

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ И ЦИНКА С ТЕТРА-3-(4-БРОМФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНОМ

© 2024 г. Т. В. Тихомирова^{1,*}, С. С. Тонкова¹, А. С. Вашурин^{1,2}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

² Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: tararjkina@mail.ru

Поступило в редакцию 29 апреля 2024 г.

После доработки 17 июля 2024 г.

Принято к печати 23 июля 2024 г.

Представлен синтез непериферически замещенных комплексов фталоцианинов Zn(II) и Mg(II), полученных на основе 3-(4-бромфенокси)фталонитрила. Показано влияние металла-комплексобразователя на спектральные и кислотно-основные свойства полученных соединений. Определен квантовый выход и время жизни флуоресценции для синтезированных металлокомплексов.

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

DOI: 10.31857/S0044460X24040067, **EDN:** EBFVUK

ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины представляют собой класс макрогетероциклических соединений, обладающий высокой стабильностью, хорошими физическими и химическими свойствами [1–3], которые обусловлены 18 π -электронной замкнутой сопряженной системой фталоцианиновой молекулы и наличием металла-комплексобразователя. Широкий спектр свойств позволяет применять данные соединения в нелинейной оптике [4, 5], катализе [6, 7], солнечных элементах [8, 9]. Также фталоцианины являются подходящими фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии с их интенсивным поглощением в видимой области, высокой стабильностью в растворах, эффективным выходом синглетного кислорода и селективностью [10–12].

Ограничивающим фактором в применении фталоцианинов является их способность к самоассоциации за счет π - π -взаимодействий, что приводит к тушению

фотофизических и фотохимических характеристик и снижению растворимости во многих средах [13–15]. Структурная модификация макроциклического остова терминальными фрагментами различной природы в периферические и непериферические положения, а также введение металла в центральную координационную полость макрогетероцикла позволяет устранить данные проблемы [16–18].

Комплексы металлов с непериферически замещенными фталоцианиновыми лигандами изучены достаточно мало. Известно, что соединения с α -замещением в меньшей степени подвержены процессам агрегации и их максимум поглощения смещен в красную область по сравнению с β -замещением [19–21], последнее особенно важно для решения некоторых прикладных задач [22, 23]. Использование объемных заместителей, например феноксильных, придает растворимость фталоцианину во многих органических растворителях [24, 25]. Введение атомов галогена в феноксильные заместители

способствует улучшению фотофизических и фотосенсибилизирующих свойств фталоцианиновых макроциклов [26, 27].

Данная работа является продолжением ранее проводимых нами исследований [28] по синтезу бромфеноксизамещенных фталоцианинов и изучению их свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что темплатная конденсация фталонитрилов с соответствующими солями металлов является одним из наиболее эффективных способов

получения комплексов фталоцианинов [2]. На первом этапе работы синтезирован 3-(4-бромфенокси)-фталонитрил **1** путем нуклеофильного замещения нитрогруппы в 3-нитрофталонитриле на 4-бромфенол в ДМФА (схема 1).

3-(4-Бромфенокси)фталонитрил **1** представляют собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в органических растворителях (ДМФА, этанол, хлороформ, ацетон). В ИК спектре нитрила **1** зарегистрированы полосы валентных колебаний нитрильной группы при 2227 см^{-1} и валентных колебаний группы C–O–C при 1247 см^{-1} . При

Схема 1.

