

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРА-3(4)-МЕТИЛФЕНИЛДИАЗЕНИЛФЕНОКСИ- ФТАЛОЦИАНИНОВ МАГНИЯ, ЦИНКА И ЭРБИЯ

© 2023 г. А. Н. Бычкова<sup>1</sup>, Т. В. Тихомирова<sup>1,\*</sup>, К. Ю. Казарян<sup>1</sup>,  
Е. А. Мыкина<sup>1</sup>, А. С. Вашурин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия  
\*e-mail: tararjkina@mail.ru

Поступило в редакцию 11 июля 2023 г.  
После доработки 9 августа 2023 г.  
Принято к печати 14 августа 2023 г.

Предложен синтез периферически и непериферически замещенных комплексов фталоцианинов Zn(II), Mg(II), Er(III) на основе 3(4)-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрила. Показано влияние металла-комплексообразователя и местоположения заместителя на спектральные свойства полученных соединений. Для непериферически замещенных металлофталоцианинов изучены кислотно-основные свойства. Определен квантовый выход и время жизни флуоресценции для синтезированных металлокомплексов.

**Ключевые слова:** металлофталоцианин, азокромофор, люминесценция, электронные спектры поглощения, протонирование

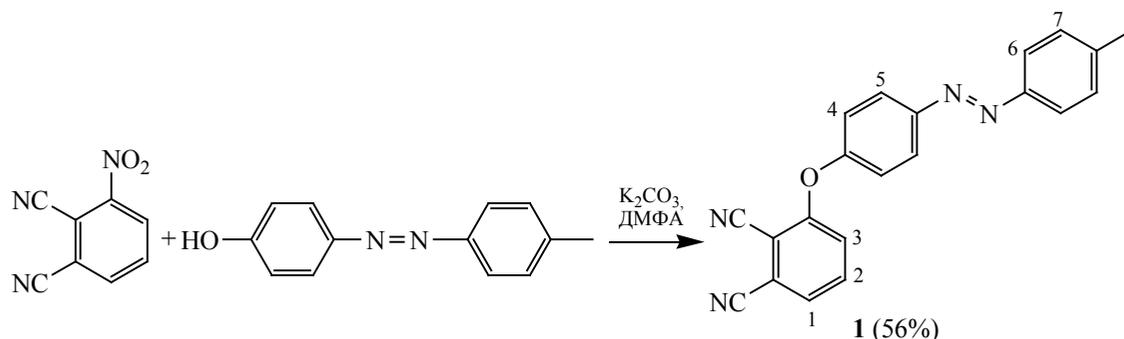
**DOI:** 10.31857/S0044460X23090081, **EDN:** WYEZZA

Нестандартные физико-химические свойства металлофталоцианинов (МРС), имеющих в своем составе азокромофорные фрагменты, позволяют использовать их в различных технологических приложениях, таких как сенсibilизированные красители в солнечных элементах [1], препараты для фотодинамической терапии [2–5], каталитические системы [6], а комплексы с *f*-металлами – как сенсоры хемирезисторного типа [7–9]. Химическая модификация фталоцианинового макроцикла путем введения азокромофора и вариации атомов центральных металлов позволяет проводить тонкую настройку физико-химических характеристик данных соединений. Использование в качестве металла-комплексообразователя *s*-, *d*- и *f*-элементов способствует улучшению фотофизических и фотохимических свойств, которые определяют потенциальное применение макроциклов [10–14].

В литературе имеются сведения о синтезе и свойствах в основном периферически замещенных комплексов, например, содержащих

азокромофоры с гидроксильными группами [3], чувствительных к изменению pH среды, с карбоксильными [15] или сульфогруппами [16], которые придают растворимость в воде. В единичных работах приведены сведения о синтезе периферически и непериферически замещенных комплексах. Так, в работе [17] показан синтез и проведены исследования фотохимических свойств октилоксифенилдиазенилфеноксифталоцианина цинка. Авторы предполагают у непериферически замещенного комплекса склонность к образованию J-агрегатов в хлороформе, что не характерно для периферически замещенного фталоцианина. Таким образом, изучение влияния местоположения (периферическое или непериферическое) азокромофора-заместителя на выход целевого продукта и физико-химические свойства металлокомплексов фталоцианинов является актуальной задачей, раскрывающей взаимосвязь между структурой соединения и его свойствами.

Схема 1.



В этой связи нами синтезированы металлокомплексы магния, цинка и эрбия с периферически и непериферически замещенными фталоцианинами, содержащими метилфенилдиазенилфеноксигруппы и проведено исследование их фотофизических свойств.

Известно, что одним из наиболее эффективных способов получения комплексов фталоцианинов является темплатная конденсация фталонитрилов с соответствующими солями металлов [18, 19], которую можно осуществлять либо при сплавлении реагирующих веществ без использования растворителя, либо кипячением в высококипящих растворителях. В связи с вышесказанным на первом этапе работы был синтезирован 3-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил **1** путем нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3-нитрофталонитриле на 4-метилфенилдиазенилфенол в ДМФА (схема 1). 4-(4-Метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил **2** получен по ранее описанной методике [20].

Синтезированные фталонитрилы **1**, **2** представляют собой порошки желто-оранжевого цвета, хорошо растворимый в органических растворителях (ДМФА, этанол, хлороформ, ацетон). В ИК спектрах нитрилов **1**, **2** зарегистрирована полоса валентных колебаний нитрильной группы при  $2232\text{ см}^{-1}$ , отмечена полоса поглощения в области  $1575\text{--}1573\text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связи  $\text{N}=\text{N}$ , и полоса при  $1230\text{--}1229\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям группы  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Валентные колебания  $\text{CH}_3$ -группы отмечены при  $2917$ ,  $2854\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания регистрируются при  $1470\text{ см}^{-1}$ .

