

## СИНТЕЗ, КИСЛОТНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА

© 2020 г. Ю. Б. Иванова<sup>а,\*</sup>, О. А. Дмитриева<sup>а</sup>, Ю. В. Хрушкова<sup>б</sup>, Т. В. Любимова<sup>а,б</sup>, А. С. Семейкин<sup>б</sup>, Н. Ж. Мамардашвили<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,  
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>б</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153460 Россия  
\*e-mail: jjiv@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2019 г.

После доработки 8 октября 2019 г.

Принято к печати 18 октября 2019 г.

Получены тетраakis {5,6-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразино[2,3-*c*]} порфиразин и тетра(4-*трет*-бутил)-фталоцианин, спектрофотометрическим методом исследованы их кислотные и спектрально-флуоресцентные свойства в ацетонитриле и толуоле при 298 и 295 К соответственно. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии. Выявлено влияние заместителей в молекулярных фрагментах макроцикла на электронно-оптические свойства синтезированных соединений.

**Ключевые слова:** фталоцианин, порфиразин, кислотные и флуоресцентные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044460X20050157

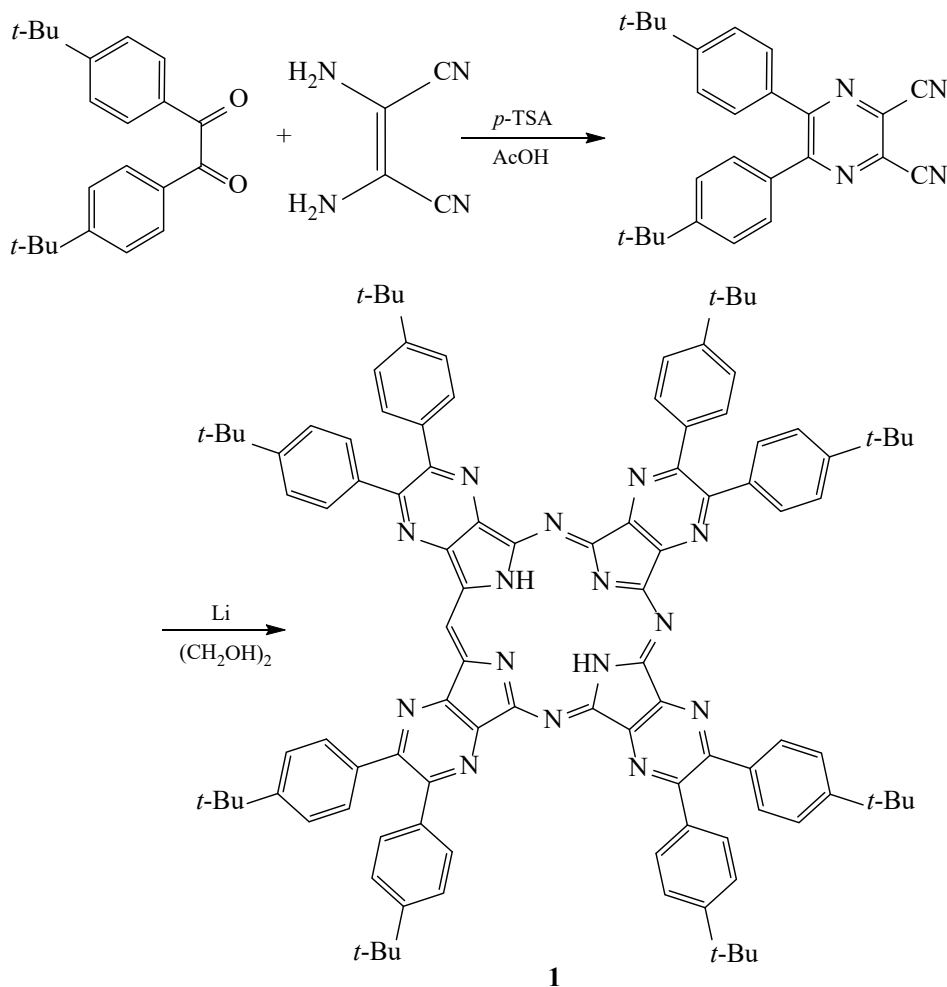
Фталоцианины представляют собой класс гетероциклических соединений, состоящих из изоиндольных (бензо[*c*]пиррольных) колец, соединенных между собой *sp*<sup>2</sup>-гибридизованными атомами азота. Фталоцианины, структурно родственные природным порфиринам, имеют четыре бензольных кольца, сопряженных с макроциклом. Для их электронных спектров характерны две полосы поглощения: одна в коротковолновой (полоса *Soret*, 300–350 нм), другая – в длинноволновой (*Q*-полоса, 650–670 нм) области. Фталоцианины в промышленных масштабах используются в качестве сине-зеленых красителей и пигментов, а их производные находят широкое применение при изготовлении светоизлучающих диодов, ячеек солнечных батарей, транзисторов, органических полупроводников и электрохромных дисплеев, а также молекулярных устройств для хранения, передачи, преобразования и отображения больших объемов информации в функциональных матери-

