

# ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ТЕТРАПИРРОЛЬНОГО МАКРОЦИКЛА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ, КИСЛОТНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА *трет*-БУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ

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

<sup>а</sup> ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 153040, Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1  
\*e-mail: jjiv@yandex.ru

<sup>б</sup> ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ),  
153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр. 7

Поступила в редакцию 27 апреля 2020 г.

После доработки 09 мая 2020 г.

Принята к публикации 26 мая 2020 г.

Методами ЯМР <sup>1</sup>H, электронной спектроскопии поглощения и масс-спектрометрии исследовано влияние химической модификации структуры тетрапиррольного макроцикла на спектральные, кислотные и комплексообразующие свойства тетраakis[5,6-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиразино]порфиразина, тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианина и октаakis(4-*трет*-бутилфенил)порфиразина в ацетонитриле при 298–318 К. Полученные результаты могут быть использованы при создании тетрапиррольных макроциклических функциональных материалов с заранее заданными физико-химическими свойствами.

**Ключевые слова:** порфиразин, спектральные свойства, сольватация, кислотность макрогетероцикла, молекулярная и анионная формы порфиразина, координационные свойства.

DOI: 10.31857/S0514749220100031

Создание новых материалов обычно предполагает получение соединений с селективными функциональными свойствами [1–6]. Как правило, это связано с химической модификацией используемых ключевых соединений и веществ на их основе. Порфиразины являются структурными аналогами порфиринов и их физико-химические свойства определяются строением макроцикла и наличием в нем заместителей и фрагментов различной природы [3]. Наиболее известными и хорошо изученными соединениями данного класса являются тетраазпорфирин, фталоцианин, а также их азааналог тетра(пиразино)порфиразин. Порфиразины и их комплексы с металлами широко используются в производстве светостойких красителей и пигментов, оптических материалов для лазерных технологий, полупроводников,

термически стабильных полимеров, оптических фильтров, в устройствах для хранения и отображения информации, в жидкокристаллических композициях и нелинейной оптике [7, 8]. Комплексы порфиразинов с металлами с заполненными *d*-оболочками обладают редкими долгоживущими (0.1–2 мс) триплетными возбужденными состояниями, что, наряду со способностью поглощать свет в красной части видимого спектра (640–700 нм), определяет их в особую группу перспективных веществ для фотоники, фотокатализа и биомедицинской химии [8]. Результаты исследований комплексов порфиразинов обладают большим потенциалом практического использования и являются востребованными и актуальными.

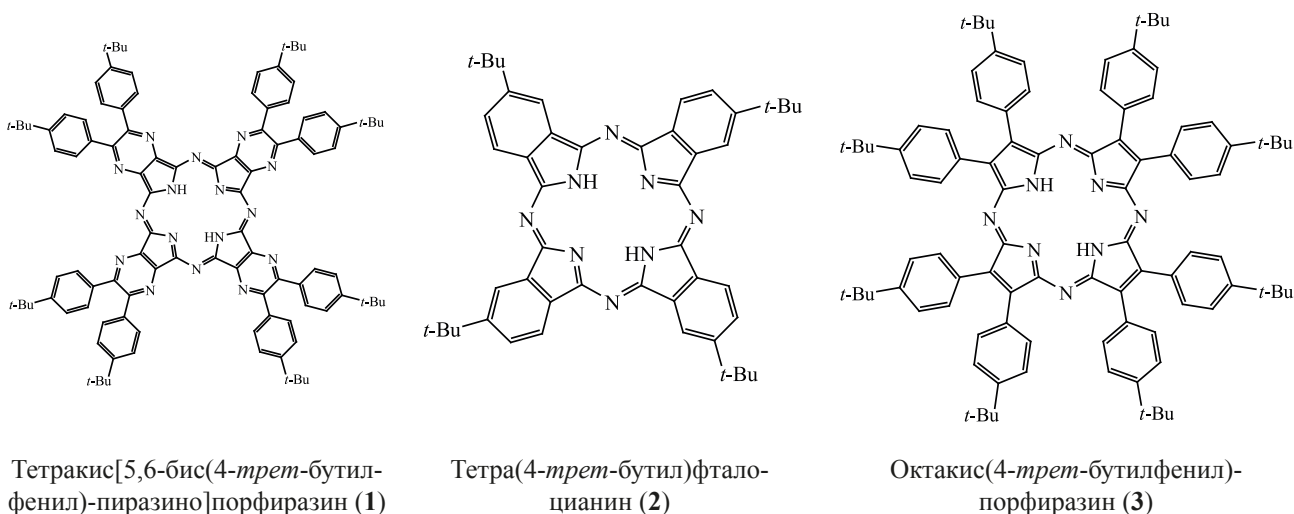
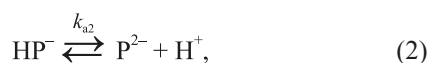


Рис. 1. Химические структуры исследуемых соединений 1–3.