На следующем этапе работы был осуществлен синтез металлокомплексов сплавлением соответствующего нитрила **1** или **2** с безводным ацетатом соли (магния или цинка) при температуре  $190\text{--}195^\circ\text{C}$  (схема 2). После охлаждения реакционную массу промывали этиловым спиртом до прозрачного фильтрата, затем сушили и целевой продукт экстрагировали хлороформом. Очистку осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле М60 толуолом.

Синтез металлокомплекса с эрбием проводили темплатной конденсацией 3-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрила **1** с безводным ацетатом эрбия в кипящем изоамиловом спирте в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) (схема 3). Контроль за образованием комплексов проводили методом электронной спектроскопии поглощения. Полученную реакционную массу выливали в смесь этанола с водой, образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали смесью этанол–вода до бесцветного фильтрата. Дальнейшее разделение продуктов проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле М60. Элюируя хлороформом, выделяли двухпалубный комплекс и лиганд, а при замене хлороформа на смесь хлороформа с этанолом в соотношении 9:1 – монокомплекс. Основным продуктом реакции был монолигандный комплекс, двухпалубный комплекс и фталоцианиновый лиганд были получены в следовых количествах. Проведение аналогичного синтеза с ацетатом гадолиния показало, что в данных условиях образуется только фталоцианиновый лиганд и даже увеличение времени выдержки не приводит к получению металлокомплексов. Из ли-

Схема 2.

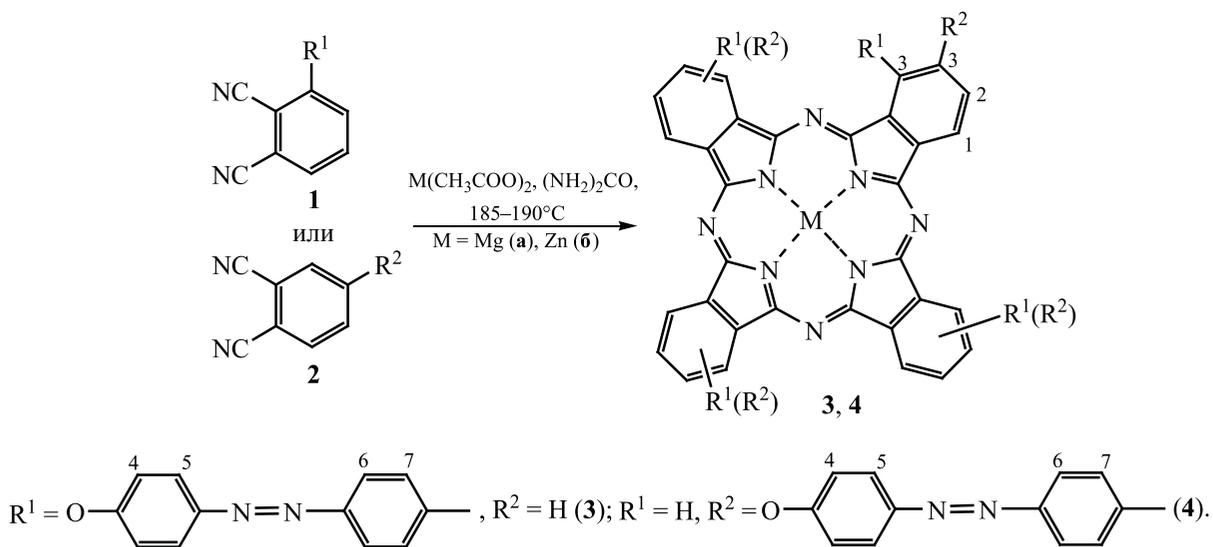


Схема 3.

