

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРИФЕРИЧЕСКИ И НЕПЕРИФЕРИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫХ
ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА И МАГНИЯ НА ОСНОВЕ
3/4- (4-БРОМ-2-((4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ)ФЕНОКСИ)ФТАЛОНИТРИЛА**

А.Н. Бычкова, А.А. Шишлова, К.Ю. Казарян, Т.В. Тихомирова, А.С. Вашурин

Анна Николаевна Бычкова (ORCID 0000-0002-6350-2679), Анжела Александровна Шишлова (ORCID 0009-0003-7501-7173), Кристина Юрьевна Казарян (ORCID 0000-0001-7075-4957), Татьяна Вячеславовна Тихомирова (ORCID 0000-0002-7920-3921)*, Артур Сергеевич Вашурин (ORCID 0000-0003-2239-8753)

Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com, shishlova.a.anzhela@gmail.com, kristina@kazaryan.su, tararjkina@mail.ru*, vashurin@isuct.ru

В работе описана оптимизация методики синтеза и выделения 4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенола, который использовали в качестве нуклеофила в реакциях с 3- и 4-нитрофталонитрилами. Полученные 3-(4-бром-2-((4-метоксифенил)диазенил)феноксид)- и 4-(4-бром-2-((4-метоксифенил)диазенил)феноксид)фталонитрилы применяли для темплатной конденсации с ацетатами магния или цинка. Описана методика выделения и очистки синтезированных соединений. Структура и состав подтверждены с привлечением ИК, ¹H ЯМР и электронной спектроскопии. Периферическая функционализация макроцикла сопряженным азохромофорным фрагментом придает молекулам фталоцианинов особые оптические свойства. Данный класс фталоцианинов, содержащих в своем составе дополнительную хромофорную систему, привлекателен для потенциального применения не только в качестве традиционных для фталоцианиновых соединений пигментов и красителей, а также в качестве химических сенсоров, сенсibilизированных красителем солнечных элементов и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Полученные нитрилы и фталоцианиновые комплексы растворимы в таких органических растворителях, как хлороформ, толуол, ТГФ и ДМФА. Изучено влияние местоположения заместителя на спектральные свойства полученных металлокомплексов (Zn, Mg) в органических растворителях. Для периферически замещенных металлофталоцианинов изучены кислотно-основные свойства. Для наблюдения и изучения кислотно-основного эффекта проводили спектрофотометрическое титрование полученных комплексов трифторуксусной кислотой в толуоле. Показано, что комплекс магния более основный по сравнению с комплексом цинка. В данной работе также изучены люминесцентные свойства и определены квантовые выходы образования синглетного кислорода для синтезированных комплексов в ТГФ. В работе отмечено влияние местоположения заместителя на квантовый выход флуоресценции, а также на генерацию синглетного кислорода.

Ключевые слова: фталонитрил, металлофталоцианины, азохромофор, протонирование, квантовый выход образования синглетного кислорода, флуоресценция

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PERIPHERALLY
AND NONPERIPHERALLY SUBSTITUTED ZINC AND MAGNESIUM PHTHALOCYANINES
BASED ON 3/4-(4-BROMO-2-((4-METHOXYPHENYL)DIAZENYL)PHENOXY)PHTHALONITRILE**

A.N. Bychkova, A.A. Shishlova, K.Yu. Kazaryan, T.V. Tikhomirova, A.S. Vashurin

Anna N. Bychkova (ORCID 0000-0002-6350-2679), Anzhela A. Shishlova (ORCID 0009-0003-7501-7173), Kristina Y. Kazaryan (ORCID 0000-0001-7075-4957), Tatyana V. Tikhomirova (ORCID 0000-0002-7920-3921)*, Arthur S. Vashurin (ORCID 0000-0003-2239-8753)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com, shishlova.a.anzhela@gmail.com, kristina@kazaryan.su, tararjkina@mail.ru*, vashurin@isuct.ru

The work describes the optimization of the procedure for the synthesis of 4-bromo-2-methoxyphenyldiazenylphenol, which is used as a nucleophile in the presence of 3- and 4-nitrophthalonitriles. The resulting 3-(4-bromo-2-((4-methoxyphenyl)diazenyl)phenoxy)- and 4-(4-bromo-2-((4-methoxyphenyl)diazenyl)phenoxy)phthalonitriles were used for template condensation with magnesium or zinc acetate. Methods for isolating and purifying the synthesized compounds are described. The structure and composition were confirmed using IR, ¹H NMR and electron spectroscopy. Peripheral functionalization of macrocycle by a conjugate azochromophore fragment gives molecules phthalocyanine with special optical properties. This class of phthalocyanines containing an additional chromophore system in their composition is attractive for potential use not only as pigments and dyes traditional for phthalocyanine compounds, but also as chemical sensors, dye-sensitized solar cells and photosensitizers for PDT. The resulting nitriles and phthalocyanine complexes dissolve in chloroforms, toluene, THF, and DMF. The influence of the substituent location on the spectral properties of the obtained metal complexes (Zn, Mg) in organic solvents has been studied. For non-peripherally substituted metal phthalocyanines, acid-base properties are studied. To observe and study the acid-base effect, spectrophotometric titration of the trifluoroacetic acid complex in toluene is used. It is shown that the magnesium complex is more basic than the zinc complex. In this work, the luminescent properties are also studied and the quantum yields of singlet oxygen formation for synthesized complexes in THF are determined. The influence of the substituent location on the quantum yield of fluorescence, as well as on the generation of singlet oxygen, is noted in the work.

Key words: phthalonitrile, metal phthalocyanines, azochromophore, protonation, quantum yield of singlet oxygen formation, fluorescence

Для цитирования:

Бычкова А.Н., Шишлова А.А., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Вашурин А.С. Синтез и свойства периферически и непериферически замещенных фталоцианинов цинка и магния на основе 3/4- (4-бром-2-((4-метоксифенил)диазенил)феноксифталонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 17–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6919.

For citation:

Bychkova A.N., Shishlova A.A., Kazaryan K.Yu., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S. Synthesis and properties of peripherally and nonperipherally substituted zinc and magnesium phthalocyanines based on 3/4-(4-bromo-2-((4-methoxyphenyl)diazenyl)phenoxy)phthalonitrile. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 4. P. 17–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.6919.

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины (Pc) относятся к широко известному классу соединений, которые находят потенциальное применение в качестве фотогальванических материалов в солнечных батареях, каталитических системах, жидкокристаллических и нелинейно-оптических материалов [1-9].

Возможность химической модификации за счет введения различных заместителей как в периферические (α -), так и непериферические (β -) положения позволяет придавать молекуле растворимость в необходимых средах, а также управлять ее физико-химическими характеристиками за счет изменения состояния π -электронной системы [10-13]. Основным преимуществом использования данного типа соединений является наличие уникального электронного спектра поглощения в области видимого света, который реагирует на изменения

структуры и электронной конфигурации молекулы [14-16].

Одним из интересных направлений является конъюгация фталоцианинов с другими хромофорными системами, например, азосоединениями, которые используются для производства красителей и пигментов, применяются в качестве рН индикаторов, фотохромных материалов и лекарственных средств [17-20]. Ввиду их биологической активности из-за наличия в молекуле $-N=N-$ группы азосоединения обладают разнообразным спектром прикладных свойств: противовирусных, антибактериальных, ДНК-связывающих, антиоксидантных, а также противоопухолевых [21-23].