алах, в том числе в наноматериалах для оптоэлектроники [1–5].

Фталоцианины – амфотерные соединения. С одной стороны, при действии кислот (концентрированной серной или хлорсульфоновой кислот) в них возможно последовательное протонирование (до четырех) мостиковых *мезо*-атомов азота макроцикла, с другой – при действии оснований они легко отщепляют подвижные атомы водорода пиррольных групп NH с образованием дианионов. Пиррольные протоны могут замещаться катионами металлов с образованием соответствующих солей либо комплексных соединений. Фталоцианины и их производные химически и термически стабильны, они способны образовывать упорядоченные тонкие пленки с фотопроводимостью и высокой каталитической активностью [6]. Исследования производных фталоцианина обладают большим потенциалом практического использования.

Нами получены тетраakis {5,6-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразино[2,3-*c*]} порфиразин **1** и те-

Схема 1.



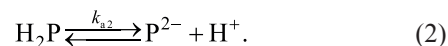
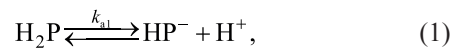
тра(4-*трет*-бутил)фталоцианин **2**, спектрофотометрическим методом исследованы их кислотные и спектрально-флуоресцентные свойства в ацетонитриле и толуоле при 298 и 295 К соответственно.

Тетракис {5,6-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразино[2,3-*c*]}порфиразин **1** получен с выходом 36.2% конденсацией 1,2-бис(4-*трет*-бутилфенил)этан-диона с диаминоmaleионитрилом в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты (*p*-TSA) с последующей циклотетрамеризацией 5,6-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразин-2,3-дикарбонитрила в растворе лития в этиленгликоле (схема 1).

Тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианин **2** синтезирован с выходом 17.5% циклотетрамеризацией 4-*трет*-бутилфталонитрила в присутствии лития

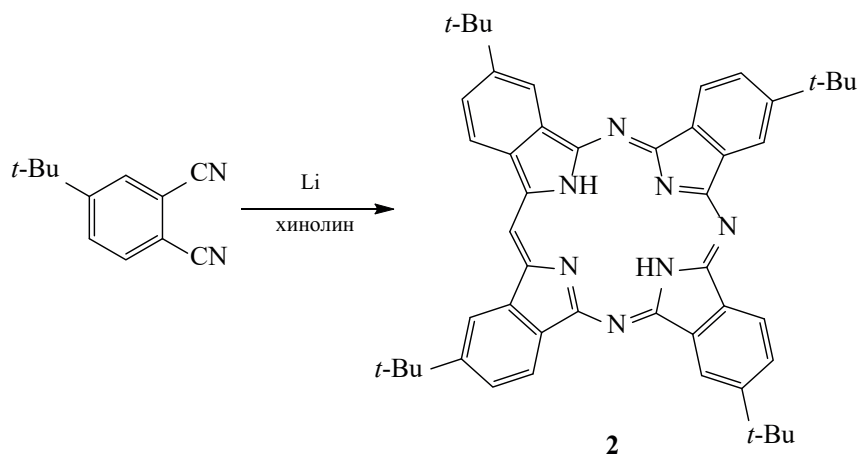
в кипящем хинолине (схема 2). Соединения **1** и **2** идентифицировали методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Депротонирование порфиринов, фталоцианина (H<sub>2</sub>Pc) и его производных в органических растворителях в присутствии оснований происходит по внутрициклическим атомам азота [уравнения (1), (2)] [1,7]. По литературным данным, для амилокси- и тиадиазольных производных фталоцианина эти процессы протекают в ДМСО [7].