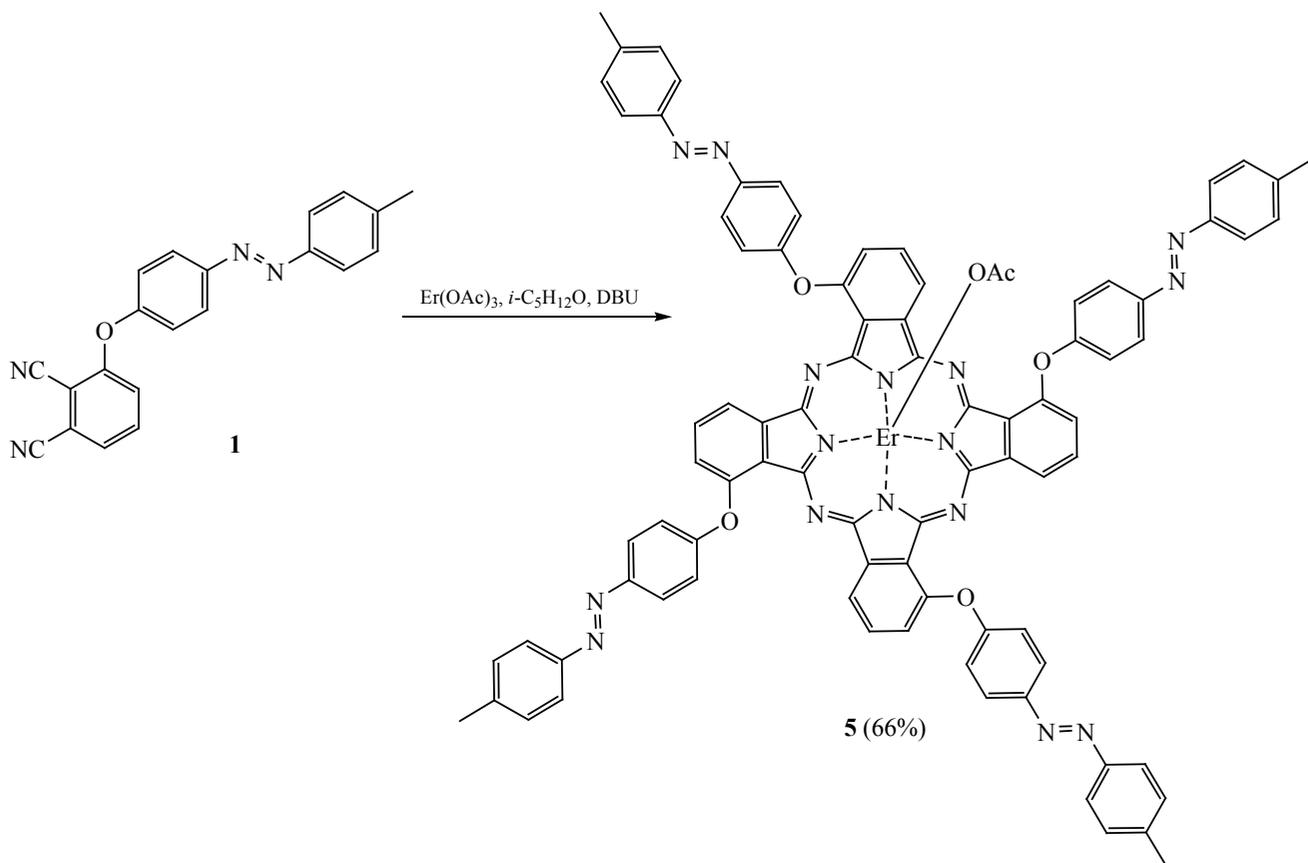


Таблица 1. Спектральные характеристики макроциклов 2–5 в различных растворителях

№	$\lambda_{\max}$ , нм (lgε)			
	хлороформ	ТГФ	толуол	ДМФА
<b>3а</b> (Mg)	346 (4.79), 630, 697 (4.84)	348 (4.69), 624, 692 (4.81)	348 (4.85), 627, 696 (5.01)	350 (4.83), 625, 693 (4.98)
<b>3б</b> (Zn)	346 (4.87), 628, 696 (4.96)	348 (4.76), 623, 691 (5.05)	348 (4.91), 627, 696 (4.99)	349 (4.95), 624, 692 (5.06)
<b>4а</b> (Mg)	348 (4.76), 618, 684 (4.82)	349 (4.69), 612, 678 (4.74)	349 (4.81), 618, 684 (4.87)	351 (4.76), 615, 680 (4.81)
<b>4б</b> (Zn)	352 (4.71), 615, 682 (4.79)	352 (4.83), 611, 677 (4.91)	352 (4.83), 615, 682 (4.89)	356 (4.85), 613, 679 (4.97)
<b>5</b> (Er)	343 (4.73), 627, 694 (4.78)	348 (4.78), 621, 688 (4.86)	346 (4.81), 627, 692 (4.84)	350 (4.76), 621, 688 (4.83)

температуры [21] и ранее проводимых нами работ [11, 22] известно, что с увеличением ионного радиуса редкоземельного металла увеличивается содержание двухпалубного комплекса в смеси продуктов, однако, в данном случае не происходило образование комплекса, что возможно связано со стерическими сложностями из-за нахождения заместителя в  $\alpha$ -положении к макрокольцу. Важно отметить, что в предыдущей нашей работе [19] описан синтез металлокомплексов эрбия и гадолиния, используя 4-(4-метилфенилдиазенилфенокси)-фталонитрил, и получены смеси монолигандных и двухпалубных комплексов. Таким образом, получение металлокомплексов периферически замещенных комплексов происходит сложнее.

Полученные комплексы 3–5 растворимы в хлороформе, толуоле, ТГФ и ДМФА. Идентификацию состава и структуры синтезированных фталоцианинов осуществляли методами электронной, ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом. В ИК спектрах комплексов 3–5 отмечено вырождение полосы поглощения при  $2232\text{ см}^{-1}$ , отвечающий валентным колебаниям нитрильных групп, что свидетельствует об отсутствии в них примесей исходного фталонитрила. Кроме того, обнаружены полосы поглощения, характерные для фталоцианинов [23, 24], а также полосы азохромфора, отмеченные в исходных фталонитрилах, например,  $2924\text{--}2915$ ,  $2852\text{--}2849$  ( $\text{CH}_2$ ),  $1593\text{--}1575$  ( $\text{N}=\text{N}$ ),  $1242\text{--}1232\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ).

Электронные спектры поглощения комплексов 3–5 в органических растворителях характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области  $677\text{--}697\text{ нм}$  ( $\pi\text{--}\pi^*$ -электронные переходы во фталоцианиновом макрокольце) и в области  $343\text{--}356\text{ нм}$  (электронные переходы в азохромфоре). Полосы поглощения синтезированных комплексов приведены в табл. 1. Анализируя электронные спектры поглощения, отмечено, что синтезированные металлокомплексы 3–5 во всех изученных растворителях находятся преимущественно в виде мономера, о чем свидетельствует наличие узкой Q-полосы. Показано влияние природы растворителя на положение полос поглощения в электронных спектрах. Так, для полученных монокомплексов 3–5 отмечается bathochromное смещение основной Q-полосы поглощения в ряду растворителей ТГФ < ДМФА < толуол  $\approx$  хлороформ (табл. 1). Также следует отметить, что на положение Q-полосы оказывает влияние местоположения азохромфорного заместителя. При переходе от периферически замещенных фталоцианинов (4) к периферическим (3) происходит bathochromное смещение основной Q-полосы поглощения (табл. 1). В зависимости от природы металла-комплексобразователя положение основной полосы поглощения металлокомплексов bathochromно смещается в ряду Er–Zn–Mg (табл. 1).