Спектрофотометрическим методом исследованы спектральные и комплексообразующие свойства ряда *tert*-бутилзамещенных производных порфиразинов: тетракис[5,6-бис(4-*tert*-бутилфенил)пиразинопорфиразина, тетра(4-*tert*-бутил)фталоцианина и октакис(4-*tert*-бутилфенил)порфиразина в ацетонитриле при 298–318 К.

Структурные формулы тетракис[5,6-бис(4-*tert*-бутилфенил)пиразинопорфиразина (1), тетра(4-*tert*-бутил)фталоцианина (2) и октакис(4-*tert*-бутилфенил)порфиразина (3) представлены на (рис. 1). Соединения 1–3 синтезированы по методикам [9], идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и масс-спектрометрии.

Природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают значительное влияние на кислотные свойства порфиразинов. Процессы депротонирования порфиразинов 1–3 [уравнения (1), (2)] в системе ацетонитрил–1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен (~1:1) (ДБУ) свидетельствуют о том, что модификация порфиразиновых макроциклов повышает общую кислотность этих соединений в ряду  $1 > 2 > 3$  соответственно на 2 и 3 порядка [9].



где  $\text{H}_2\text{P}$ ,  $\text{HP}^-$ ,  $\text{P}^{2-}$  – молекулярная, моно- и дважды депротонированные формы порфиринового лиганда.

Попытки получить цинковые комплексы непосредственно из молекулярных форм соединений 1–3 в ацетонитриле не увенчались успехом даже при высоких значениях температуры реакционной смеси. Вероятно, процессам комплексообразования препятствовали высокие энергетические затраты, связанные с деформацией и разрывом N–H связей реакционного центра молекул. Анионные формы порфиринов обладают более высокой степенью сольватации в переходном состоянии, что способствует более сильной поляризации молекулы лиганда [3]. Органическое основание (ДБУ) использовали для перевода молекулярных форм порфиразинов в анионные.

С учетом процессов депротонирования молекулярных форм 1–3 [уравнения (1), (2)], значений соответствующих констант кислотной диссоциации в системе ацетонитрил–ДБУ [9], а также уравнения (3) материального баланса (пропорциональность оптической плотности растворенного вещества его концентрации согласно закону Ламбера–Бугера–Бера) было получено распределение концентраций молекулярной и дважды депротонированных форм для всех приведенных соединений 1–3 в указанной системе (рис. 2).

$$C = C_{\text{H}_2\text{P}} + C_{\text{HP}^-} + C_{\text{P}_2^-} \quad (3)$$

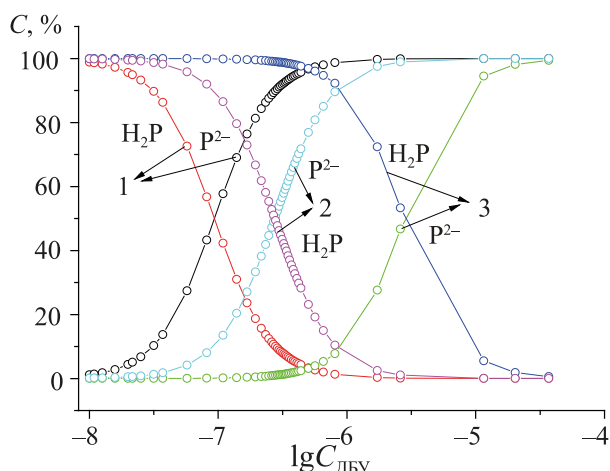


Рис. 2. Распределение концентраций молекулярных ( $H_2P$ ) и дважды депротонированных форм 4–6 ( $P^{2-}$ ) для соединений 1–3 при титровании в системе  $CH_3CN$ –ДБУ.