В связи с этим целью данной работы был синтез периферически и непериферически замещенных фталоцианинов магния и цинка, содержащих 4-бром-2-((4-метоксифенил)диазенил)феноксизаместители.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Unicо 2800 в спектральном диапазоне от 300 до 1000 нм. ИК спектры фиксировали на приборе «Avatar 360 FT-IR ESP». Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрофотометре Bruker, масс-спектры на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Элементный анализ синтезированных соединений осуществляли на элементном анализаторе CHNS-O Flash EA, 1112 series. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Время жизни флуоресценции измеряли на спектрометре Fluo Time 300 Fluorescence Life-time Spectrometer.

4-Бром-2-метоксифенилдиазенилфенол

(3). Смесь 13 мл воды, 1,23 г (0,01 моль) 4-анизилина и 3 мл (0,01 моль) концентрированной соляной кислоты охлаждали до 0-3 °С. При постоянном перемешивании к раствору прибавляли 4 мл (0,014 моль) 30% раствора нитрита натрия. Во время протекания реакции поддерживали кислую среду и температуру около 0-3 °С. Полученную соль диазония **(2)** сразу направляли на стадию азосочетания в заранее приготовленный раствор 40 мл 5% гидроксида калия и 1,73 г (0,01 моль) *para*-бромфенола. Сочетание осуществляли при температуре 5-10 °С в щелочной среде при постоянном перемешивании. Реакцию азосочетания проводили в течении 30 мин, окончание реакции контролировали пробой на вытек с раствором 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты. Выпавший в осадок краситель фильтровали на воронке Бюхнера и высушивали при температуре 50 °С. Выход 2,14 г (70%). ИК спектр ν , cm^{-1} : 3247 (ОН), 1587 (-N=N-), 1246 (Ar-O-Ar), 1026 (C-Br). Найдено, %: С, 50,06; Н, 3,98; N, 8,89. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 50,84; Н 3,61; N 9,12.

Методика синтеза замещенных фталонитрилов. В 30 мл ДМФА вносили 1,73 г (0,01 моль) 3- или 4-нитрофталонитрила и 3,07 г (0,01 моль) 4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенола, к полученному раствору прибавляли 3,45 г (0,025 моль) K_2CO_3 и перемешивали при 90 °С в течение 12 ч (для 4-нитрофталонитрила) и 24 ч (для 3-нитрофталонитрила). Полученную массу выливали в смесь воды с хлоридом натрия, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до отсутствия хлорид-анионов, контролируя с раствором нитрита серебра. Полученные нитрилы высушивали при температуре 50 °С. Заключительную очистку синтезированных нитрилов проводили колоночной хроматографией на оксиде алюминия, элюируя ацетоном.

4-(4-бром-2-метоксифенилдиазенил)феноксифталонитрил (6). Выход: 3,32 г (77%). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,99 (dd, $J = 25,6$; 8,8 Hz, 1H, H^6), 7,76 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H, H^2), 7,61 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H^7), 7,31 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H, H^5), 7,26 (dd, $J = 8,7$; 2,6 Hz, 1H, H^1), 7,22 (dd, $J = 8,4$; 5,7 Hz, 1H, H^3), 7,10-7,03 (m, 1H, H^4), 7,00 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, H^8), 3,97-3,90 (m, 3H, CH_3). ИК спектр ν , cm^{-1} : 2927, 2834 (CH_3), 2233 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1598 (-N=N-), 1247 (Ar-O-Ar), 1028 (C-Br). MALDI TOF, m/z , найдено: 437 $[\text{M}+4\text{H}]^+$; вычислено: $M = 433$. Найдено, %: С 58,18; Н 3,08; N 12,87. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 58,22; Н 3,02; N 12,93.

3-(4-бром-2-метоксифенилдиазенил)феноксифталонитрил (7). Выход: 2,94 (68%). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,98 (dd, $J = 23,2$; 8,9 Hz, 1H, H^6), 7,60 (dd, $J = 8,9$; 2,5 Hz, 2H, H^7), 7,56-7,48 (m, 2H, $\text{H}^{3,5}$), 7,26-7,19 (m, 1H, H^2), 7,11 (dd, $J = 8,6$; 1,0 Hz, 1H, H^4), 7,08-7,00 (m, 3H, $\text{H}^{1,8}$), 3,93 (s, 3H, CH_3). ИК спектр ν , cm^{-1} : 2965, 2929 (CH_3), 2235 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1577 (-N=N-), 1245 (Ar-O-Ar), 1021 (C-Br). Найдено, %: С 58,16; Н 3,06; N 12,89. $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{BrN}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 58,22; Н 3,02; N 12,93.

Методика синтеза металлофталоцианинов. Смесь, состоящую из 0,43 г (1 ммоль) замещенного фталонитрила (**6**, **7**), (0,38 ммоль) соли (ацетат магния или цинка) и 0,18 г (3 ммоль) мочевины, выдерживали при температуре 180-185 °С в течении 2 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Экстрагировали полученный продукт хлороформом. Для первичной очистки использовали метод колоночной хроматографии на силикагеле М60, используя в качестве элюента хлороформ. Дальнейшее разделение продуктов осуществляли гель-проникающей хроматографией на Bio-Beads, элюируя смесью хлороформа с этанолом в соотношении 3:1.

Тетра-4-[4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенокси]фталоцианин магния (8a). Выход: 0,35 г (56%). ИК спектр ν , cm^{-1} : 2930, 2859 (CH_3), 1595 (-N=N-), 1241 (Ar-O-Ar), 1030 (C-Br). Найдено, %: С 57,11; Н 3,86; N 12,14. $\text{C}_{85}\text{H}_{55}\text{Br}_4\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Mg}$. Вычислено, %: С 57,60; Н 3,13; N 12,64.

Тетра-4-[4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенокси]фталоцианин цинк (8b). Выход: 0,48 г (70%). ИК спектр ν , cm^{-1} : 2929, 2840 (CH_3), 1595 (-N=N-), 1240 (Ar-O-Ar), 1035 (C-Br). Найдено, %: С 55,81; Н 3,74; N 12,09. $\text{C}_{85}\text{H}_{55}\text{Br}_4\text{N}_{16}\text{O}_8\text{Zn}$. Вычислено, %: С 56,30; Н 3,06; N 12,36.

Тетра-3-[4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенокси]фталоцианин магния (9a). Выход: 0,29 г (48%). ИК спектр ν , cm^{-1} : 2972, 2920 (CH_3),

1579 (-N=N-), 1241 (Ar-O-Ar), 1036 (C-Br). Найдено, %: С 57,13; Н 3,91; N 12,08. $C_{85}H_{55}Br_4N_{16}O_8Mg$. Вычислено, %: С 57,60; Н 3,13; N 12,64.

Тетра-3-[4-бром-2-метоксифенилдиазенил]фенокси]фталоцианин цинка (9b). Выход: 0,44 г (64%). ИК спектр ν , cm^{-1} : 2927, 2852 (CH_3), 1580 (-N=N-), 1239 (Ar-O-Ar), 1029 (C-Br). Найдено, %: С 55,84; Н 3,79; N 11,98. $C_{85}H_{55}Br_4N_{16}O_8Zn$. Вычислено, %: С 56,30; Н 3,06; N 12,36.