Отмечено, что для периферически замещенных комплексов фталоцианинов 3а, 3б и 5 в хло-

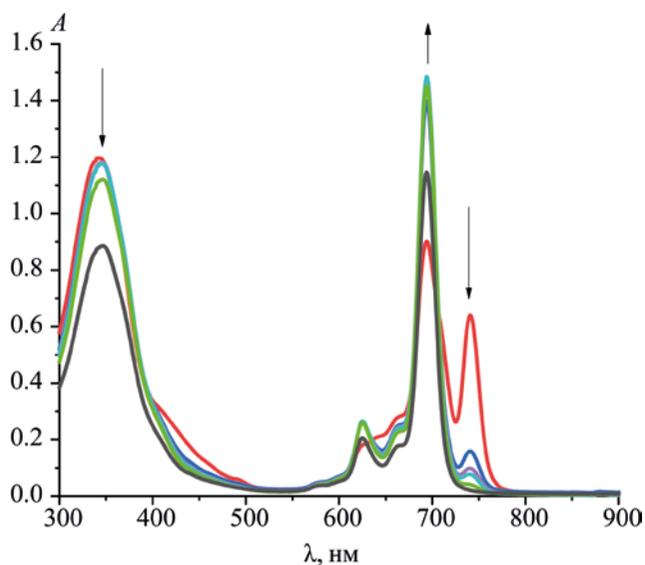


Рис. 1. Изменения электронных спектров поглощения тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианина цинка **3б** в толуоле при добавления  $K_2CO_3$ .

роформе и толуоле появляется новая полоса поглощения bathochромно смещенная относительно Q-полосы, а интенсивность полосы поглощения азохромофора становится выше интенсивности основной полосы поглощения (рис. 1). В литературе природа bathochромно смещенной поло-

сы интерпретируется по-разному. Так в работах [23, 25] появление полосы при 740 нм для растворов непериферически замещенных фталоцианинов цинка в хлороформе связывают с появлением светочувствительных J-агрегатов. В работах [26–28] появление данной полосы поглощения связывают с протонированием. Известно, что фталоцианины демонстрируют высокую чувствительность к протонированию, которая усиливается под влиянием заместителей в  $\alpha$ -положении.

Для определения природы данной полосы поглощения было проведено спектрофотометрическое титрование трифторуксусной кислотой растворов комплексов **3а**, **3б** и **5** в толуоле, так как в нем исключаются процессы координации растворителя, протонирования макроциклов, увеличения основности среды. В приготовленные растворы комплексов в толуоле предварительно вносили избыток карбоната калия для нейтрализации возможно присутствующих протонов, оставшихся после экстракции хлороформом. Затем карбонат калия отфильтровывали. При анализе ЭСП отмечено, что полоса при 740 нм не регистрируется, а интенсивность полосы при 348 нм ниже относительно Q-полосы (рис. 1). Изменения соотношения интенсивностей полос поглощения при 699 и 348 нм, вероятно, связаны с перераспределением

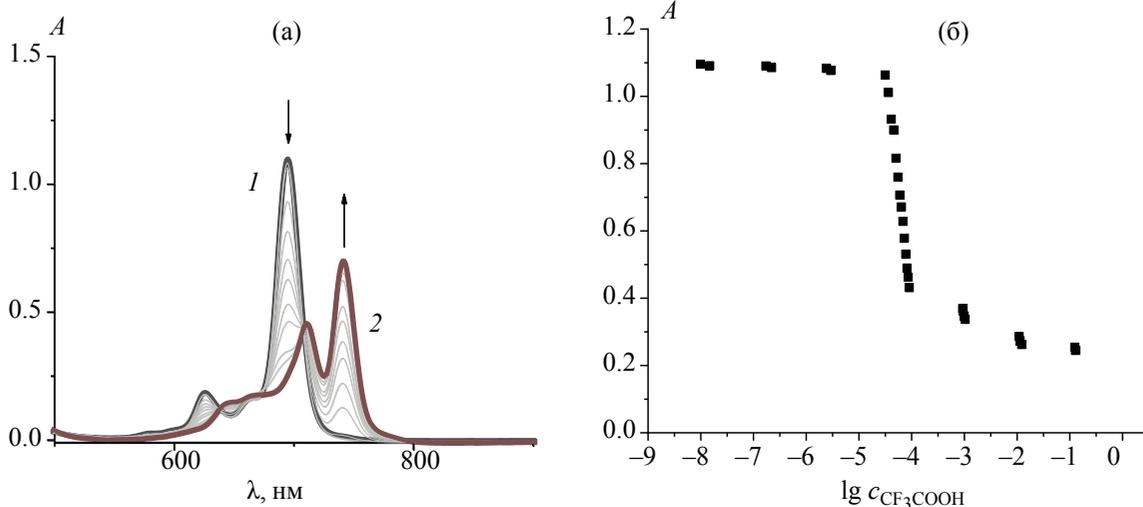


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения (а) при титровании раствора комплекса **3б** ( $c$   $1.1 \times 10^{-5}$  М.) в толуоле трифторуксусной кислотой на первой стадии протонирования (1 –  $[CF_3COOH] = 3.16 \times 10^{-5}$  М., 2 –  $[CF_3COOH] = 9.05 \times 10^{-4}$  М.) и общий вид кривой титрования раствора комплекса **3б** в толуоле трифторуксусной кислотой до  $[CF_3COOH] = 3.2 \times 10^{-1}$  М. при 696 нм (б).

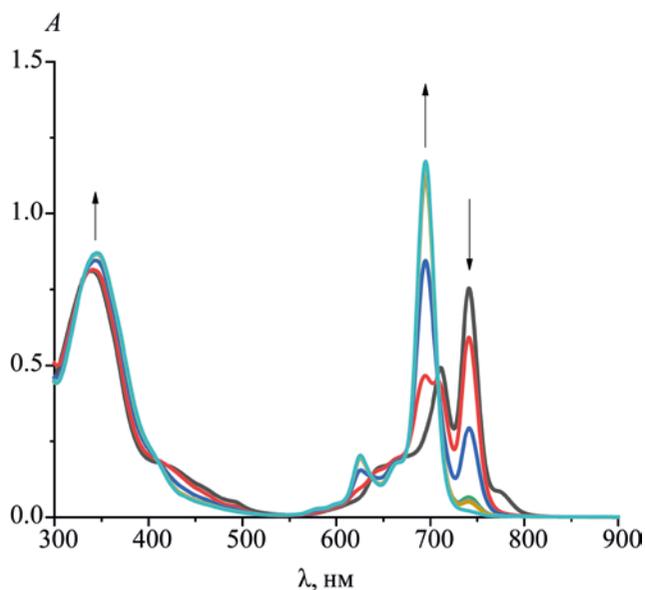


Рис. 3. Изменение ЭСП тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианина цинка **3б** при добавлении пиридина.