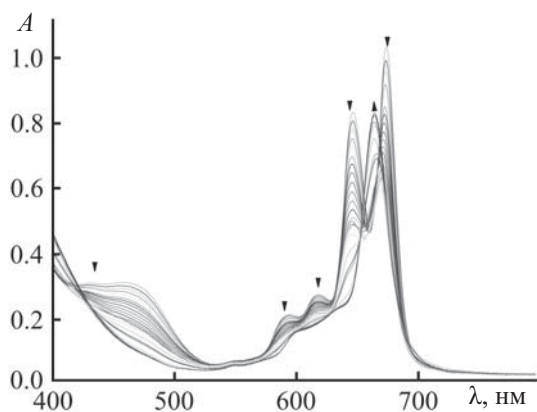
Здесь H<sub>2</sub>P, HP<sup>-</sup>, P<sup>2-</sup> – молекулярная, моно- и дважды депротонированные формы порфирина.

Схема 2.

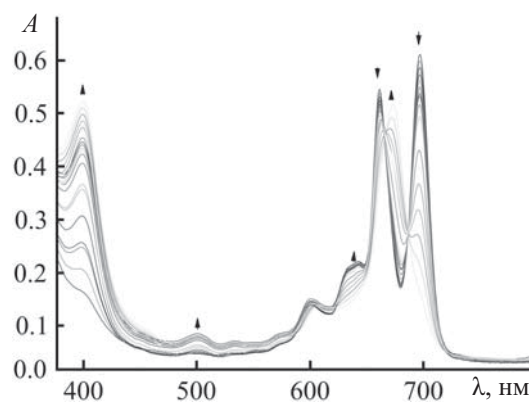


Изучение кислотных свойств порфиринов в среде ДМСО зачастую затруднено, так как при растворении порфирина вступает в кислотно-основное взаимодействие с электронодонорным центром молекулы ДМСО, и при неполном депротонировании тетрапиррольного макроцикла подвижность протонов групп NH заметно возрастает, что находит отражение в изменении электронных спектров поглощения [8]. Титрование такой смеси требует введения дополнительных компонентов (органических кислот) для регулирования концентрации форм смеси. Применение системы ацетонитрил–1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) значительно облегчает эту задачу, так как порфирины в этой системе находятся в молекулярной форме, что подтверждается электронными спектрами поглощения (ЭСП).

Кислотные свойства соединений **1** и **2** исследовали в системе DBU–CH<sub>3</sub>CN при 298 К. По данным спектрофотометрического титрования соединений **1** и **2** в системе DBU–CH<sub>3</sub>CN, с увеличением концентрации DBU в электронных спектрах порфириновых структур наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изосбестических точек. На рис. 1 и 2 приведены ЭСП соединений **1** и **2** в ацетонитриле при титровании 0.01 М. ацетонитрильным раствором DBU. Наличие двух семейств изосбестических точек в ЭСП характерно для ступенчатого депротонирования [9]. При титровании соединения **1** раствором DBU в ацетонитриле электронный спектр, соответствующий молекулярной форме, с полосами (видимая область) при  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 464 (4.55), 593 (4.38), 616



**Рис. 1.** Изменение электронного спектра поглощения соединения **1** в системе ацетонитрил–DBU при 298 К ( $c = 8.78 \times 10^{-6}$  моль/л,  $c_{\text{DBU}} = 0-1.85 \times 10^{-5}$  моль/л).



**Рис. 2.** Изменение электронного спектра поглощения соединения **2** в системе ацетонитрил–DBU при 298 К ( $c = 0.92 \times 10^{-6}$  моль/л,  $c_{\text{DBU}} = 0-1.15 \times 10^{-5}$  моль/л).