Константу устойчивости pK_I определяли на убывающей длине волны с использованием зависимости [24]:

$$pK_I = \lg(A_{max} - A_T) / (A_T - A_{min}) - \lg c(CF_3COOH), \quad (1)$$

где A_T – текущее значение оптической плотности после прибавления титранта, A_{max} – максимальное значение оптической плотности, A_{min} – минимальное значение оптической плотности.

Квантовые выходы флуоресценции (Φ_F) определяли сравнительным методом (уравнение (1)):

$$\Phi_x = \Phi_{std} \frac{F_x A_{std} n_x^2}{F_{std} A_x n_{std}^2}, \quad (2)$$

где F и F_{std} – площади под кривыми флуоресценции полученных комплексов и эталона. A_x и A_{std} – коэффициенты поглощения образца и эталона на длине волны возбуждения, а n_x и n_{std} – показатели преломления использованных растворителей для образца и стандарта соответственно. В качестве эталона нами был использован незамещенный фталоцианинат цинка ($ZnPc$) в ТГФ, $\Phi_{std} = 0,23$ [25]. Для определения квантового выхода флуоресценции было проведено не менее трех независимых экспериментов при длине возбуждения 610 нм.

Время жизни определяли методом счета одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC). Время жизни флуоресценции рассчитывали с помощью пакета программ Easy-Tau. В качестве стандарта был использован людекс в воде.

Измерение квантовых выходов генерации синглетного кислорода осуществляли методом разложения ловушки в растворе свежеперегнанного тетрагидрофурана (ТГФ). В качестве ловушки был использован 1,3-дифенилизобензофуран (DPBF, Sigma Aldrich). В качестве стандарта применяли незамещенный фталоцианинат цинка ($ZnPc$) в ТГФ, $\Phi_\Delta = 0,53$ [25]. Раствор свежеприготовленной ловушки смешивали с раствором исследуемого соединения и барботировали кислородом в течение 30 с. Значения оптической плотности для стандарта и исследуемого вещества не превышали 0,1. Облучение осуществляли при помощи ксеноновой лампы (100 Вт, безозоновая дуговая лампа, Newport). Для удаления тепла и света с длиной волны менее 530 нм падающий свет фильтровался

через водный охлаждающий фильтр и стеклянный светофильтр OG530. Кинетику разложения DPBF в зависимости от времени облучения контролировали при 414 нм. Значения Φ_Δ образцов рассчитывали по следующему уравнению:

$$\Phi_\Delta^S = \Phi_\Delta^R \frac{k^S I_{aT}^R}{k^R I_{aT}^S}, \quad (3)$$

где k – тангенс угла наклона графика зависимости $\ln(A_0/A_t)$ от времени облучения t , A_0 и A_t значения оптической плотности в спектрах поглощения DPBF при 414 нм до облучения и после облучения в течение определенного времени t соответственно. I_{aT} – общее количество света, поглощенного образцом или эталоном. Верхние индексы R и S обозначают стандарт и образец, соответственно. I_{aT} рассчитывается как сумма интенсивностей поглощенного света I_a на длинах волн от 530 до 850 нм. I_a при заданной длине волны рассчитывается по закону Бера:

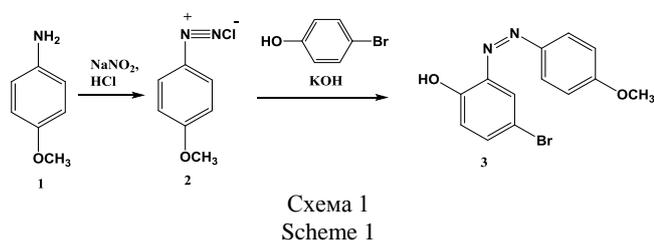
$$I_a = I_0(1 - e^{-2.3A}), \quad (4)$$

где I_0 – коэффициент пропускания фильтра на данной длине волны, а A – оптическая плотность образца или эталона при этой длине волны. Данные, приведенные в статье, представляют собой среднее значение трех независимо проведенных экспериментов. Расчетная ошибка составляла не более 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы синтезировали 4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенол (схема 1). Диазотированием 4-анизида нитритом натрия в солянокислой среде получили соответствующую соль диазония **2**, которую без выделения, использовали в реакции азосочетания с 4-бромфенолом. Азосочетание проводили в щелочной среде при температуре, не превышающей 10 °С. Окончание реакции азосочетания контролировали пробой на вытек с раствором 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты. Отсутствие окрашивания указывало на полноту протекания реакции азосочетания. Выбор в качестве азосоставляющей 4-бромфенола обусловлен тем, что наиболее активны для замещения в молекуле фенола атомы водорода, находящиеся в *орто*- и *пара*-положении относительно гидроксигруппы, в связи с этим в результате реакции образуется смесь продуктов. Наличие в *пара*-положении атома брома препятствует вступлению заместителя в данное положение, что приводит к селективному замещению в *орто*-положение. Кроме того известно, что атом брома проявляет эффект тяжелого атома, что окажет влияние на фотохимические свойства целевых металлокомплексов фталоцианинов. Синтези-

рованный краситель **3** – порошок желто-оранжевого цвета хорошо растворимый в ацетоне, хлороформе, этаноле и растворах щелочей.



Анализируя электронные спектры поглощения синтезированного красителя, следует отметить наличие собственной хромофорной системы, что обуславливает интенсивное поглощение в области 300-400 нм с максимумом при 357-364 нм (рис. 1), который батохромно смещается в ряду: хлороформ \approx толуол < ТГФ < ДМФА.

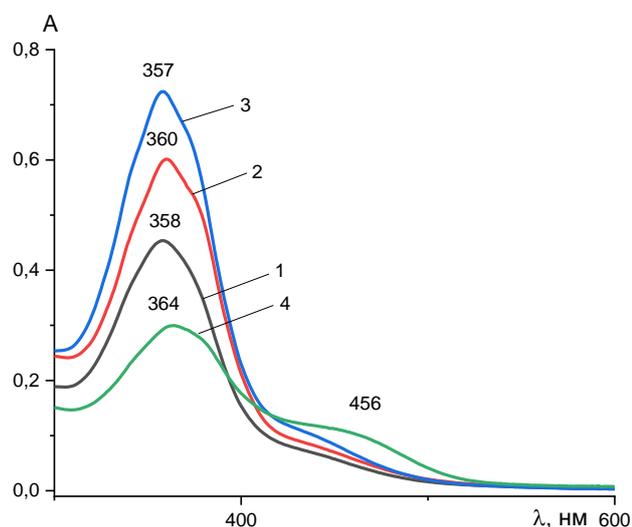
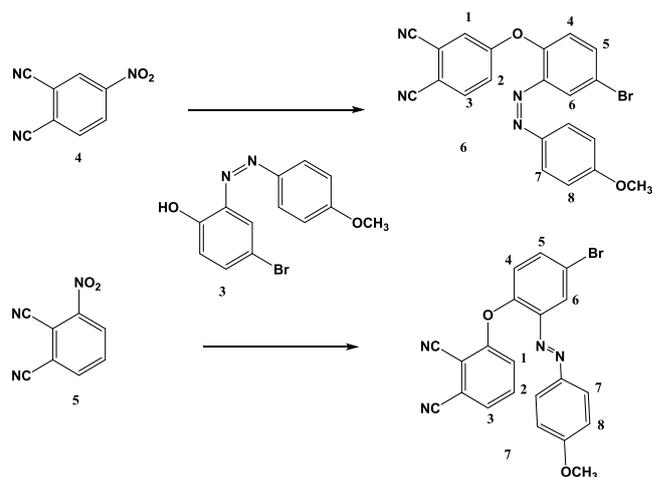