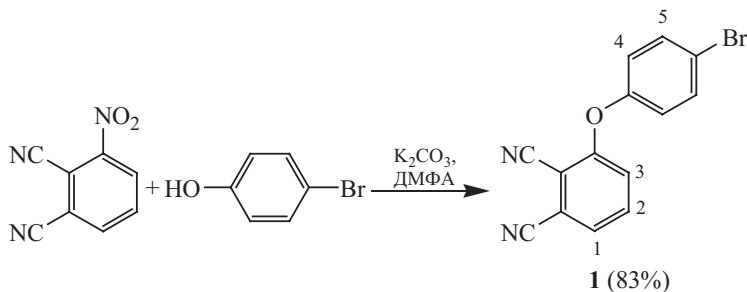
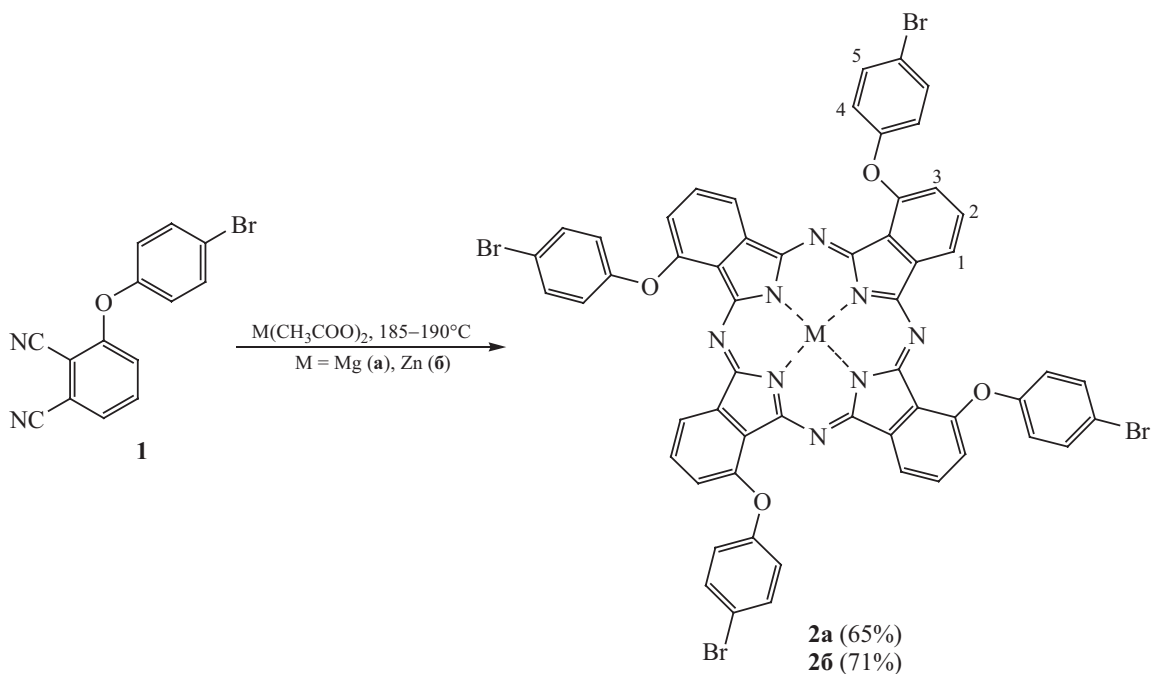


Схема 2.



1028 см⁻¹ отмечена полоса валентных колебаний связи C–Br.

На следующем этапе работы осуществлен синтез металлокомплексов сплавлением нитрила **1** с безводным ацетатом соли (магния или цинка) при температуре 190–195°C (схема 2). После охлаждения реакционной массы целевой продукт экстрагировали хлороформом. Очистку осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле М60, элюируя хлороформом.

Полученные комплексы **2a**, **б** – порошкообразные вещества сине-зеленого цвета, растворимые в хлороформе, ацетоне, толуоле, ТГФ, ДМСО и ДМФА. Идентификацию состава и структуры синтезированных фталоцианинов осуществляли методами электронной, ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

В ИК спектрах комплексов **2a**, **б** не наблюдается полоса поглощения при 2227 см⁻¹ (C≡N), что свидетельствует об отсутствии в них примесей исходного фталонитрила. Также отмечены полосы поглощения, характерные для фталоцианинов [29] и сохраняются полосы около 1226–1249 (C–O–C) и 1064 см⁻¹ (C–Br), присутствующие в спектре исходного фталонитрила.

Электронные спектры поглощения комплексов **2a**, **б** в органических растворителях типичны для фталоцианинов и характеризуются интенсивным поглощением в области 674–697 нм (рис. 1). Данные спектроскопии поглощения для синтезированных комплексов приведены в табл. 1. При анализе электронных спектров поглощения отмечено, что синтезированные металлокомплексы **2a**, **б** во всех изученных растворителях находятся преимущественно в виде мономера, о чем свидетельствует наличие узкой Q-полосы. При смене металла-комплексобразователя с цинка на магний наблюда-