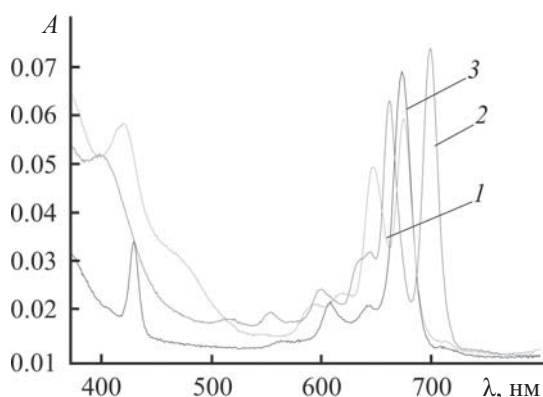


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединений **1** (1) и **2** (2) в толуоле и комплекса ZnPc (3) в пиридине при 295 К.

(4.48), 646 (4.97), 674 (5.07) нм и изобестическими точками при 428, 602, 655, 685 нм плавно трансформировался в спектр, соответствующий дважды депротонированной форме, с полосами при  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 665 (4.97), 603 (4.29) и изобестическими точками при 432, 633, 658, 688 нм (рис. 1). Аналогично, при титровании соединения **2** раствором DBU в ацетонитриле ЭСП, соответствующий молекулярной форме,  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 599 (4.21), 638 (4.36), 661 (4.77), 696 (4.82) нм с изобестическими точками при 585, 622, 665, 685 нм плавно трансформировался в ЭСП, соответствующий дважды депротонированной форме,  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 400 (4.75), 608 (4.19), 673 (4.75) нм с изобестическими точками при 588, 625, 668, 688 нм (рис. 2).

Построенные на основании экспериментальных данных кривые спектрофотометрического титрования не имели ярко выраженных ступеней, что не противоречит ступенчатой ионизации, но предполагает близкие константы протонирования каждой реакции [9]. Характер изменения поглощения и наличие изобестических точек показывают, что по мере изменения концентраций двух поглощающих центров порфириновой молекулы соотношение между ионизированными формами при протонировании порфиринов не нарушается. Коэффициенты экстинкции форм исследованных порфиринов, участвующих в равновесиях (1) и (2) в системе DBU–CH<sub>3</sub>CN, определены с использованием данных по поглощению и общей концентрации частиц каждого порфирина.

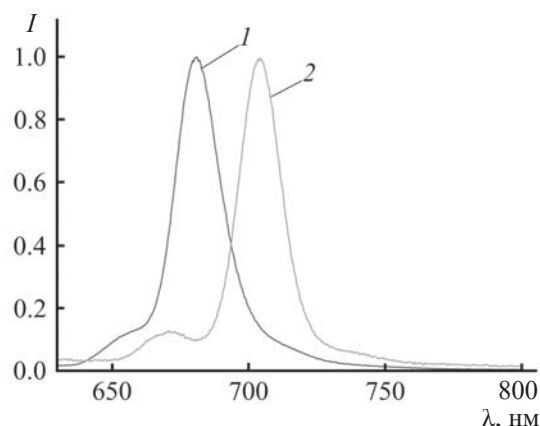


Рис. 4. Спектры флуоресценции соединений **1** и **2** в толуоле при 295 К ( $\lambda_{\text{ex}} = 608$  нм).

Расчет суммарной константы кислотности проводили по уравнению (3).

$$pK_a = -\lg K_a = \lg(\text{Ind}) + n \lg c_{\text{ан}} \quad (3)$$

Здесь  $K_a$  – суммарная константа кислотности,  $c_{\text{ан}}$  – аналитическое значение концентрации DBU в растворе,  $\text{Ind}$  – индикаторное отношение  $P^{2-}/H_2P$ ,  $n$  – число диссоциированных протонов ( $n = 2$ ).

Суммарные константы кислотности ( $pK_a$ ) для соединений **1** и **2** в ацетонитриле в системе DBU–CH<sub>3</sub>CN при 298 К составляют 11.11 и 13.12 соответственно. Погрешность измерения констант не превышала 3–5%.

Природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают сильное влияние на кислотные свойства тетрапиррольных макроциклов. Исследования показали, что по сравнению со структурой тетра(4-*мет*-бутил)фталоцианина **2** в тетракис-{5,6-бис(4-*мет*-бутилфенил)пиразино[2,3-*c*]}-порфираине **1** происходит увеличение кислотных свойств на 2 порядка. Фенильные и *мет*-бутильные группы проявляют достаточно слабый +I-эффект по отношению к порфириновой системе и приводят к небольшому нарушению планарности макроцикла. Атомы азота в структурах исследуемых соединений могут участвовать как в перераспределении электронной плотности по  $\sigma$ -связям, так и в  $\pi$ - $\pi$ -сопряжении в макроцикле [10, 11]. В соединении **2**, вероятно, преобладает влияние *мезо*-атомов азота на электронную плотность внутрициклических атомов азота, что приводит к

уменьшению прочности связи N–H. В соединении **1** под влиянием большого числа *трет*-бутильных групп, вероятно, происходит увеличение ковалентности и прочности связи N–H и уменьшение эффективной стабилизации образующегося аниона.

Для растворов соединений **1** и **2** в толуоле и комплекса ZnPc в пиридине были сняты электронные спектры поглощения (рис. 3), а для растворов соединений **1** и **2** в толуоле – спектры флуоресценции при 295 К. Измерение флуоресценции выполняли для сильно разбавленных растворов ( $<10^{-7}$  моль/л) вследствие возможного сильного повторного поглощения, наблюдаемого при высоких концентрациях растворов, которое зачастую может провоцировать батохромное смещение максимумов флуоресценции для некоторых фталоцианинов [12]. Спектры флуоресценции были нормированы на максимум интенсивности. Длина волны возбуждения 608 нм. Спектры флуоресценции и спектрально-флуоресцентные характеристики приведены на рис. 4 и в таблице.

Спектры флуоресценции образцов в толуоле сопоставляли с литературными значениями стандартов (эталонов). В качестве стандарта был выбран цинковый комплекс фталоцианина (ZnPc), для которого известен квантовый выход в пиридине (0.3) [13]. Рассчитаны соответствующие интегральные интенсивности флуоресценции.

Квантовый выход флуоресценции соединений **1** и **2** в толуоле рассчитывали по стандартной методике [14] по формуле (4).

$$Q_x = Q_{st} \frac{I_x A_{st} n_x^2}{I_{st} A_x n_{st}^2}. \quad (4)$$

Здесь  $Q_x$  и  $Q_{st}$  – квантовые выходы исследуемого образца и стандарта,  $A_x$  и  $A_{st}$  – их оптическая плотность на длине волны возбуждения,  $I_x$  и  $I_{st}$  – интегральные интенсивности,  $n_x$  – показатель преломления для толуола (1.4969),  $n_{st}$  – показатель преломления для пиридина (1.5095) [13]. Погрешность флуориметрических измерений  $\sim 10\%$ .

Данные таблицы свидетельствуют о низкой величине стоксова сдвига (несколько  $\text{см}^{-1}$ ) исследуемых соединений, что характерно для значительного перекрытия спектров поглощения [15]. Вероятно, это связано с незначительной релаксацией геометрии молекулы, которая происходит в

Спектрально-флуоресцентные характеристики соединений **1** и **2** в толуоле при 295 К ( $\lambda_{\text{ex}}$  608 нм)

Соединение	$\lambda_{\text{fl}}$ , нм	$\Delta_{\text{ss}}$ , $\text{см}^{-1}$	$Q_x$
<b>1</b>	681.0	130.5	0.41
<b>2</b>	704.2	105.6	0.08

первом возбужденном состоянии. Однако большее значение стоксова сдвига в спектре соединения **1**, чем соединения **2**, позволяет предположить и большую конформационную подвижность молекул в первом случае. Согласно литературным данным [16], введение *трет*-бутильных групп в молекулу должно приводить к уменьшению квантового выхода флуоресценции за счет увеличения колебательной и вращательной подвижности периферийных фрагментов, что и наблюдается в случае соединения **2** (квантовые выходы флуоресценции соединений **1** и **2** равны 0.41 и 0.08 соответственно). Сложная система заместителей в соединении **1**, как было показано ранее, изменяет геометрию молекулы и создает благоприятные условия для увеличения ее флуоресцентных свойств.