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенола (**3**): 1 – хлороформ, 2 – ТГФ, 3 – толуол, 4 – ДМФА

Fig. 1. Electronic absorption spectra of 4-bromo-2-methoxyphenyldiazenylphenol (**3**): 1 – chloroform, 2 – THF, 3 – toluene, 4 – DMF

На следующем этапе работы 4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенол (**3**) использовали в качестве нуклеофила в реакции с 3- и 4-нитрофтало-нитрилами (**4**, **5**). Реакцию проводили в среде ДМФА при нагревании около 90 °С (схема 2) в течение 12 ч для 4-(4-бром-2-метоксифенилдиазенил)феноксифталонитрила. Следует отметить, что для синтеза 3-(4-бром-2-метоксифенилдиазенил)феноксифталонитрила требовалось в 2 раза больше времени. Очистку полученных нитрилов (**6,7**) проводили методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюируя ацетоном.

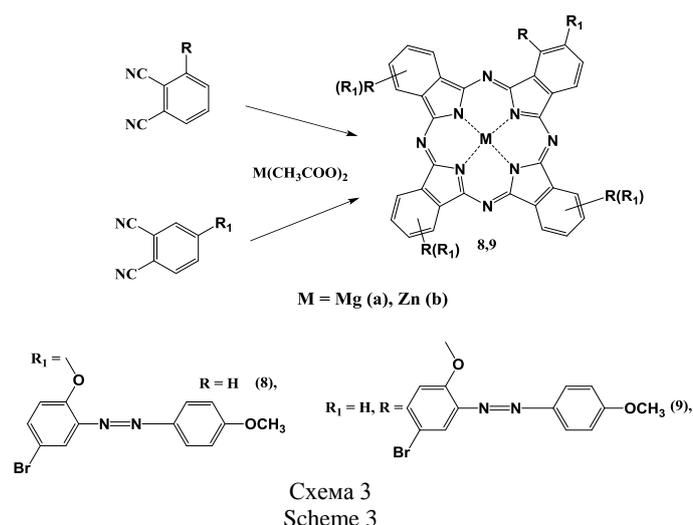


Полученные фталонитрилы (**6**, **7**) – порошки красно-оранжевого цвета, хорошо растворимые в ацетоне, хлороформе, этаноле, но не растворимые в воде и водно-щелочных растворах.

В ИК спектрах замещенных нитрилов (**6**, **7**) зарегистрированы полосы: валентных колебаний $C\equiv N$ группы в области 2235-2233 cm^{-1} , валентных колебаний $N=N$ связи в области 1598-1577 cm^{-1} , валентных колебаний $C-O-C$ группы в области 1247-1245 cm^{-1} , валентных колебаний связи $C-Br$ в области 1028-1021 cm^{-1} .

Наиболее простым способом синтеза металлокомплексов фталоцианина является темплатная конденсация фталонитрилов. Поэтому в работе синтез комплексов Zn , Mg проводили сплавлением замещенных фталонитрилов (**6,7**) с безводным ацетатом соответствующей соли при температуре 180-185 °С (схема 3). После охлаждения реакцию массу измельчали, промывали этиловым спиртом до прозрачного фильтрата, затем высушивали и целевой продукт экстрагировали хлороформом. Очистку осуществляли колоночной хроматографией сначала на силикагеле М60, элюируя хлороформом, а затем на BioBeads, используя в качестве элюента смесь хлороформа с этанолом в соотношении 3:1.

Идентификацию полученных комплексов (**8**, **9**) проводили с привлечением физико-химических методов анализа. Так, в ИК спектрах синтезированных комплексов нет полосы поглощения при 2233-2235 cm^{-1} , отвечающей валентным колебаниям нитрильных групп, что подтверждает отсутствие примеси исходного фталонитрила. Кроме того, обнаружены полосы поглощения, характерные для фталоцианинов, а также полосы азахромофора, отмеченные в исходных фталонитрилах, например, при 2965-2834 cm^{-1} (CH_3), 1577-1598 cm^{-1} ($N=N$), 1245-1247 cm^{-1} ($C-O-C$) и 1021-1028 cm^{-1} ($C-Br$).



Хорошая растворимость полученных комплексов в органических растворителях позволила изучить их спектральные характеристики. Положение полос в электронных спектрах поглощения для синтезированных фталоцианинов (8, 9) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Спектральные характеристики для металлокомплексов (6, 7) в различных органических растворителях

Table 1. Spectral characteristics for metal complexes (6, 7) in various organic solvents

№	M	CHCl ₃	Толуол	ТГФ	ДМФА
		λ, нм (lgε)			
8	Mg	353, 614, 681 (4,43)	358, 614, 680 (4,47)	387, 610, 676 (4,84)	359, 612, 679 (4,86)
	Zn	355, 610, 679 (4,51)	358, 612, 679 (4,55)	355, 608, 676 (4,92)	359, 610, 677 (4,99)
9	Mg	356, 625, 695 (4,09), 740	359, 624, 693 (4,15), 741	358, 621, 690 (4,34)	358, 621, 691 (4,23)
	Zn	356, 626, 695 (4,49)	356, 626, 694 (4,24), 740	358, 622, 690 (4,42)	357, 624, 693 (4,35)

Характер электронных спектров поглощения комплексов цинка и магния (8-9) для всех растворителей типичен. В ЭСП наблюдается два интенсивных поглощения: Q-полоса в области 674-695 нм, характеризующаяся π-π*-электронными переходами во фталоцианиновом макрокольце и полоса в области 350-400 нм, связанная с поглощением азохромофора (табл. 1, рис. 2). Стоит также отметить, что В-полоса, характерная для фталоцианинов, перекрывается с полосой поглощения азохромофора.

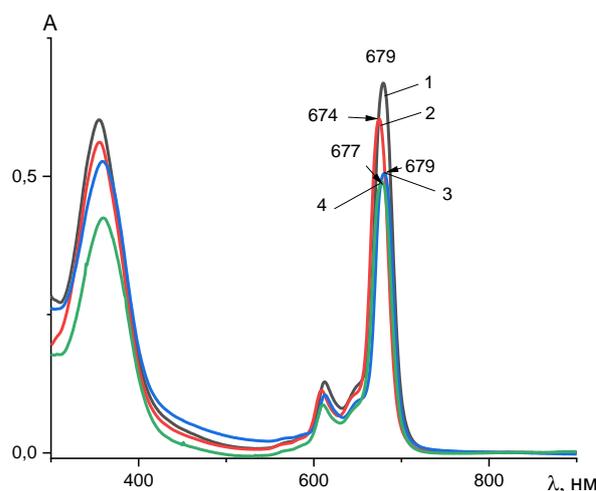


Рис. 2. Электронные спектры поглощения тетра-4-[4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенокси]фталоцианина цинка (8б):

1 – хлороформ, 2 – ТГФ, 3 – толуол, 4 – ДМФА

Fig. 2. Electronic absorption spectra of zinc tetra-4-[4-bromo-2-methoxyphenyldiazenylphenoxy]phthalocyanine (8b): 1 – chloroform, 2 – THF, 3 – toluene, 4 – DMF

Установлено влияние природы растворителя на положение полос поглощения в электронных спектрах. Так, для полученных комплексов (8-9) наблюдается bathochromное смещение Q-полосы в ряду ТГФ < ДМФА < толуол ≈ хлороформ. Также следует отметить, влияние местоположения заместителя. При переходе от периферически замещенных фталоцианинов к непериферическим происходит bathochromное смещение Q-полосы поглощения.