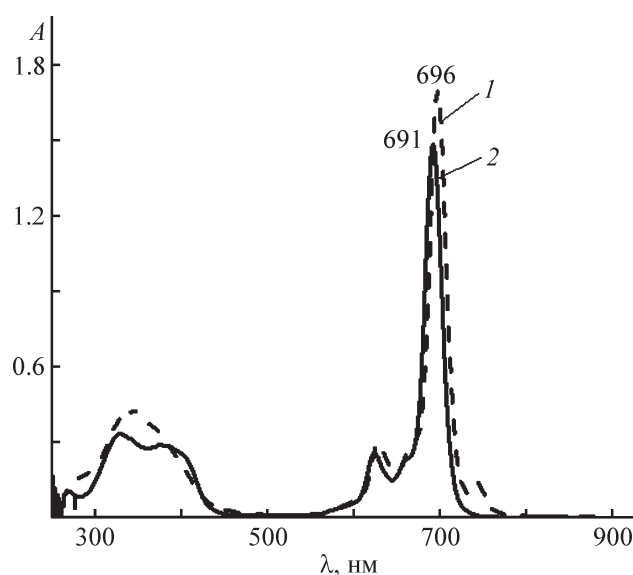


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов соединения **2б** в хлороформе (1, $c_{\text{MPC}} = 7.8 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и ДМФА (2, $c_{\text{MPC}} = 6.9 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

ется батохромный сдвиг Q-полосы (табл. 1). При сравнении ЭСП синтезированных комплексов **2a**, **б** и ранее полученных периферически замещенных фталоцианинов [28] отмечено, что характер спектра остается неизменным (рис. 2), однако положение Q-полосы претерпевает батохромный свиг во всех растворителях для полученных фталоцианинов (табл. 1). Показано влияние природы растворителя на положение полос поглощения в электронных спектрах. Батохромное смещение основной полосы поглощения наблюдается в следующем ряду растворителей: ацетон < ТГФ < ДМФА < ДМСО ≈ толуол < хлороформ (табл. 1).

Отмечено, что для комплексов **2a**, **б** в хлороформе и толуоле появляется новая полоса поглощения,

Таблица 1. Спектральные характеристики макроциклов **2a**, **б** в различных растворителях.

Комплекс	λ_{max} , нм (lgε)					
	Ацетон	Хлороформ	ТГФ	Толуол	ДМФА	ДМСО
2a (Mg)	688 (4.74)	697 (4.69), 740	690 (4.73)	694 (4.77), 740	691 (4.67)	694 (4.64)
2б (Zn)	688 (5.16)	696 (5.24), 742	690 (5.16)	696 (5.15), 740	691 (5.13)	695 (5.05)
MgPc [29]	674 (4.91)	682 (5.00)	675 (4.97)	685 (4.86)	676 (4.97)	679 (4.98)
ZnPc [29]	673 (5.01)	679 (5.07)	673 (5.02)	681 (4.98)	676 (4.99)	679 (5.01)

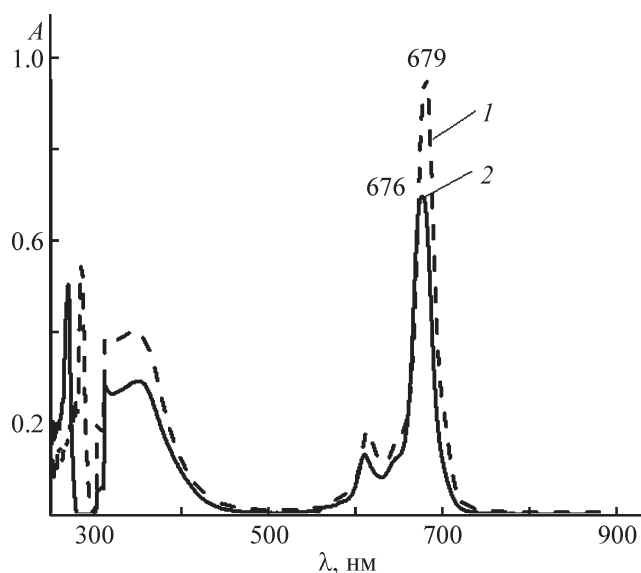


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов тетра-4-(4-бромфенокси)фталочанина цинка в хлороформе (1, $c_{\text{МРс}} = 4.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и ДМФА (2, $c_{\text{МРс}} = 3.2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

имеющая батохромный сдвиг относительно Q-полосы (рис. 1). Стоит отметить, что для периферически замещенных тетра-4-(4-бромфенокси)фталочанинов магния и цинка [28] не было отмечено появления новых полос поглощения (рис. 2). Однако для тетра-

4-(2,4,5-трихлорфенокси)фталочанина цинка [30] в хлороформе нами ранее было отмечено формирование J-агрегатов с течением времени. В связи с вышесказанным для определения природы полосы поглощения, батохромно смещенной относительно Q-полосы, для синтезированных комплексов проведено дополнительное исследование. В литературе появление дополнительной батохромно смещенной полосы поглощения связывают либо с образованием в растворе J-агрегатов, либо с протеканием процесса протонирования и, как следствие, присутствия протонированной формы наряду с основной. Причем известно, что фталочанины демонстрируют высокую чувствительность к протонированию, которая усиливается под влиянием заместителей в α -положении.