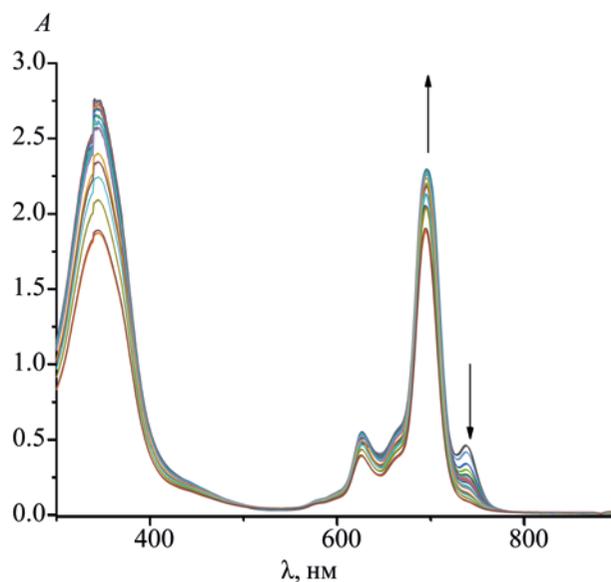


Рис. 4. Изменения ЭСП тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианина эрбия ацетата **5** в хлороформе ( $c_{\text{pc}} 3 \times 10^{-4}$  М.) при добавлении этилового спирта.

интенсивности Q-полосы и bathochромно смещенной полосы, т. е. интенсивность полосы поглощения азокромофора практически не меняется, а интенсивность Q-полосы снижается при увеличении интенсивности полосы при 740 нм. При увеличении концентрации трифторуксусной кислоты в растворах комплексов **3а**, **3б** и **5** в спектрах поглощения наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 696 нм и появление новой полосы поглощения при 740 нм, bathochромно смещенной на 14 нм, интенсивность которой монотонно возрастает (рис. 2). Присутствие изосбестических точек в спектрах свидетельствует о наличии равновесия двух форм комплексов: нейтральной и протонированной. Причем в данном случае, исходя из анализа кривой титрования (рис. 2), формируется монопротонированная форма макроциклов. Поскольку при титровании в спектрах поглощения наблюдается изменения Q-полосы, которая чувствительна к изменению  $\pi$ -системы фталоцианиновой макромолекулы, то протонирование протекает путем присоединения протона к одному из *мезо*-атомов азота макрокольца. Большей основностью, исходя из рассчитанных значений  $pK_1$ , обладает комплекс **3а** ( $pK_1$  7.95) по сравнению с комплексом **3б** ( $pK_1$  4.53).

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 9 2023

Такая зависимость величины  $pK_1$  коррелирует с возрастанием электроотрицательности металлов при переходе от магния к цинку, как было описано ранее [29]. В случае комплекса с эрбием **5** за счет выхода атома металла из плоскости макроцикла его влияние на основность *мезо*-атомов несколько снижено, поэтому сравнение с комплексами цинка и магния приводит некорректно.

Показано, что внесение основания – пиридина в раствор комплекса **3б**, полученного после титрования и соответствующего монопротонированной форме, приводит к уменьшению интенсивности полос при 740 и 348 нм, одновременно происходит возрастание полосы поглощения при 696 нм. При увеличении концентрации пиридина в растворе происходит полное исчезновение полосы поглощения, соответствующей протонированной форме (рис. 3), а интенсивность полосы поглощения при 348 нм меньше по сравнению с Q-полосой. Таким образом, титрование трифторуксусной кислотой не приводит к возможному кислотному гидролизу азогрупп, о чем свидетельствует идентичность ЭСП до титрования и после внесения основания в раствор.

В молекулах металлокомплексов **3–5** в заместителях присутствуют атомы азота азосвязи и

**Таблица 2.** Фотофизические параметры металлокомплексов **3–5** (ТГФ–CHCl<sub>3</sub>)

№	$\lambda_{em}$ , нм	$\Phi_F$	$\tau_f$ , нс	Стоксов сдвиг, нм
<b>3a</b> (Mg)	700	0.20	4.8576±0.0043	8
	706	0.27	5.0860±0.0038	9
<b>3b</b> (Zn)	700	0.13	2.7088±0.003	9
	704	0.17	2.7805±0.0049	8
<b>4a</b> (Mg)	685	0.19	4.9137±0.0068	7
	694	0.25	5.2480±0.0096	10
<b>4b</b> (Zn)	685	0.13	2.9162±0.0032	8
	700	0.15	2.9703±0.0037	8
<b>5</b> (Er)	700	0.005	4.3360±0.037	12
	706	0.007	4.613±0.0013	12
ZnPc [29]	672	0.23	–	

атомы кислорода, которые также могут присоединить протоны. В связи с этим был проведен дополнительный эксперимент. На примере комплекса **5** ограниченно-логарифмическим методом Бента–Френча [30, 31] определяли число присоединившихся протонов в растворе хлороформа. Метод основан на установлении логарифмической зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из компонентов. Так, при титровании этиловым спиртом раствора комплекса **5** в хлороформе при увеличении концентрации этилового спирта происходит уменьшение полосы поглощения в области 740 нм (рис. 4). По наклону прямой логарифмической зависимости величины оптической плотности от концентрации этилового спирта можем определить *n*-количество присоединившихся протонов, которое равняется 4. Так как мы наблюдаем в ЭСП в хлороформе только одну bathochromно смещенную полосу поглощения при 740 нм, то можно предположить, что один протон присоединяется к *мезо*-атому азота в макрокольце, а остальные к гетероатомам (азот, кислород) в заместителях.