Полученные данные позволили определить концентрации органического основания ДБУ, при которых молекулярная форма лигандов полностью переходила в дважды депротонированную форму. Процессы образования цинковых комплексов проводили непосредственно с дважды депротонированными формами 4–6 в среде ацетонитрила.

Кинетику образования цинковых комплексов порфиразинов 1–3 в системе (4) изучали спектрофотометрическим методом [3, 10, 11]. Использование этого метода возможно благодаря значительным различиям в электронных спектрах

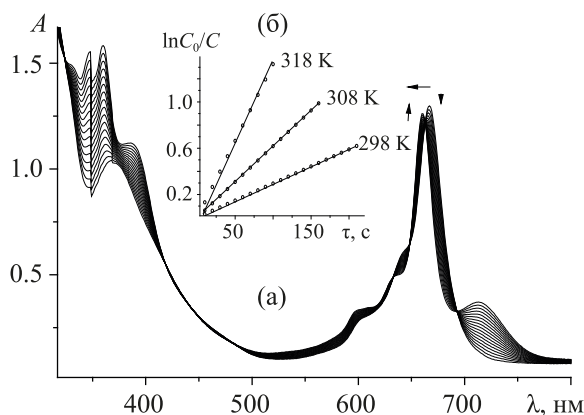
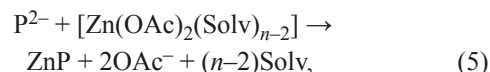


Рис. 3. Изменение ЭСП (а) и (б) зависимость  $\ln C_0/C$  ( $\lambda$  667 нм) при образовании цинковых комплексов соединения 1 в системе  $CH_3CN$ –ДБУ при 298–318 К ( $C_{\text{порф}} 1.38 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{Zn(OAc)_2} 1.59 \times 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{ДБУ}} 1.5 \times 10^{-5}$  моль/л), аналитическая длина волны  $\lambda$  652 нм.

поглощения (ЭСП) порфиринов и их комплексов.



В индивидуальном растворителе координация порфиринового лиганда (в присутствии органического основания ДБУ) ацетатом цинка протекает согласно уравнению [3]:



где  $P^{2-}$  – дважды депротонированная формы 4–6;  $Zn^{2+}$  – катион цинка;  $OAc^-$  – ацидолиганд – ацетат ион;  $Solv$  – лиганд – молекула растворителя;  $n$  – координационное число катиона металла.

ЭСП и скорость реакций образования цинковых комплексов 7–9, измеряли на спектрофотометре «Сару 100» (Австралия). Во всех изученных случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались чёткие изосбестические точки и реакция (6) подчинялась первому порядку по порфируну, о чём свидетельствует прямолинейный характер зависимостей  $\lg(c_{H_2P}^0/c_{H_2P})$  от времени  $\tau(c)$  (рис. 3–5). Образование цинковых комплексов 7–9 протекало в интервале температур 298–318 К. Порядок реакции по соли определяли из графических зависимостей как тангенс угла наклона прямой  $\lg K_{\text{эф}}$  от  $\lg C_{Zn(OAc)_2}$  (характерный пример на рис. 6). Полученные параметры ЭСП для порфиринов 1–3 и их цинковых комплексов 7–9, а также

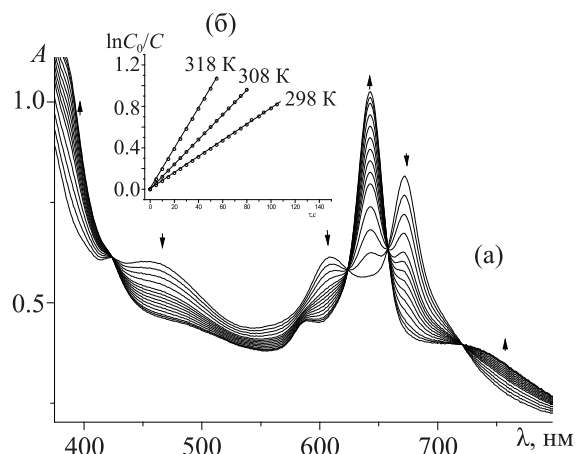
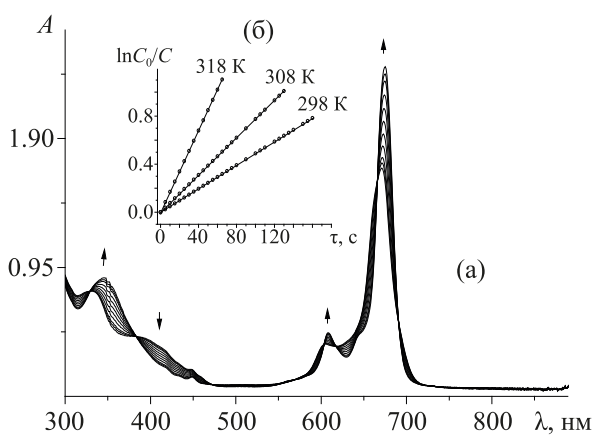