Для определения природы данной полосы поглощения проведено спектрофотометрическое титрование растворов **2a**, **б** в толуоле трифторуксусной кислотой [31, 32]. В приготовленные растворы комплексов предварительно вносили избыток карбоната калия для нейтрализации возможно присутствующих протонов. Далее K_2CO_3 отфильтровывали, анализ ЭСП показал, что полоса 740 нм не регистрируется. При добавлении кислоты в спектрах поглощения наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 694 (**2a**) и 696 нм (**2б**) и ее ба-

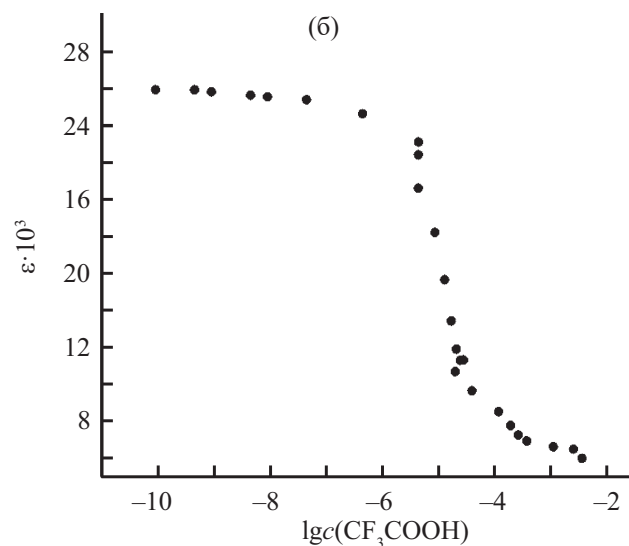
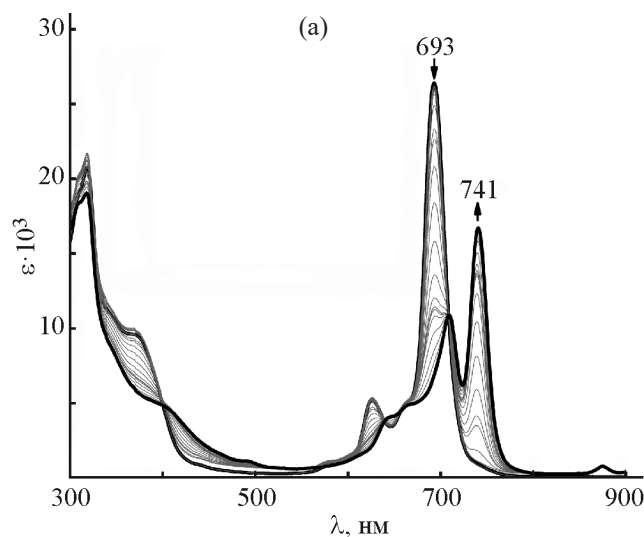


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения при титровании раствора комплекса **2a** ($c_{\text{МРс}} = 7.67 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в толуоле трифторуксусной кислотой (а) и общий вид кривой титрования при 694 нм (б).

тохромный сдвиг на 16 нм, при этом полоса при 740 нм монотонно возрастает (рис. 3а). Присутствие изобестических точек в спектрах свидетельствует о наличии равновесия двух форм комплексов: нейтральной и протонированной. Из анализа кривой титрования (рис. 3б) следует, что в данном случае формируется монопротонированная форма макроциклов. Поскольку при титровании в спектрах поглощения наблюдается изменения Q-полосы, которая чувствительна к изменению π -системы молекулы фталоцианина, то протонирование протекает путем присоединения протона к одному из *мезо*-атомов азота макрокольца. Большей основностью, исходя из рассчитанных значений pK_1 , обладает комплекс **2a** ($pK_1 = 5.48$) по сравнению с комплексом **2б** ($pK_1 = 5.01$). Такая зависимость величины pK_1 коррелирует с возрастанием электроотрицательности металлов при переходе от магния к цинку, как было описано ранее [33].