На следующем этапе работы были исследованы люминесцентные свойства полученных комплексов с цинком и магнием. Квантовый выход флуоресценции ( $\Phi_F$ ) для комплексов **3–5** измеряли в тетрагидрофуране и хлороформе относительным методом с использованием незамещенного ZnPc в качестве эталона [32]. Спектр флуоресценции является зеркальным отражением спектра поглощения, что согласуется с типичными спектрами

возбуждения металлокомплексов фталоцианинов. Результаты приведены в табл. 2.

Отмечено, что самые низкие значения квантового выхода люминесценции у комплекса эрбия **5**, наибольшие – у комплексов магния (табл. 2). При переходе от периферически замещенных комплексов (**4**) к непериферически замещенным (**3**) происходит незначительное увеличение квантового выхода люминесценции (табл. 2). Затухание флуоресценции для комплексов **3, 4** можно описать моноэкспоненциальной функцией. Это говорит о том, что затухание флуоресценции происходит без изменения конфигурации молекулы и без образования других продуктов реакции. Центральный ион металла заметно влияет на значения времени жизни флуоресценции для комплексов цинка, что связано с эффектом тяжелого атома Zn (табл. 2). Отмечено, что природа растворителя влияет на квантовый выход люминесценции. Так при переходе от полярного апротонного ТГФ к малополярному хлороформу наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции (табл. 2).

Таким образом, методом темплатной конденсации синтезированы металлокомплексы тетра-3/4-(4-метилфенилдиазенилфеноксифталоцианинов с магнием и цинком, а также тетра-3-(4-метилфенилдиазенилфеноксифталоцианин эрбия ацетат. Изучены спектральные и люминесцентные свойства полученных комплексов. При переходе от периферически замещенных комплексов к непериферически замещенным фта-

лоцианинам отмечен bathochromный сдвиг Q-полосы поглощения, кроме того, природа растворителя и металла-комплексообразователя также влияет на положение основной полосы поглощения. Показано, что периферически замещенные комплексы склонны к процессам протонирования. Наибольшей основностью обладает комплекс магния. Показано, что при смене металла-комплексообразователя с цинка на магний, а также при переходе от полярного ТГФ к малополярному хлороформу увеличивается квантовый выход и время жизни люминесценции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах Avantes и UNICO в кварцевых кюветках в спектральном диапазоне 300–900 нм при комнатной температуре. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Время жизни флуоресценции измеряли на спектрометре FluTime 300 Fluorescence Life-time Spectrometer. ИК спектры снимали на приборе Shimadzu IRAffinity-1S в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Масс-спектры регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence (MALDI-TOF MS) на матрице ДНВ (2,5-дигидроксибензойная кислота) или без матрицы. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series.

**3-(4-Метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил (1).** В 30 мл ДМФА вносили 1.73 г (0.01 моль) 3-нитрофталонитрила и 2.12 г (0.01 моль) 4-метилфенилдиазенилфенола, к полученному раствору прибавляли 4.84 г (0.035 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Полученную смесь перемешивали при 90°C в течение 24 ч, затем выливали в 300 мл смеси воды с хлоридом натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали водой до прозрачного фильтрата. Полученный нитрил сушили при температуре, не превышающей 50°C. Заключительную очистку проводили колоночной хроматографией сначала на силикагеле М60 этиловым спиртом, затем на оксиде алюминия ацетоном. Выход 1.89 г (56%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2917, 2854 ( $\text{CH}_3$ ), 2232 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1573 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1229 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 8.06–8.00 м (2H, H<sup>6</sup>), 7.86 д (2H, H<sup>5</sup>,  $J$  8.2 Гц), 7.67–7.61 м (1H, H<sup>1</sup>),

7.54 д. д (1H, H<sup>2</sup>,  $J$  7.7, 1.0 Гц), 7.36 д (2H, H<sup>7</sup>,  $J$  8.1 Гц), 7.28–7.24 м (2H, H<sup>4</sup>), 7.21 д. д (1H, H<sup>3</sup>,  $J$  8.6, 1.0 Гц), 2.48 с (3H,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 339 (100) [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 74.32; Н 4.38; N 16.27.  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 74.54; Н 4.17; N 16.56.

**4-(4-Метилфенилдиазенилфенокси)фталонитрил (2)** получали по ранее описанной методике [20].

**Синтез тетра-3/4-(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоницинов магния (3) и цинка (4).** Смесь 1 ммоль замещенного фталонитрила **1** или **2**, 0.38 ммоль ацетата цинка или магния и 0.18 г (3 ммоль) мочевины сплавляли в термостойкой пробирке, помещенной в электрическую печь, при температуре 190–195°C до затвердения реакционной массы. Полученную реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, промывали этанолом до прозрачного фильтрата. Целевой продукт экстрагировали хлороформом, растворитель отгоняли. Заключительную очистку проводили колоночной хроматографией толуолом на силикагеле М 60.

**Тетра-3-[(4-метилфенилизофенокси)фталоницин магния (3a).** Выход 0.15 г (44%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2915, 2849 ( $\text{CH}_3$ ), 1575 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1234 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1379 (100) [ $M + 2\text{H}$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 73.16; Н 4.33; N 16.19.  $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{MgN}_{16}\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 73.23; Н 4.10; N 16.27.