Одной из отличительных спектральных особенностей непериферически замещенных комплексов цинка и магния является наличие поглощения с максимумом ~740 нм смещенного в красную область в хлороформе и толуоле (табл. 1).

В работах [27, 28] для непериферически замещенного комплекса цинка наличие пика при 742 нм объясняют *cis* – *trans* превращениями и образованием J-агрегатов, разрушение которых подтверждали добавлением метанола. Однако, наличие полосы поглощения при 742 нм может быть связано с протонированием макроцикла под действием соляной кислоты, присутствующей в хлороформе, а метанол способен реагировать с хлороводородом, снижая присутствие протонов в растворе, что ведет к депротонированию.

Для установления природы полосы поглощения при 740 нм в раствор фталоцианинатов цинка и магния добавляли поташ (рис. 3). При введении основного реагента происходит уменьшение пика при 740 нм и увеличение оптической плотности основной Q-полосы поглощения, что свидетельствует о депротонировании Pс.

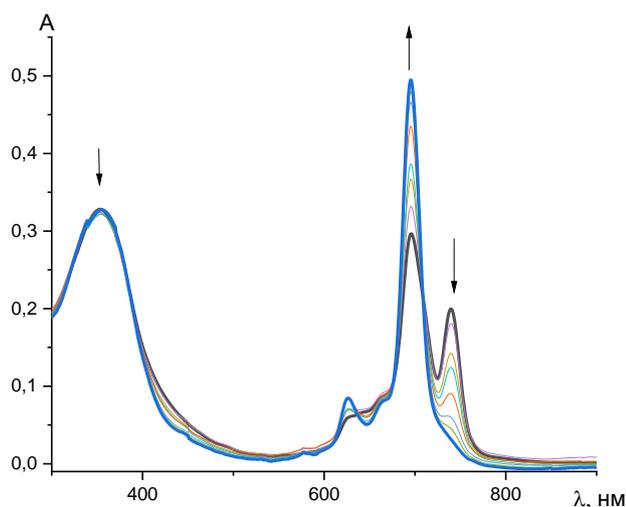


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения тетра-3-[4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенокси]фталоцианина цинка (**9b**) в хлороформе при добавлении поташа
 Fig. 3. Change in the electronic absorption spectra of zinc tetra-3-[4-bromo-2-methoxyphenyldiazenylphenoxy]phthalocyanine (**9b**) in chloroform with the addition of potash

Для определения константы устойчивости было проведено титрование полученных комплексов трифторуксусной кислотой. Процесс протонирования Pc проводили в толуоле путем добавления увеличивающихся концентраций трифторуксусной кислоты к фиксированной концентрации металлокомплекса.

По мере титрования наблюдается возникновение полосы поглощения при 740 нм, что отвечает первой ступени протонирования. При увеличении концентрации трифторуксусной кислоты фиксируется образование монопротонированных и дипротонированных форм $ZnPc$ (рис. 4).

При увеличении концентрации трифторуксусной кислоты в растворах **9a** и **9b** в ЭСП наблюдается уменьшение интенсивности полос при 356-359 нм и при 693-694 нм, а интенсивность поглощения при 741 нм монотонно возрастает (рис. 5-6). Присутствие изобестических точек в спектрах свидетельствует о наличии равновесия двух форм комплексов: нейтральной и протонированной. Поскольку при титровании в спектрах поглощения наблюдается изменения Q-полосы, которая чувствительна к изменению π -системы фталоцианиновой макромолекулы, протонирование протекает путем присоединения протона к одному из мезо-атомов азота макрокольца. Комплекс **9a** ($pK_1 = 3,77$) обладает большей основностью по сравнению с **9b** ($pK_1 = 2,92$). Данная зависимость величины pK_1 коррелирует с возрастанием электроотрицательности металлов при переходе от магния к цинку, как было описано ранее [24].

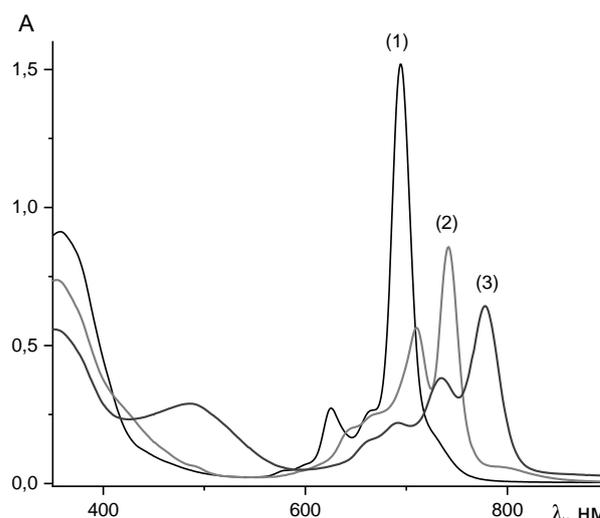


Рис. 4. Изменение электронных спектров поглощения тетра-3-[4-бром-2-метоксифенилдиазенилфенокси]фталоцианина цинка (**9b**) в толуоле при добавлении трифторуксусной кислоты: 1- до добавления кислоты, 2 – монопротонированная форма, 3- дипротонированная форма
 Fig. 4. Change in the electronic absorption spectra of zinc tetra-3-[4-bromo-2-methoxyphenyldiazenylphenoxy]phthalocyanine (**9b**) in toluene with the addition of trifluoroacetic acid: 1- before adding the acid, 2 – monoprotonated form, 3- diprotonated form

Fig. 4. Change in the electronic absorption spectra of zinc tetra-3-[4-bromo-2-methoxyphenyldiazenylphenoxy]phthalocyanine (**9b**) in toluene with the addition of trifluoroacetic acid: 1- before adding the acid, 2 – monoprotonated form, 3- diprotonated form