С целью определения местоположения заместителя на основность металлокомплексов проведено спектрофотометрическое титрование трифторуксусной кислотой раствора, ранее полученного тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина цинка [28] (Рис. 4). Было показано, что с введением трифторуксусной кислоты интенсивность полосы поглощения при 681 нм уменьшается, а при 732 нм появляется

новое плечо. Рассчитанное значение pK_1 для тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина цинка составило 3.69. Таким образом показано, что основность периферически замещенных металлокомплексов значительно ниже по сравнению с аналогичными непериферически замещенными фталоцианинами.

При переходе от органических растворителей к концентрированной серной кислоте отмечен большой батохромный сдвиг основной полосы. Так, для комплекса с цинком **2б** наблюдается типичный спектр с единичным пиком при 851 нм, а для комплекса с магнием **2a** происходит расщепление Q-полосы на две равноинтенсивные составляющие с максимумами при 905 и 978 нм. Значительный батохромный сдвиг основной полосы поглощения связан с протонированием по *мезо*-атомам азота. Изменение характера спектра, отмеченное для комплекса магния вызвано процессом деметилирования комплекса, так как магний лабильный металл и образования соответствующего лиганда, что приводит к понижению симметрии молекулы с D_{4h} до D_{2h} .

На следующем этапе работы исследованы люминесцентные свойства полученных комплексов с цинком и магнием. Квантовый выход флуоресценции (Φ_F) для комплексов **2a**, **б** измеряли в органических

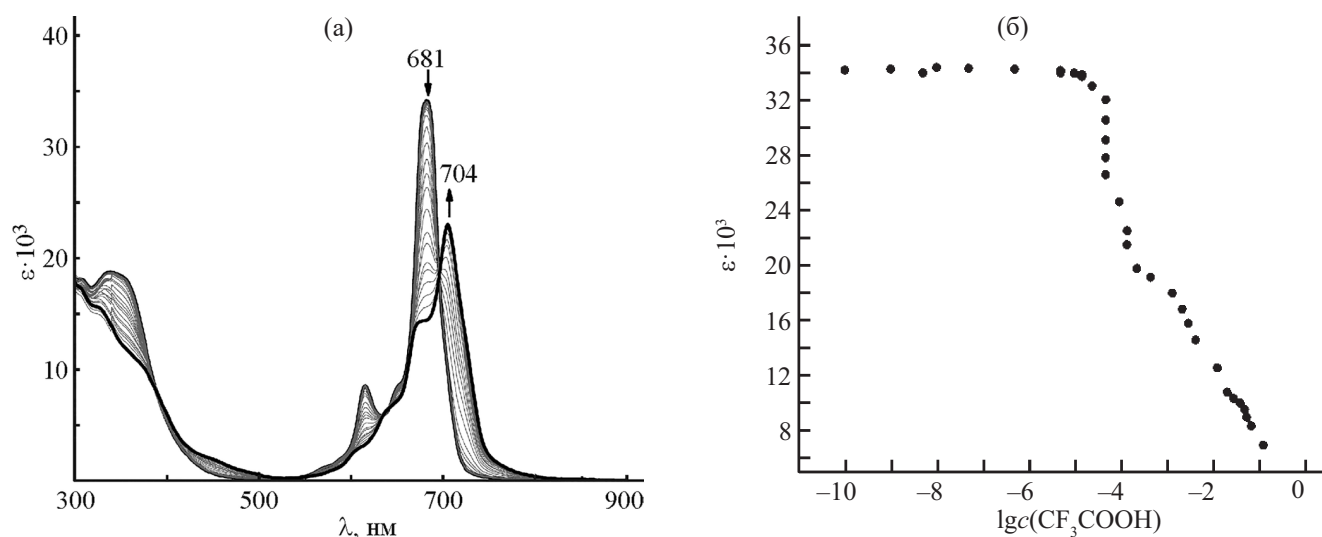


Рис. 4. Изменение электронных спектров поглощения при титровании раствора тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина цинка ($c_{\text{МРс}} = 7.61 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в толуоле трифторуксусной кислотой (а) и общий вид кривой титрования при 681 нм (б).

Таблица 2. Фотофизические параметры металлокомплексов **2a**, **б**.