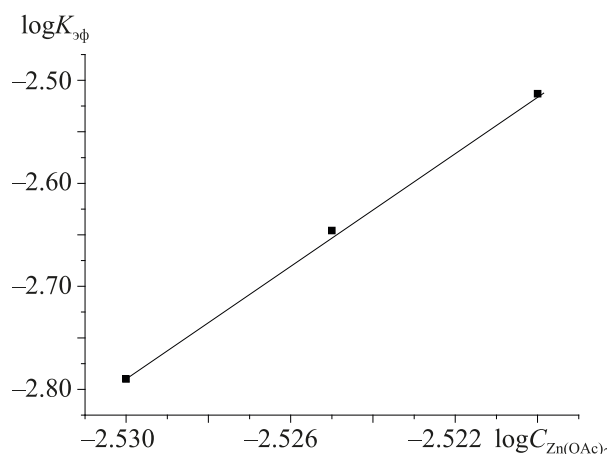
Рис. 4. Изменение ЭСП (а) и (б) зависимость  $\ln C_0/C$  ( $\lambda$  703 нм) при образовании цинковых комплексов соединения 3 в системе  $CH_3CN$ –ДБУ при 298–318 К ( $C_{\text{порф}} 0.76 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{Zn(OAc)_2} 1.59 \times 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{ДБУ}} 3.5 \times 10^{-5}$  моль/л), аналитическая длина волны  $\lambda$  703 нм.



**Рис. 5.** Изменение ЭСП (а) и (б) зависимость  $\ln C_0/C$  ( $\lambda$  670 нм) при образовании цинкового комплекса соединения **2** в системе  $\text{CH}_3\text{CN}$ –ДБУ при 298–318 К ( $C_{\text{порф}} 2.90 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} 1.59 \times 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{ДБУ}} 3 \times 10^{-5}$  моль/л), длина волны  $\lambda$  670 нм.

кинетические параметры реакции (6) в системе (5) представлены в табл. 1 и 2. Расчет констант скорости  $k_v^{298}$  и энергетических параметров  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  кинетического процесса (5) проводили по методике, представленной в литературе [3].

При сравнении ЭСП молекулярных, дважды депротонированных форм порфиразинов **1–3**, а также их цинковых комплексов в ацетонитриле (табл. 1) в «красной» части видимого спектра можно заметить при переходе от молекулярной к дважды депротонированной форме сильное гипсо-



**Рис. 6.** Зависимость  $\log K_{\text{эф}}$  от  $\log C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}$  для соединения **1**.

хромное смещение ЭСП в случае соединений **1** и **2** (на 19 и 11 нм) и незначительное смещение (всего лишь на 2 нм) в случае соединения **3**. Однако образование цинковых комплексов из дважды депротонированных форм лигандов в случае соединений **1**, **2** сопровождалось гипсохромным смещением ЭСП на 5 и 2 нм, и на 29 нм – в случае соединения **3**. Очевидно, что положение максимумов поглощения в спектре сложных порфиразиновых молекул зависит не только от строения хромофорной группы, но и от природы заместителей, связанных с этой группой. Как правило, объемные заместители, нарушающие компланарность молекул, смещают максимум поглощения в коротковолновую

**Таблица 1.** Параметры ЭСП молекулярных (**1**, **2**, **3**), дважды депротонированных форм (**4**, **5**, **6**), а также цинковых комплексов (**7**, **8**, **9**) порфиразинов в ацетонитриле.