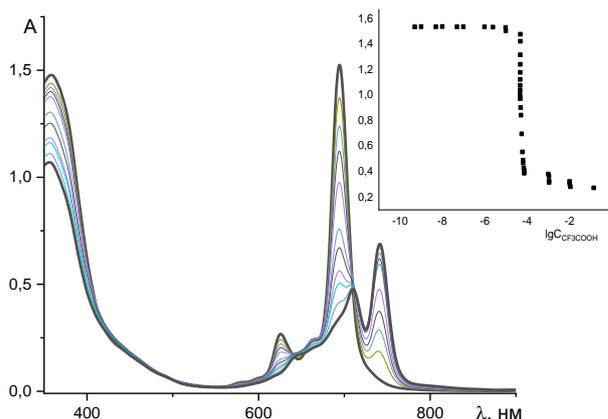


Рис. 5. Изменения электронных спектров поглощения при титровании раствора **9a** ($c_{Pc} = 5,97 \cdot 10^{-5}$ М) в толуоле трифторуксусной кислотой на первой стадии протонирования при $c_{CF_3COOH} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ М. Вставка: общий вид кривой титрования раствора **9a** в толуоле трифторуксусной кислотой до $c_{CF_3COOH} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ М при 694 нм
 Fig. 5. Changes in the electronic absorption spectra during titration of a solution of **9a** ($c_{Pc} = 5,97 \cdot 10^{-5}$ M) in toluene with trifluoroacetic acid at the first stage of protonation at $c_{CF_3COOH} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ M. Insert: general view of the titration curve of a solution of **9a** in toluene with trifluoroacetic acid to $c_{CF_3COOH} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ M at 694 nm

Fig. 5. Changes in the electronic absorption spectra during titration of a solution of **9a** ($c_{Pc} = 5,97 \cdot 10^{-5}$ M) in toluene with trifluoroacetic acid at the first stage of protonation at $c_{CF_3COOH} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ M. Insert: general view of the titration curve of a solution of **9a** in toluene with trifluoroacetic acid to $c_{CF_3COOH} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ M at 694 nm

На фотофизико-химические свойства фталоцианинов в значительной степени влияет природа центральных ионов металлов. Введение Mg^{2+} , Zn^{2+} в координационный центр Pc приводит к увеличению таких параметров как время жизни, так и

выхода триплетов [29], что важно для создания эффективных сенсibilizаторов. В связи с этим нами были исследованы фотофизические и фотохимические параметры для синтезированных комплексов.

Квантовый выход флуоресценции (Φ_F) измеряли в ТГФ относительным методом с использованием незамещенного ZnPc в качестве эталона [25].

На рис. 7 представлены спектры возбуждения флуоресценции в ТГФ для комплексов **9a** и **9b**. Спектр флуоресценции (рис. 7) является зеркальным отражением спектра поглощения, что согласуется с типичными спектрами возбуждения металлокомплексов фталоцианинов.

При смене металла-комплеcообразователя с Zn на Mg происходит увеличение квантового выхода и времени жизни флуоресценции, что связано с эффектом тяжелого атома цинка. Стоит отметить, что местоположение заместителя (α или β) также влияет на флуоресценцию, так при переходе от периферически замещенных комплексов к непериферически замещенным происходит снижение квантового выхода и времени жизни флуоресценции (табл. 2).

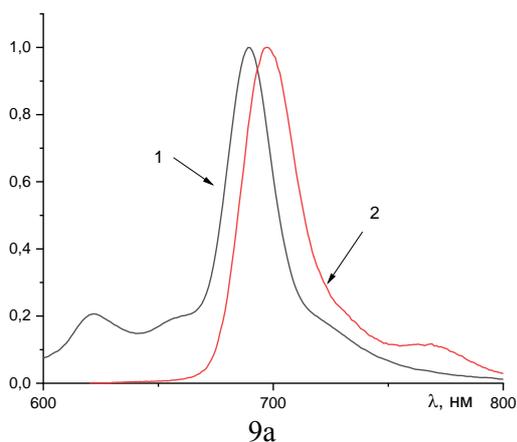


Рис. 7. Нормированные спектры поглощения (1) и возбуждения (2) комплексов **9a** и **9b** в ТГФ
Fig. 7. Normalized absorption (1) and excitation spectra (2) of complexes **9a** and **9b** in THF

Таблица 2

Фотофизические параметры и значения квантового выхода образования синглетного кислорода и люминесценции металлокомплексов (8, 9) в ТГФ
Table 2. Photophysical parameters and quantum yield values for the formation of singlet oxygen and luminescence of metal complexes (8, 9) in THF

Соединение	$\lambda_{эм}$, нм	Φ_F	Φ_Δ	τ_f	Стоксов сдвиг, нм
8a (Mg)	686	0,22	0,34	$5,3210 \pm 0,0015$	10
8b (Zn)	688	0,08	0,42	$3,0270 \pm 0,0021$	10
9a (Mg)	698	0,14	0,40	$5,1115 \pm 0,0045$	9
9b (Zn)	700	0,07	0,45	$2,7604 \pm 0,0032$	10
ZnPc [25, 26]	672	0,23	0,53	-	5

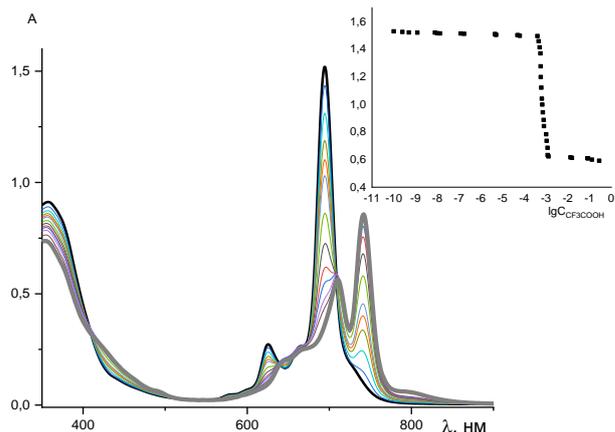


Рис. 6. Изменения электронных спектров поглощения при титровании раствора **9b** ($c_{Pc} = 7,5 \cdot 10^{-5}$ М) в толуоле трифторуксусной кислотой на первой стадии протонирования при $c_{CF_3COOH} = 3,39 \cdot 10^{-5}$ М. Вставка: общий вид кривой титрования раствора **9b** в толуоле трифторуксусной кислотой до $c_{CF_3COOH} = 1,08 \cdot 10^{-4}$ М при 694 нм

Fig. 6. Changes in the electronic absorption spectra during titration of a solution of **9b** ($c_{Pc} = 7.5 \cdot 10^{-5}$ M) in toluene with trifluoroacetic acid at the first stage of protonation at $c_{CF_3COOH} = 3.39 \cdot 10^{-5}$ M. Insert: general view of the titration curve of a solution of **9b** in toluene with trifluoroacetic acid to $c_{CF_3COOH} = 1.08 \cdot 10^{-4}$ M at 694 nm

Затухания флуоресценции для комплексов (**8**, **9**) можно описать моноэкспоненциальной функцией (рис. 8), что говорит о том, что затухание флуоресценции происходит без изменения конфигурации молекулы и без образования других продуктов реакции.

Измерения генерации синглетного кислорода проводили с помощью относительного метода по реакции разложения 1,3-дифенилизобензофурана (DPBF). На рис. 9 показано уменьшение поглощения DPBF в насыщенном кислороде ТГФ, содержащем металлокомплексы (**8**, **9**) в качестве фотосенсibilizаторов синглетного кислорода. В

присутствии кислорода и облучения светом в диапазоне длин волн 530-850 нм оптическая плотность в максимуме поглощения DPBF при 414 нм падает, в то время как поглощение комплексов фталоцианинов мало изменяется. На рис. 9 показан линейный график зависимости поглощения DPBF от времени для комплекса (8a). Значения квантовых выходов образования синглетного кислорода (Φ_{Δ}) для каждого комплекса представлены в табл. 2.