Проведенные исследования показали, что химическая модификация тетра(4-трет-бутил)фталоцианина до тетракис[5,6-бис(4-трет-бутилфенил)пиразино]порфираина приводит к увеличению кислотных свойств соединения на два порядка и повышению флуоресцентных свойств молекулы (квантовый выход увеличился более чем в 5 раз).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получали на спектрофотометре Bruker. Масс-спектры регистрировали на время-пролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol с толщиной слоя 0.5 мм (Merck), элюент – хлороформ. Очистку и идентификацию соединений проводили согласно рекомендациям [17]. Спектрофотометрическое титрование ацетонитрильными растворами хлорной кислоты в ацетонитриле проводили на спектрофотометрах Cary 100 Varian и СПЕК ССП-715. В качестве растворителя использовали диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее 0.03 %), в котором исход-

ные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждалось исходными спектрами порфиринов. Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных подробно представлены в работах [18–24].

**5,6-Бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразин-2,3-дикарбонитрил.** Раствор 4.0 г (12.4 ммоль) бис(4-*трет*-бутилфенил)этандиона, 1.4 г (13.0 ммоль) диаминоалеодинитрила и 100 мг *n*-толуолсульфокислоты в 15 мл метанола кипятили 3 ч, затем смесь охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе при комнатной температуре. Выход 4.2 г (85.9%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 1.35 с (18H, *t*-Bu), 7.41 д. т (4H,  $\text{H}^{3,5}_{\text{Ar}}$ ,  $J = 8.6$ ,  $^1J = 2.1$  Гц), 7.55 д. т (4H,  $\text{H}^{2,6}_{\text{Ar}}$ ,  $J = 8.6$ ,  $^1J = 2.1$  Гц). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$ : 395.667 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ .

**Тетракис{5,6-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразино[2,3-*c*]}порфиразин (1).** 50 мг (7.2 ммоль) лития растворяли при нагревании в 10 мл этиленгликоля, затем прибавляли 400 мг (1.01 ммоль) бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразин-2,3-дикарбонитрила. Смесь кипятили 3 ч, затем охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при 70°C на воздухе, затем растворяли в хлороформе, подкисляли трифторуксусной кислотой до изменения окраски с голубоватой на зеленую и хроматографировали на силикагеле, элюент – хлороформом–этанол (1%). Элюат упаривали, порфиразин **1** осаждали метанолом, отфильтровывали и сушили при 70°C на воздухе. Выход 70 мг (17.5%),  $R_f$  (силуфол) 0.85 (бензол–метанол, 30:1). ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 372 уш (5.15), 473 уш (4.83), 648 (5.18), 679 (5.28). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: –0.66 с (2H, NH), 1.48 с (72H, *t*-Bu), 7.58 д (16H,  $\text{H}^{3,5}_{\text{Ar}}$ ,  $J = 8.1$  Гц), 8.05 д (16H,  $\text{H}^{2,6}_{\text{Ar}}$ ,  $J = 8.1$  Гц). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1582.926 [ $M + 3\text{H}$ ] $^+$ .

**Тетра(4-*трет*-бутил)фталониантин (2).** Смесь 3.0 г (16.3 ммоль) 4-*трет*-бутилфталонитрила и 0.12 г (17.1 ммоль) лития в 20 мл безводного хинолина кипятили 3 ч, затем охлаждали и прибавляли к смеси 30 мл концентрированной соляной кислоты и 150 мл воды при перемешивании. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили, затем растворяли в хлороформе и хроматографировали на оксиде алюминия III степени активности. Элюат упаривали, соединение **1** осаждали метано-

лом. Выход 0.8 г (36.2%),  $R_f$  (силуфол) 0.52 (хлороформ–гексан, 3:1). ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 342 (4.81), 603 (4.41), 645 (4.59), 664 (5.03), 701 (5.10). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: –2.60 уш.с (2H, NH), 1.90 м (36H, *t*-Bu), 8.15 м (4H,  $\text{H}^5$ ), 8.86 м (4H,  $\text{H}^3$ ), 9.16 м (4H,  $\text{H}^6$ ). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$ : 739.156 [ $M$ ] $^+$ .