**Тетра-3-[(4-метилфенилизофенокси)фталоницин цинка (3b).** Выход 0.20 г (57%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2921, 2852 ( $\text{CH}_3$ ), 1581 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1232 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ )  $\delta$ , м. д.: 7.99 д (8H, H<sup>6</sup>,  $J$  8.7 Гц), 7.94 д (8H, H<sup>5</sup>,  $J$  8.7 Гц), 7.82 т. д (8H, H<sup>7</sup>,  $J$  19.7, 8.1 Гц), 7.71–7.60 м (4H, H<sup>2</sup>), 7.41 т. д (8H, H<sup>4</sup>,  $J$  8.5, 3.7 Гц), 7.27 д (4H, H<sup>3</sup>,  $J$  8.8 Гц), 2.51 с (12H,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1419 (100) [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 70.98; Н 4.13; N 15.61.  $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Zn}$ . Вычислено, %: С 71.11; Н 3.98; N 15.80.

**Тетра-4-[(4-метилфенилизофенокси)фталоницин магния (4a).** Выход 0.21 г (62%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2918, 2849 ( $\text{CH}_3$ ), 1593 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1233 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1378 (86) [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup>. Найдено, %: С 72.67; Н 4.84; N 15.78.  $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{MgN}_{16}\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 73.23; Н 4.10; N 16.27.

**Тетра-4-[(4-метилфенилизофенокси)фталоцианин цинка (4б).** Выход 0.26 г (74%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2924, 2850 ( $\text{C}-\text{H}$ ), 1585 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1232 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7.99 д (8H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.89 д (4H,  $\text{H}^1$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.82 д (8H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.2 Гц), 7.49 д. д (4H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  8.1, 2.3 Гц), 7.42 д (8H,  $\text{H}^7$ ,  $J$  9.1 Гц), 7.37–7.33 м (8H,  $\text{H}^4$ ), 7.19–7.11 м (4H,  $\text{H}^2$ ), 2.51 с (12H,  $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1419 (100) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 71.02; H 4.12; N 15.67.  $\text{C}_{84}\text{H}_{56}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Zn}$ . Вычислено, %: C 71.11; H 3.98; N 15.80.

**Тетра-3-[(4-метилфенилдиазенилфенокси)фталоцианин эрбия ацетат (5).** Смесь 0.1 г (0.3 ммоль) замещенного фталонитрила **1** и 0.1 ммоль безводного ацетата эрбия и 5 мл изоамилового спирта в присутствии 200 мкл DBU кипятили в течение 4 ч. Полученную реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и выливали в смесь этилового спирта с водой в соотношении 4:1. Образовавшийся осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали смесью этанол–вода до прозрачного фильтрата и сушили. Заключительную очистку проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле М 60. Элюируя сначала хлороформом, выделяли смесь лиганда и двухпалубного комплекса, затем в качестве элюента использовали смесь хлороформа с этанолом в соотношении 9:1, выделяя монокомплекс **5**. Выход 0.26 г (66%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2920, 2850 ( $\text{C}-\text{H}$ ), 1581 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 1242 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1778 (50) [ $M + \text{DBU} + 2\text{Na}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 65.17; H 3.94; N 14.98.  $\text{C}_{86}\text{H}_{59}\text{ErN}_{16}\text{O}_6$ . Вычислено, %: C 65.39; H 3.76; N 14.19.

Константу устойчивости  $pK_1$  определяли на убывающей длине волны, согласно работе [29], с использованием зависимости (1).

$$pK_1 = \frac{\lg(A_{\max} - A_t)}{A_t - A_{\min}} - \lg c(\text{CF}_3\text{COOH}), \quad (1)$$

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 ( $\Phi_F$ ) определяли сравнительным методом [уравнение (2)].

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

где  $F$  и  $F_{\text{std}}$  — площади под кривыми флуоресценции производных металлофталоциана и эталона соответственно,  $A$  и  $A_{\text{std}}$  — коэффициенты поглощения образца и эталона на длине волны возбуждения,  $n$  и  $n_{\text{std}}$  — показатели преломления растворителей, использованных для образца и стандарта соответственно. В качестве стандарта использовали  $\text{ZnPs}$  в ТГФ ( $\Phi_{\text{std}}$  0.23 [32]). Для определения квантового выхода флуоресценции было проведено не менее трех независимых экспериментов. Образец и стандарт возбуждались на 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 эталона был использован людекс в воде.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бычкова Анна Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6350-2679>

Тихомирова Татьяна Вячеславовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7920-3921>