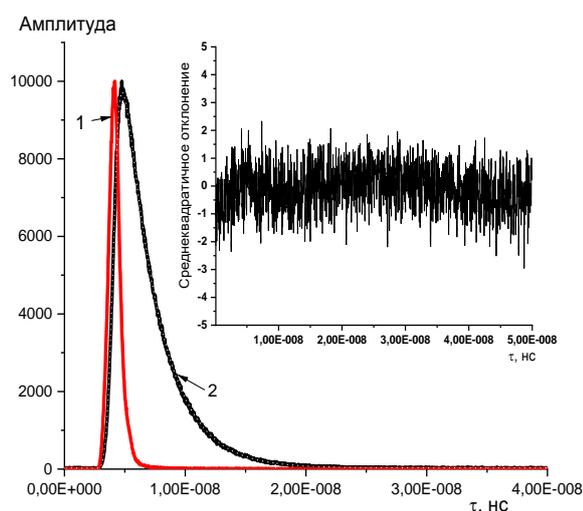


Рис. 8. Типичная кривая затухания флуоресценции в ТГФ для: 1 - эталона, 2 - комплекса (9b). Вставка: среднее квадратичное отклонение результатов обработки данных флуоресцентного тушения при описании их моноэкспоненциальной функцией
Fig. 8. Typical fluorescence decay curve in THF for: 1 - standard, 2 - complex (9b). Inset: standard deviation of the results of fluorescence quenching data processing when described by a monoexponential function

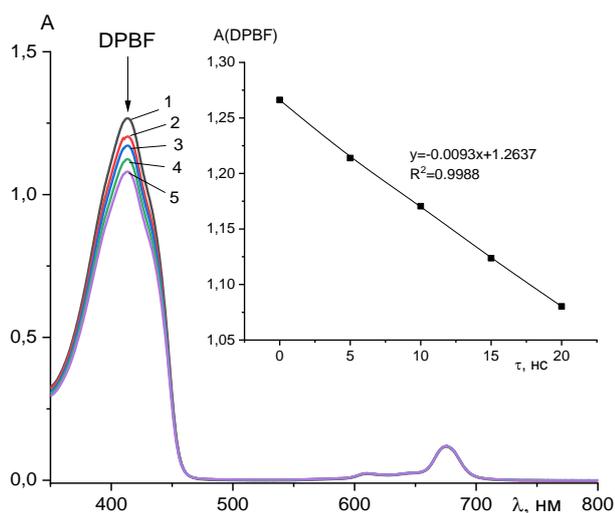


Рис. 9. Типичный спектр для определения квантового выхода синглетного кислорода комплекса (8a) в ТГФ: 1 – 0 с, 2 – 5 с, 3 – 10 с, 4 – 15 с, 5 – 20 с. Вставка: линейный график зависимости поглощения DPBF от времени

Fig. 9. Typical spectrum for determining the quantum yield of singlet oxygen of complex (8a) in THF: 1 – 0 s, 2 – 5 s, 3 – 10 s, 4 – 15 s, 5 – 20 s. Inset: line plot of DPBF absorption versus time

Природа ионов металлов оказывает существенное влияние на выход генерации синглетного кислорода. Наиболее эффективными фотосенсибилизаторами являются комплексы с цинком (8b, 9b). Местоположение заместителя также оказывает влияние на генерацию синглетного кислорода, так при переходе от периферически замещенных металлокомплексов к непериферически замещенным происходит увеличение квантового выхода образования синглетного кислорода.

ВЫВОДЫ

В данном исследовании синтезированы новые замещенные фталонитрилы, содержащие 4-бром-2-((4-метоксифенил)диазенил)феноксильные заместители, а также фталоцианиновые комплексы цинка и магния на их основе. Изучены спектральные свойства полученных металлокомплексов (Zn, Mg). Непериферически замещенные фталоцианины реагируют на изменение pH раствора. Показано, что комплекс магния обладает большей основностью по сравнению комплексом цинка, что коррелирует с возрастанием электроотрицательности металлов при переходе от магния к цинку. Также изучены люминесцентные свойства и определены квантовые выходы образования синглетного кислорода для синтезированных комплексов в ТГФ. Показано, что при переходе от непериферически замещенных Рс к периферически замещенным снижаются значения квантовых выходов образования синглетного кислорода, но возрастают квантовые выходы и время жизни люминесценции. Определено, что введение в качестве металла-комплексобразователя атома цинка приводит к повышению квантового выхода генерации синглетного кислорода, а атома магния – к увеличению квантового выхода и времени жизни люминесценции.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00831). Исследование проведено с использованием ресурсов ЦКП ИГХТУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (project 22-23-00831). The study was conducted using the resources of the Center for Shared Use at ISUCT.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Yabaş E., Biçer E., Altındal A.** Novel reduced graphene oxide/zinc phthalocyanine and reduced graphene oxide/cobalt phthalocyanine hybrids as high sensitivity room temperature volatile organic compound gas sensors. *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1271. P. 134076. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.134076.
2. **Botnar A., Tikhomirova T., Nalimova K., Erzunov D., Razumov M., Vashurin A.** Novel d-and f-metal phthalocyaninates based on 4-(2, 4, 5-trichlorophenoxy) phthalonitrile. Synthesis, spectroscopic and fluorescent properties. *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1205. P. 127626. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127626.
3. **Orman E.B., Yazar Z., Pişkin M., Odabaş Z., Özkaya A.R.** Novel 2, 6-dimethoxyphenoxy alpha substituted phthalocyaninato metal complexes: Electrochemistry, In situ spectroelectrochemistry and oxygen electrocatalysis. *Synth. Met.* 2022. V. 290. P. 117139. DOI: 10.1016/j.synthmet.2022.117139.
4. **Rozhkova X., Aimukhanov A., Zeinidenov A., Paygin V., Valiev D., Bisquert J., Guerrero A., Alexeev A., Piyassov B.** Nanocomposition of PEDOT: PSS with metal phthalocyanines as promising hole transport layers for organic photovoltaics. *Synth. Met.* 2023. V. 295. P. 117347. DOI: 10.1016/j.synthmet.2023.117347.
5. **Izumi Y., Ohara M., Fujii K., Yokoya A., Ogawa M.** X-ray irradiation-induced ligand cleavage of a phthalocyanine derivative, tin (IV) phthalocyanine dichloride: A potential for X-ray activation of caged compounds. *Chem. Phys. Lett.* 2023. V. 822. P. 140508. DOI: 10.1016/j.cplett.2023.140508.
6. **Yıldız B., Ahmetali E., Arslan B. S., Menges N., Nebioğlu M., Şişman İ., Şener M.K.** Effect of direct linkage of pyrazole carboxylic acid acceptor/anchoring group on the photovoltaic performance for phthalocyanine-sensitized solar cells. *Dyes Pigm.* 2022. V. 206. P. 110644. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110644.
7. **Botnar A.A., Bychkova A.N., Domareva N.P., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S.** Directed synthesis and study of their spectroscopic behavior in solution of rare-earth phthalocyaninates substituted by benzyloxy-and methylphenylethylphenoxy-groups. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2022. V. 102. P. 303-311. DOI: 10.1007/s10847-021-01120-3.
8. **Kobayashi N.** Спектроскопически и/или структурно интригующие фталоцианины и родственные соединения. Часть 1. Мономерные системы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 4. С. 4-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5913_1.
Kobayashi N. Spectroscopically and/or structurally intriguing phthalocyanines and related compounds. Part 1. Monomeric systems. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 4. P. 4-46. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5913_1.
9. **Знойко С.А., Майзлиш В.Е., Коифман О.И.** Бифункционально-замещенные фталоцианины. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 6-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859.
Znoyko S.A., Maizlish V.E., Koifman O.I. Bifunctionally substituted phthalocyanines. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 1. P. 6-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6859.
10. **Wang J., Dong W., Chen Q., Si Z., Cui X., Liu D., Duan Q.** Syntheses and nonlinear optical behavior of four-arm star-shaped phthalocyanine indium polymers containing azobenzene. *Dyes Pigm.* 2021. V. 194. P. 109632. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109632.
11. **Aralekallu S., Mohammed I., Manjunatha N., Palanna M., Sannegowda L.K.** Synthesis of novel azo group substituted polymeric phthalocyanine for amperometric sensing of nitrite. *Sens. Actuator B: Chem.* 2019. V. 282. P. 417-425. DOI: 10.1016/j.snb.2018.11.093.
12. **Kantar C., Mavi V., Baltaş N., İslamoğlu F., Şaşmaz S.** Novel zinc (II) phthalocyanines bearing azo-containing schiff base: Determination of pKa values, absorption, emission, enzyme inhibition and photochemical properties. *J. Mol. Struct.* 2016. V. 1122. P. 88-99. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.05.055.
13. **Вашурин А.С., Бобров А.В., Ботнар А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Тарасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В.** Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 76-97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j.
Vashurin A.S., Boborov A.V., Botnar A.A., Bychkova A.N., Gornukhina O.V., Grechin O.V., Erzunov D.A., Kovanova M.A., Ksenofontova K.V., Kuznetsov V.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Litova N.A., Marfin Y.S., Pukhovskaya S.G., Tarasyuk I.A., Tikhomirova T.V., Rumyantsev E.V., Usoltsev S.D., Filippov D.V. Chemistry of liquid-phase systems and functional materials based on coordination compounds of linear and cyclic polypyrroles. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 76-97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j.
14. **Mgidlana S., Nyokong T.** Photocatalytic desulfurization of dibenzothiophene using asymmetrical zinc (II) phthalocyanines conjugated to silver-magnetic nanoparticles. *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 514. P. 119970. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119970.
15. **Bychkova A.N., Tikhomirova T.V., Domareva N.P., Botnar A.A., Vashurin A.S.** Synthesis and Properties of Gadolinium and Erbium Phthalocyanines with an Azochromophore at the Macrocyclic Periphery. *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. N 10. P. 2016-2022. DOI: 10.1134/S1070363222100152.
16. **Thimiopoulos A., Simandiras E.D., Psaroudakis N.** Asymmetric phthalocyanines (A3B type) containing aminophenoxy and hydroxyphenyl-diazenyl-phenoxy substituents. *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 498. P. 119105. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119105.
17. **Merino E.** Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials. *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. N 7. P. 3835-3853. DOI: 10.1039/C0CS00183J.
18. **Favre-Besse F.C., Poirel O., Bersot T., Kim-Grellier E., Daumas S., El Mestikawy S., Acher F., Pietrancosta N.** Design, synthesis and biological evaluation of small-azo-dyes as potent vesicular glutamate transporters inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* 2014. V. 78. P. 236-247. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.03.056.

