФА), λ_{max} , нм (lg ϵ): 417 (4.93), 512 (3.91), 547 (3.72), 587 (3.53), 646 (3.41). Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д.: 7.71–7.76 м ($12H^{m,n}$, Ph), 8.16 м ($8H^o$, Ph), 9.38 с (4H, β -H, пиррол), 9.55 с (4H, β -H, фуран). Масс-спектр (FAB), m/z : 619.23 (вычислено для $C_{44}H_{28}N_2O_2$: m/z 616.71).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00214 А) с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. John Wiley & Sons: New York, 1981. P. 323.
2. Buchler J.W. In: Porphyrins / Ed. D. Dolphin. New York: Academic Press, 1978. Vol. 1. P. 389.
3. Тарасевич М.Р., Радюшкина М.Р. Катализ и электр...

- трокатализ металлопорфинами. М.: Мир, 1982. С. 168.
4. *Senge M.O.* In: The porphyrin handbook / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. San Diego: Academic Press, 1999. Vol. 1. P. 239.
 5. *da G.H. Vicente M., Smith K. M.* // *Curr. Org. Synth.* 2014. Vol. 11. N 1. P. 3. doi 10.2174/15701794113106660083
 6. *Syrbu S.A., Ageeva T.A., Kolodina E.A., Semeykin A.S., Koifman O.I.* // *J. Porph. Phthal.* 2006. Vol. 10. N 4–6. P. 885. doi 10.1142/S1088424606000235
 7. *Syrbu S.A., Pukhovskaya S.G., Nam T.D., Ivanova Yu.B., Razumov M.I.* // *Macroheterocycles.* 2019. Vol. 12. N 2. P. 135. doi 10.6060/mhc190557s
 8. *Rocheva T.K., Shevchenko O.G., Mazaletskaya L.I., Sheludchenko N.I., Belykh D.V.* // *Macroheterocycles.* 2018. Vol. 11. N 1. P. 95. doi 10.6060/mhc170302b
 9. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с.
 10. *Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I., Kruk M.M.* // *J. Mol. Liq.* 2019 Vol. 275. P. 491. doi 10.1016/j.molliq.2018.11.107
 11. *Latos-Grażyński L.* In: The Porphyrin Handbook / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Academic Press, 2000. Vol. 2. P. 36.
 12. *Сырбу С.А., Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Ващурилин А.С.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 2. С. 258; *Syrbu S.A., Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Vashurin A.S.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N. 2. P. 255. doi 10.1134/S1070363219020142
 13. *Lisowski J., Grzeszczuk M., Latos-Grażyński L.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1989. Vol. 161. N 153. doi 10.1016/S0020-1693(00)83086-8
 14. *Pandian R.P., Chandrashekar T.K.* // *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33. P. 3317. doi 10.1021/ic00093a020
 15. *Pandian R.P., Chandrashekar T.K.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993. Vol 1. P. 119. doi 10.1039/dt9930000119
 16. *Chmielewski P.J., Latos-Grażyński L., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Chem. Eur. J.* 1997. Vol. 3. P. 268. doi 10.1002/chem.19970030216
 17. *Chmielewski P.J., Latos-Grażyński L.* // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. P. 4179. doi 10.1021/ic971387i
 18. *Sridevi B., Narayanan S.J., Srinivasan A., Chandrashekar T.K., Subramanian J.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998. Vol. 12. P. 1979. doi 10.1039/a801934g
 19. *Pawlicki M., Kańska I., Latos-Grażyński L.* // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. N 16. P. 6575. doi 10.1021/ic700631t
 20. *Broadhurst M.J., Grigg R., Johnson A.W.* // *J. Chem. Soc. (D).* 1969. Vol. 1480. doi 10.1039/C29690001480
 21. *Broadhurst M.J., Grigg R., Johnson A.W.* // *J. Chem. Soc. (D).* 1970. Vol. 807. doi 10.1039/C29700000807
 22. *Broadhurst M.J., Grigg R.* // *J. Chem. Soc. (C).* 1971. P. 3681. doi 10.1039/J3971000368.1
 23. *Latos-Grażyński L., Lisowski J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109. P. 4428. doi 10.1021/ja00248a067
 24. *Latos-Grażyński L., Lisowski J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. N 22. P. 4065. doi 10.1021/ic00321a005
 25. *Latos-Grażyński L., Lisowski J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. P. 1183. doi 10.1021/ic00305a032
 26. *Latos-Grażyński L., Lisowski J., Chmielewski M., Grzeszczuk M., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33. P. 192. doi 10.1021/ic00080a004
 27. *Latos-Grażyński L., Pacholska E., Chmielewski M., Grzeszczuk M., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 556. doi 10.1021/ic950329z
 28. *Gross Z., Saltsman I., Pandian R.P., Barzilay C.* // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38. P. 2383. doi 10.1016/S0040-4039(97)00357-2
 29. *Andrianov V.G., Malkova O.V.* // *Macroheterocycles.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 130. doi 10.6060/mhc2009.2.130
 30. *Tagawa K., Mori S., Okujima T., Takas M.* // *Tetrahedron.* 2017. Vol. 73 P. 794. doi 10.1016/j.tet.2016.12.067
 31. *Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Дао Тхе Нам, Ващурилин А.С.* // *ЖФХ.* 2014. Т. 88. № 10. С. 1487; *Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Nam D.T., Vashurin A.S.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. Vol. 88. N 10. P. 1670. doi 10.1134/S0036024414100288
 32. *Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Голубчиков О.А., Березин Б.Д.* // *Коорд. хим.* 1993. Т. 19. № 8. С. 630.
 33. *Гордон А., Форд Р.* // *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. С. 541.
 34. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж.* *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки.* М.: ИЛ, 1958. С. 518.
 35. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* *Чистые химические реактивы.* М.: Химия, 1974. С. 407.
 36. *Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 1380; *Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. N 8. P. 1458. doi 10.1134/S1070363207080270
 37. *Nam D.T., Pukhovskaya S.G., Ivanova Y.B., Liulkovich L.S., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Kruk M.M.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2017. Vol. 89. N 3–4. P. 325. doi 10.1007/s10847-017-0758-9
 38. *Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 691; *Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. N 4. P. 673. doi 10.1134/S1070363208040269
 39. *Buchler J.W.* In: *Synthesis and properties of metalloporphyrins. Porphyrins* / Ed. D. Dolphin. New York: Academic Press, 1978. Vol. 1. P. 389. doi 10.1016/B978-0-12-220101-1.50017-2

Complexing and Acid-Base Properties of 5,10,15,20-Tetraphenylporphine Oxa-Derivatives

S. G. Pukhovskaya^{a,*}, Yu. B. Ivanova^b, A. O. Plotnikova^a, D. A. Shelekhova^a,
A. N. Kiselev^{a,b}, and S. A. Syrbu^b

^a *Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^b *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

*e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Received February 17, 2020; revised February 17, 2020; accepted February 27, 2020

The acid-base properties of 5,10,15,20-tetraphenyl-21-oxaporphyrin and 5,10,15,20-tetraphenyl-21,23-dioxaporphyrin were studied by spectrophotometric titration. The parameters of electronic absorption spectra and the concentration intervals of the existence of the obtained forms were determined. The kinetics of the formation of complexes of oxa derivatives of 5,10,15,20-tetraphenylporphin with copper at 288–308 K was studied.

Keywords: porphyrins, acid-base properties, metalloporphyrins, coordination properties