| Соединение/длины волн ЭСП | $\lambda_{1\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon_1$ ) | $\lambda_{2\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon_2$ ) | $\lambda_{3\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon_3$ ) | $\lambda_{4\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon_4$ ) | $\lambda_{5\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon_5$ ) |
|---------------------------|---|---|---|---|---|
| <b>1</b>                  | 464 пл (4.55)                                     | 593 пл (4.38)                                     | 616 пл (4.48)                                     | 646 (4.97)  | 674 (5.07)  |
| <b>4</b>                  | 374 (5.12)  | 639 пл (4.96)                                     | 603 пл (4.29)                                     | 665 (4.97)  |   |
| <b>7</b>                  | 387 (5.16)  | 639 пл (4.96)                                     | 603 пл (4.35)                                     | 660 (4.96)  |   |
| <b>2</b>                  | 599 (4.21)  | 638 пл (4.36)                                     | 661 (4.77)  | 696 (4.82)  |   |
| <b>5</b>                  | 400 (4.75)  | 608 пл (4.19)                                     | 672 (4.75)  |   |   |
| <b>8</b>                  | 400 пл (4.6)                                      | 608 пл (4.27)                                     | 674 (4.92)  |   |   |
| <b>3</b>                  | 402 пл (4.79),<br>378 (4.91)                      | 473 (4.88)  | 612 (4.78)  | 674 (4.99)  | 712 (4.92)  |
| <b>6</b>                  | 372 пл (4.89),<br>321 пл (4.99)                   | 468 (4.76)  | 614 пл (4.88)                                     | 672 (5.03)  |   |
| <b>9</b>                  | 387 пл (4.97)<br>421 пл (4.72)                    | 478 (4.64)  | 588 пл (4.75)                                     | 643 (5.13)  | 721 (4.72)  |

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции образования цинковых комплексов порфиразинов в ацетонитриле

| Порфирин | $C_{Zn(OAc)_2} \times 10^3$ , моль/л | $k_v^{298}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | $E_a$ , кДж/моль | $\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К |
|----------|--------------------------------------|---|------------------|---------------------------------|
| <b>1</b> | 1.59                                 | 1.85  | 59 ± 2           | -43 ± 3                         |
| <b>2</b> | 1.59                                 | 3.14  | 40 ± 2           | -90 ± 3                         |
| <b>3</b> | 1.59                                 | 4.91  | 33 ± 1           | -102 ± 3                        |

область спектра (гипсохромный сдвиг, усиление окраски), что и наблюдается в нашем случае [11].

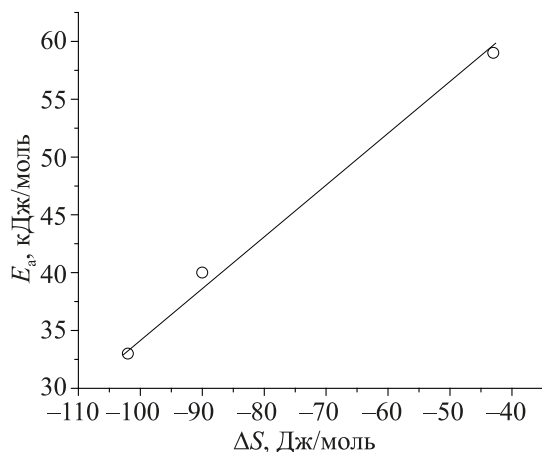
Сравнение кинетических параметров реакции координации Zn(II) для лигандов **1–3** позволяет сделать вывод о том, что скорость образования цинковых комплексов **7–9** зависит от кислотности исследуемых соединений, что не противоречит общим представлениям органической химии о влиянии заместителей: суммарного действия линейного азазамещения и бензаннелирования, а также наличия *трет*-бутильных заместителей в конденсированных бензольных кольцах (через фенильный буфер), которые увеличивали ковалентность и прочность NH-связи и способствовали уменьшению эффективной стабилизации образующихся анионов. Соответственно «самое кислое соединение», имеющее максимальное значение константы депротонирования (соединение **1**), имело самую низкую константу скорости и требовало наибольших энергетических затрат для образования цинковых комплексов, по сравнению с соединениями **2** и **3**. Вероятно, увеличение основных свойств лиганда **3** способствовало упрочнению