Казарян Кристина Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7075-4957>

Вашурин Артур Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2239-8753>

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-23-00831) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (№ 075-15-2021-671).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han M., Zhang X., Zhang X., Liao C., Zhu B., Li Q. // *Polyhedron*. 2015. Vol. 85. P. 864. doi 10.1016/j.poly.2014.10.026
2. Selivanova G.A., Amosov E.V., Vasilyev V.G., Lukyanets E.A., Tretyakov E.V., Shteingarts V.D. // *Macrocyclics*. 2016. Vol. 9. N 1. P. 80. doi 10.6060/mhc151192s
3. Kantar C., Akal H., Kaya B., Islamoğlu F., Türk M., Şaşmaz S. // *J. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 783. P. 28. doi 10.1016/j.jorganchem.2014.12.042
4. Şahin S., Pişkin M., Altun S., Durmuş M., Odabaş Z. // *J. Lumin.* 2016. Vol. 180. P. 219. doi 10.1016/j.jlumin.2016.08.039
5. Alsantali R.I., Raja Q.A., Alzahrani A.Y., Sadiq A., Naeem N., Mughal E.U., Ahmed S.A. // *Dyes and Pigments*. 2022. Vol. 199. P. 110050. doi 10.1016/j.dyepig.2021.110050
6. Verma C., Ebenso E.E., Quraishi M.A., Rhee K.Y. // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 334. P. 116441. doi 10.1016/j.molliq.2021.116441
7. Şahin S., Altun S., Altındal A., Odabaş Z. // *Sens. Actuators (B)*. 2015. Vol. 206. P. 601. doi 10.1016/j.snb.2014.09.110
8. Aralekallu S., Mohammed I., Manjunatha N., Palanna M., Sannegowda L. K. // *Sens. Actuators (B)*. 2019. Vol. 282. P. 417. doi 10.1016/j.snb.2018.11.093
9. Kumar A., Meunier-Prest R., Herbst F., Heintz O., Lesniewska E., Bouvet M. // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 436. P. 135207. doi 10.1016/j.cej.2022.135207
10. Smola S.S., Snurnikova O. V., Fadeyev E.N., Sinelshchikova A.A., Gorbunova Y.G., Lapkina L.A., Tsvadze A.Y., Rusakova N.V. // *Macrocyclics*. 2012. Vol. 5. N 4–5. P. 343. doi 10.6060/mhc2012.121193r
11. Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Govorova D.K., Shaposhnikov G.P., Vashurin A.S. // *Macrocyclics*. 2018. Vol. 11. N 1. P. 35. doi 10.6060/mhc180170t
12. Dubinina T.V., Paramonova K.V., Trashin S.A., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43. P. 2799. doi 10.1039/c3dt52726c
13. Casilli S., De Luca M., Apetrei C., Parra V., Arrieta A.A., Valli L., Jiang J., Rodríguez-Méndez M.L., De Saja J.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 246. P. 304. doi 10.1016/j.apsusc.2004.11.002
14. Botnar A., Tikhomirova T., Nalimova K., Erzunov D., Razumov M., Vashurin A. // *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1205. P. 127626. doi 10.1016/j.molstruc.2019.127626
15. Salih Ağırtaş M., Çelebi M., Gümüş S., Özdemir S., Okumuş V. // *Dyes and Pigments*. 2013. Vol. 99. P. 423. doi 10.1016/j.dyepig.2013.05.019
16. Kantar C., Ataci E., Sasmaz S. // *Turk. J. Chem.* 2014. Vol. 38. P. 1185. doi 10.3906/kim-1404-35
17. Niu L., Zhong C., Chen Z., Zhang Z., Li Z., Zhang F., Tang Y. // *Chinese Sci. Bull.* 2009. Vol. 54. P. 1169. doi 10.1007/s11434-009-0099-1
18. Liu L., Zhang X.F. // *J. Mol. Struct.* 2022. Vol. 1247. P. 131422. doi 10.1016/j.molstruc.2021.131422
19. Bychkova A.N., Tikhomirova T.V., Domareva N.P., Botnar A.A., Vashurin A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. Vol. 92. N. 10. P. 2016. doi 10.1134/S1070363222100152
20. Тихомирова Т.В., Бадаукайте Р.А., Кулинич В.П., Шапошников Г.П. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 124; Tikhomirova T.V., Badaukaite R.A., Kulinich V.P., Shaposhnikov G.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. N 1. P. 116. doi 10.1134/S1070363213010209
21. Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. Vol. 319. P. 110. doi 10.1016/j.ccr.2016.04.005
22. Botnar A.A., Bychkova A.N., Domareva N.P., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2022. P. 1. doi 10.1007/s10847-021-01120-3
23. Li Z., Xu S., Chen Z., Zhang F. // *Optik*. 2014. Vol. 125. N 15. P. 3833. doi 10.1016/j.ijleo.2014.01.176
24. Kandaz M., Bilgiçli A. T., Altındal A. // *Synth. Met.* 2010. Vol. 160. P. 52. doi 10.1016/j.synthmet.2009.09.039
25. Chen Z., Zhong C., Zhang Z., Li Z., Niu L., Bin Y., Zhang F. // *J. Phys. Chem. (B)*. 2008. Vol. 112. N 25. P. 7387. doi 10.1021/jp710461p
26. Tokunaga E., Mori S., Sumii Y., Shibata N. // *ACS Omega*. 2018. Vol. 3. P. 10912. doi 10.1021/acsomega.8b01475
27. Safonova E.A., Martynov A.G., Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 2450. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02831
28. Ботнар А.А., Домарева Н.П., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Абрамова М.Б., Ващури А.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. Т. 71. С. 953; Botnar A.A., Domareva N.P., Kazaryan K.Y., Tikhomirova T.V., Abramova M.B., Vashurin A.S. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71. P. 953. doi 10.1007/s11172-022-3496-0
29. Тараймович Е.С., Стужин П.А., Коифман О.И. // *ЖОХ*. 2013. Т. 83. С. 337; Taraimovich E.S., Stuzhin P.A., Koifman O.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. Vol. 83. P. 392. doi 10.1134/S1070363213020266
30. Зайцева С.В., Зданович С.А., Семейкин А.С., Коифман О.И. // *ЖОХ*. 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 508; Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Semeikin A.S., Koifman O.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. P. 493. doi 10.1134/S1070363208030
31. Булатов М.И., Калинин И.П. *Практическое руководство по фотоколлометрическим и спектрофотометрическим методам анализа*. Л.: Химия. 1968. 183 с. 250.
32. Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T. // *J. Mol. Struct.* 2003. Vol. 650. P. 131. doi 10.1016/S0022-2860(03)00155-8

# Synthesis and Some Properties of Magnesium, Zinc, and Erbium Tetra-3(4)-methylphenyldiazenylphthalocyanines

A. N. Bychkova<sup>a</sup>, T. V. Tikhomirova<sup>a,\*</sup>, K. Yu. Kazaryan<sup>a</sup>, E. A. Mykina<sup>a</sup>, and A. S. Vashurin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

*\*e-mail: tarajkina@mail.ru*

Received July 11, 2023; revised August 9, 2023; accepted August 14, 2023

The peripherally and non-peripherally substituted Zn(II), Mg(II), and Er(III) phthalocyanine complexes were obtained from 3(4)-(4-methylphenyldiazenylphenoxy)phthalonitrile. The effect of the complexing metal and the location of the substituent on the spectral properties of the obtained compounds was shown. The acid-base properties of non-peripherally substituted metal phthalocyanines were studied. The quantum yield and fluorescence lifetime for the synthesized metal complexes were determined.

**Keywords:** phthalocyanine, azochromophore, luminescence, electronic absorption spectra, protonation