19. **Said B., Souad M.R., Ahmed E.H.** A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorg. Chem. Commun.* 2020. V. 115. P. 107891. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
20. **Şahin S., Pişkin M., Altun S., Durmuş M., Odabaş Z.** First investigation on the photophysical and photochemical properties of azo-bridged phthalocyanine photosensitizers. *J. Lumin.* 2016. V. 180. P. 219-223. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.08.039.
21. **Tahir T., Tabassum R., Javed Q., Ali A., Ashfaq M., Shahzad M.I.** Synthesis, kinetics, structure-activity relationship and in silico ADME studies of new diazenyl azo-phenol derivatives against urease, SARS-CoV-2 main protease (Mpro) and ribosomal protein S1 (RpsA) of *Mycobacterium tuberculosis*. *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1254. P. 132336. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.132336.
22. **Mishra V.R., Ghanavatkar C.W., Mali S.N., Qureshi S.I., Chaudhari H.K., Sekar N.** Design, synthesis, antimicrobial activity and computational studies of novel azo linked substituted benzimidazole, benzoxazole and benzothiazole derivatives. *Comput. Biol. Chem.* 2019. V. 78. P. 330-337. DOI: 10.1016/j.compbiolchem.2019.01.003.
23. **Ağırtaş M.S., Çelebi M., Gümüş S., Özdemir S., Okumuş V.** New water soluble phenoxy phenyl diazenyl benzoic acid substituted phthalocyanine derivatives: Synthesis, antioxidant activities, atypical aggregation behavior and electronic properties. *Dyes Pigm.* 2013. V. 99. N 2. P. 423-431. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.05.019.
24. **Тараймович Е.С., Стужин П.А., Коифман О.И.** Кислотно-основные свойства комплексов тианафтенаннелированных порфиразина и тетра (пиразино) порфиразина с металлами подгруппы алюминия. *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 2. С. 337-342.
- Taraimovich E.S., Stuzhin P.A., Koifman O.I.** Acid-base properties of thianaphthene-annulated porphyrazine and tetra (pyrazino) porphyrazine complexes with aluminum group metals. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. P. 392-397. DOI: 10.1134/S1070363213020266.
25. **Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T.** Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives. *J. Mol. Struct.* 2003. V. 650. N 1-3. P. 131-140. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00155-8.
26. **Van Leeuwen M., Beeby A., Fernandes I., Ashworth S.H.** The photochemistry and photophysics of a series of alpha octa (alkyl-substituted) silicon, zinc and palladium phthalocyanines. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013. V. 13. P. 62-69. DOI: 10.1039/c3pp50219h.
27. **Li Z., Xu S., Chen Z., Zhang F.** Photophysical and nonlinear optical properties of an azobenzene substituted zinc phthalocyanine. *Optik.* 2014. V. 125. N 15. P. 3833-3836. DOI: 10.1016/j.ijleo.2014.01.176.
28. **Chen Z., Zhong C., Zhang Z., Li Z., Niu L., Bin Y., Zhang F.** Photoresponsive J-Aggregation Behavior of a Novel Azobenzene-Phthalocyanine Dyad and Its Third-Order Optical Nonlinearity. *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. N 25. P. 7387-7394. DOI: 10.1021/jp710461p.
29. **Gorduk S.** Investigation of photophysicochemical properties of non-peripherally tetra-substituted metal-free, Mg(II), Zn(II) and In(III)Cl phthalocyanines. *Polyhedron.* 2020. V. 189. P. 114727-114736; DOI: 10.1016/j.poly.2020.114727.

Поступила в редакцию 09.06.2023

Принята к опубликованию 25.01.2024

Received 09.06.2023

Accepted 25.01.2024