связей с третичными атомами азота N→M в переходном состоянии, и тем самым приводило к увеличению скорости реакции комплексообразования по сравнению с соединениями **1** и **2**. При переходе от соединения **3** к соединению **1** константа скорости возрастала в ~ 2.7 раза, при этом наблюдалось снижение энергии активации на ~ 26 кДж/моль. Сравнение кинетических параметров соединений **3** и **2** свидетельствует об увеличении константы скорости в ~ 1.7 раза при снижении энергии активации на ~ 7 кДж/моль. Вероятно, переходное состояние молекулы образующегося комплекса является более полярным, чем исходное. Это предположение подтверждается отрицательными значениями энтропии реакции и зависимостями  $E_a$  от  $\Delta S^\ddagger$ , которые показывают наличие кинетического компенсационного эффекта, обусловленного процессами сольватации в переходном состоянии M–X соли и N–N координационного центра порфирина [3]. Для производных порфиразина зависимости  $E_a$  от  $\Delta S^\ddagger$  показали хорошую корреляцию (рис. 7) для цинковых комплексов.

Полученные исследования показали, что химическая модификация структуры порфиразинов может приводить к направленному изменению их комплексообразующих свойств, способствовать изменению реакционной способности тетрапиррольного макроцикла, подстраивая его свойства под решаемые задачи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol с толщиной слоя 0.5 мм («Merck»), элюент хлороформ. Очистку и идентификацию соединения проводили согласно [9]. Методика эксперимента, препаративная химия и обработка экспериментальных данных представлены в работах [9, 10]. ЭСП и скорость реакций образования комплексов порфиринов **1–3** измеряли на спектрофотометре «Cary 100» (Австралия),



**Рис. 7.** Зависимость  $E_a$  от  $\Delta S^\ddagger$  при образовании цинковых комплексов с лигандами **1, 2, 3**, коэффициент корреляции 0.998.



спектры протонного магнитного резонанса (ЯМР  $^1\text{H}$ ) – на спектрофотометре Bruker AV III-500 (внутренний стандарт TMS) (Германия). Масс-спектры регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF) (Япония).

Синтез соединений **1**, **2**, **3** проводили по методикам [9].

**Тетракис[5,6-бис(4-трет-бутилфенил)пиразино]порфиразин (1)**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: –0.66 с (2H, NH) (вн. ст.  $\text{CHCl}_3$ ), 1.48 с (72H, H-*t*-Bu), 7.58 д (16H,  $\text{H}_{\text{аром}}^{3,5}$ ,  $J$  8.1 Гц), 8.05 д (16H,  $\text{H}_{\text{аром}}^{2,6}$ ,  $J$  8.1 Гц). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1582.926 [ $M + 3\text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{104}\text{H}_{106}\text{N}_{16}$ .  $M$  1583.11. УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 464 пл (4.55), 593 пл (4.38), 616 пл (4.48), 646 (4.97), 674 (5.07) (ацетонитрил).

**Дважды депротонированная форма тетракис[5,6-бис(4-трет-бутилфенил)пиразино]порфиразина (4)**. УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 665 (4.97), 603 пл (4.29) (ацетонитрил + ДБУ).

**Тетра(4-трет-бутил)фталоцианин (2)**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: –2.60 уш.с (2H, NH) (вн. ст.  $\text{CHCl}_3$ ). 1.88–2.05 м (36H, H-*t*-Bu), 8.12–8.17 м (4H,  $\text{H}^5$ ), 8.83–8.86 м (4H,  $\text{H}^3$ ), 9.16–9.19 м (4H,  $\text{H}^6$ ). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$ : 739.156 [ $M$ ] $^+$ .  $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_8$ .  $M$  738.98. УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 599 (4.21), 638 пл (4.36), 661 (4.77), 696 (4.82) (ацетонитрил).

**Дважды депротонированная форма тетра(4-трет-бутил)фталоцианина (5)**. УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 400 (4.75), 608 пл (4.19), 673 (4.75) (ацетонитрил + ДБУ).

**Октакис(4-трет-бутилфенил)порфиразин (3)**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.54 с (72H, H-*t*-Bu) (вн. ст.  $\text{CHCl}_3$ ), 7.65 д (16H,  $J$  8.3 Гц,  $\text{H}_{\text{аром}}^{3,5}$ ), 8.37 д (16H,  $J$  8.3 Гц,  $\text{H}_{\text{аром}}^{2,6}$ ). Масс-спектр (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1372.825 [ $M + \text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{96}\text{H}_{106}\text{N}_8$ .  $M$  1372.96. УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 712 (4.92), 674 (4.99), 612 (4.78), 473 (4.88), 402 пл (4.79), 378 (4.91) (ацетонитрил).