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №19-73-20079) с использованием оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
2. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
3. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопян. М.: Наука, 1987, 384 с.
4. Stillman M.J., Nyokong T., Leznoff C.C., Lever A.B.P. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publ. Inc., 1989. Vol. 1. P. 133.
5. Liu Z., Zhang X., Zhang Y., Jiang J. // Spectrochim. Acta (A). 2007. Vol. 67. N 5. P. 1232. doi 10.1016/j.saa.2006.10.013
6. Nalwa H.S., Miyata S. Nonlinear optics of organic molecules and polymers. Boca Raton: CRC Press, 1997. P. 886.
7. Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б. // ЖФХ. 2007. Т. 81. Вып. 8. С. 1419; Sheinin V.B., Ivanova Yu.B. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 81. N 8. С. 1250. doi 10.1134/S0036024407080134
8. Петров О.А., Осипова Г.В., Хелевина О.Г. // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. Вып. 2. С.151; Petrov O.A., Osipova G.V., Khelevina O.G. // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2. N 2. P. 151.
9. Бернштейн И.Я. Спектрофотометрический анализ органической химии. М: Химия. 1986. 202 с.
10. Андрианов В.Г., Малкова О.В. // Макрогетероциклы. 2009. Т. 2. Вып.130. С. 130; Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2. N 2. С. 130.
11. Hirao H. J. // Phys. Chem. (A). 2011. Vol. 115. N 33. P. 9308. doi 10.1021/jp2052807

12. *Dhami S., Mello A.D., Rumbles G., Bishop S.M., Phillips D., Beeby A.* // Photochem. Photobiol. 1995. Vol. 61. N 4. P. 341. doi 10.1111/j.1751-1097.1995.tb08619
13. *Whalley M.J.* // Chem. Soc. 1961. P. 866. doi 10.1039/JR9610000866
14. *Lakowicz J.R.* Principles of Fluorescence Spectroscopy. Maryland: Springer, 2010. P. 954.
15. *Freyer W., Mueller S., Teuchner K.J.* // Photochem. Photobiol. (C). 2004. Vol. 163 N 1–2. P. 231. doi 10.1016/j.jphotochem.2003.12.003
16. *Vachova L., Novakova V., Kopecky K., Miletin M., Zimcik P.* // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. N 38. P. 11651. doi 10.1039/c2dt31403g
17. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974. С. 408.
18. *Иванова Ю.Б., Чуракина 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/S1070363208100265
19. *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
20. *Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh.* // J. Fluoresc. 2017. Vol. 27. N 5. P. 303. doi 10.1007/s10895-016-1958-1
21. *Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж., Семейкин А.С., Глазунов А.В.* // ЖОрХ. 2010. Т. 46. № 6. С. 918; *Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Semeikin A.S., Glazunov A.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2010. Vol. 46. N 6. P. 917. doi 10.1134/S1070428010060230
22. *Крук Н.Н., Старухин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б.* Пат. № 2345352. РФ (2009).
23. *Иванова Ю.Б., Чиждова Н.В., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 848.; *Ivanova Y.B., Chizhova N.V., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Z.* // Russ. J. Org. Chem. 2014. Vol. 84. N 5. 939. doi 10.1134/S1070363214050260
24. *Nguyen N.T., Mamardashvili G.M., Kulikova O.M., Scheblykin I.G., Mamardashvili N.Z., Dehaen W.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 38. P. 19703. doi 10.1039/C3RA45660A

## Synthesis, Acidic and Spectral-Fluorescent Properties of Phthalocyanine Derivatives

**Yu. B. Ivanova<sup>a,\*</sup>, O. A. Dmitrieva<sup>a</sup>, Yu. V. Khrushkova<sup>b</sup>, T. V. Lyubimova<sup>a,b</sup>,  
A. S. Semeykin<sup>b</sup>, and N. Zh. Mamardashvili<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

<sup>b</sup> *Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153460 Russia*

\* e-mail: jjiv@yandex.ru

Received October 8, 2019; revised October 8, 2019; accepted October 18, 2019

Tetrakis{5,6-bis(4-*tert*-butylphenyl)pyrazino[2,3-*c*]porphyrazine and tetra(4-*tert*-butyl)phthalocyanine were obtained, their acidic and spectral fluorescence properties in acetonitrile and toluene were studied spectrophotometrically at 298 and 295 K, respectively. The synthesized compounds were identified by electronic absorption, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and mass spectrometry methods. The effect of substituents in the molecular fragments of the macrocycle on the electron-optical properties of the synthesized compounds was revealed.

**Keywords:** phthalocyanine, porphyrazine, acidic and fluorescence properties