**Дважды депротонированная форма октакис(4-трет-бутилфенил)порфиразина (6)**. УФ-спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 672 (5.03), 614 пл (4.88), 468 (4.76), 372 пл (4.89), 321 пл (4.99) (ацетонитрил + ДБУ).

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда в части спектральных исследований соединений проект № 19-73-20079 и в рамках государственного задания на выполнение НИР тема № FZZW-2020-0008 в части синтеза порфиразинов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сесслер Дж.Л., Гейл Ф.А., Хо Вон-Сеоб. *Химия анионных рецепторов*. Ред. О.И. Койфман. М.: УРСС, **2011**.
2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги*. Ред. О.И. Койфман. М.: Красанд, **2012**.
3. Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. New York: John Wiley and Sons, **1981**.
4. Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. *Усп. хим.* **2005**, *74*, 839–855. [Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.G., Koifman O.I. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 765–782.] doi 10.1070/RC2005v074n08ABEH001056
5. Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И., Антипин И.С. *Успехи химии порфиринов*. СПб: Изд. НИИ химии СПбГУ, **2007**, *5*, 7–26.
6. Mamardashvili N.Zh., Borovkov V.V., Mamardashvili G.M., Ynoye I., Koifman O.I. *Complexation of Porphyrins with Ions and Small Organic Molecules*. Eds. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. Leiden–Boston (Netherlands): Brill, **2008**, 117–168.
7. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **2010**, *14*, 1–40. doi 10.1142/S1088424610001799
8. Beletskaya I.P., Tyurin V.S., Tsivadze A.Y., Guillard R., Stern C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1659–1713. doi 10.1021/cr800247a
9. Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В., Любимова Т.В., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж.

- ЖОХ.* **2020**, *90*, 760–766. [Ivanova Yu.B., Dmitrieva O.A., Khrushkova Yu.V., Lyubimova T.V., Semeikin A.S., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2020**, *90*, 852–857.] doi 10.1134/S1070363220050151
10. Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Сырбу С.А. *ЖОХ.* **2013**, *83*, 1156–1159. [Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Syrbu S.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83*, 1406–1409.] doi 10.1134/S1070363213070177
11. Вовна В.И. *Электронная структура органических соединений по данным фотоэлектронной спектроскопии.* М.: Наука, **1991**.

## Effect of Chemical Modification of the Structure of Tetrapyrrol Macrocycle on Spectral, Acidic and Complex Properties of *tert*-Butyl-replaced Porphirazine

Yu. B. Ivanova<sup>a, \*</sup>, A. S. Semeikin<sup>b</sup>, T. V. Lubimova<sup>a, b</sup>, and N. Z. Mamardashvili<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1*

*\*e-mail: jjiv@yandex.ru*

<sup>b</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevskii pr. 7*

Received April 27, 2020; revised May 9, 2020; accepted May 26, 2020

The methods of <sup>1</sup>H NMR, electron absorption spectroscopy, and mass spectrometry were used to study the effect of chemical modification of the tetrapyrrole macrocycle structure on the spectral, acidic and complexes formation ability of tetrakis [5,6-bis(4-*tert*-butylphenyl)pyrazino]porphyrazine, tetra(4-*tert*-butyl)phthalocyanine and octakis (4-*tert*-butyl-phenyl)porphyrazine in acetonitrile at 298–318 K. A comparison of the kinetic parameters of the Zn(II) coordination reaction for the studied ones allow us to conclude that the rate of formation of zinc complexes depends on the acidity of the studied compounds, which does not contradict the general concepts of organic chemistry on the total effect of linear azo substitution and benzannelling, as well as the effect of *tert*-butyl substitution in condensed benzene rings through phenyl buffer, which increased the covalence and strength of the NH bond and contributed to a decrease in the effective stabilization of the formed anions. The obtained results can be used in the design of tetrapyrrolic macrocyclic functional materials with predetermined physicochemical properties.

**Keywords:** porphyrazine, spectral properties, solvation, acidity of macroheterocycles, molecular and anion forms of porphyrazine, coordination properties