Комплекс	Φ_F , % (τ_F , нс)					
	Ацетон	Хлороформ	ТГФ	Толуол	ДМФА	ДМСО
2a (Mg)	27.39 (5.56)	25.61 (5.35)	24.10 (5.23)	22.50 (5.15)	25.95 (4.98)	27.78 (5.25)
2б (Zn)	24.83 (2.31)	17.86 (2.72)	18.87 (2.83)	12.02 (2.72)	14.99 (2.55)	22.59 (2.67)

растворителях (ацетон, ТГФ, ДМФА, ДМСО, толуол и хлороформ) относительным методом с использованием незамещенного ZnPc в качестве эталона [34]. Спектр флуоресценции является зеркальным отражением спектра поглощения, что согласуется с типичными спектрами возбуждения металлокомплексов фталоцианинов. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Отмечено, что более низкие значения квантового выхода люминесценции и времени жизни в представленной серии наблюдаются у комплекса с цинком, что объясняется влиянием эффекта тяжелого атома. Полученные фотофизические величины для комплексов **2a** и **2б** превышают значения для используемого стандарта ($\Phi_F = 0.23$ в ТГФ). При переходе от малополярного толуола к полярному апротонному ТГФ наблюдается увеличение квантовых выходов люминесценции (табл. 2).

Для ранее полученных периферически замещенных комплексов [28] также определен квантовый выход флуоресценции (Φ_F) в толуоле и ТГФ. Так, показано, что для тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианина магния и цинка квантовый выход составил 30 и 18% (ТГФ), 31 и 18% (толуол). Таким образом, для непериферически замещенных комплексов **2a** и **б** квантовый выход люминесценции ниже по сравнению с соответствующими периферически замещенными фталоцианинами.

ВЫВОДЫ

Таким образом, методом темплатной конденсации синтезированы металлокомплексы цинка и магния с тетра-4-(4-бромфенокси)фталоцианином. Изучены спектральные и люминесцентные свойства полученных комплексов. Показано, что непериферически замещенные комплексы склонны к процессам протонирования. Наибольшей основностью обладает комплекс магния. Показано, что при смене

металла-комплексобразователя с цинка на магний, а также при переходе от малополярного толуола к полярному ТГФ увеличивается квантовый выход и время жизни люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Avantes и UNICO в кварцевых кюветах в спектральном диапазоне 300–900 нм при комнатной температуре. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре VarianCary Eclipse. Время жизни флуоресценции измеряли на спектрометре FluoTime 300 Fluorescence Life-time Spectrometer. ИК спектры снимали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в области 400–4000 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 и ДМСО- d_6 регистрировали с использованием спектрометра Bruker Avance 500 относительно TMS, рабочая частота – 500.17 МГц. Масс-спектры получали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence (MALDI-TOF MS) на матрице DHB (2,5-дигидроксibenзойная кислота) или без матрицы. Элементный анализ выполняли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series.

3-(4-Бромфенокси)фталонитрил (1). К смеси 1.73 г (10 ммоль) 3-нитрофталонитрила, 1.73 г (10 ммоль) 4-бромфенола и 30 мл ДМФА при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 2.07 г (15 ммоль) K_2CO_3 в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при 90–95°C, затем охлаждали и выливали в 300 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали пропанолом, водой и сушили при 50°C. Выход 2.48 г (83%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2227 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1473 ($\text{C}-\text{C}$), 1247 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1028 ($\text{C}-\text{Br}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3) δ , м. д.: 7.62 д. д (2H, H^5 , J 15.8, 7.5 Гц), 7.58 с (1H, H^1), 7.52 д (1H, H^2 , J 7.6 Гц), 7.12 д (1H, H^3 , J 8.7 Гц), 7.03 д (2H,

H^4 , J 8.3 Гц). Найдено, %: С 51.85; Н 1.62; N 9.34. $C_{21}H_{14}N_4O$. Вычислено, %: С 51.97; Н 1.56; N 9.37.

Синтез тетра-3-(4-бромфенокси)фталоцианинов магния и цинка (2а, б). Смесь 0.30 г (1 ммоль) 3-(4-бромфенокси)фталонитрила **1** и 0.38 ммоль ацетата цинка или магния сплавляли в термостойкой пробирке, помещенной в электрическую печь, при температуре 190–195°C в течение 6 ч до затвердевания реакционной массы. Полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, целевой продукт экстрагировали хлороформом, затем очистку проводили колоночной хроматографией на силикагеле М60, элюируя хлороформом.

Тетра-3-(4-бромфенокси)фталоцианин магния (2а). Выход 0.20 г (65%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1473 (C–C), 1242 (C–O–C), 1064 (C–Br). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.88 д (4Н, H^1 , J 8.7 Гц), 7.83 т. д (4Н, H^2 , J 8.0, 1.6 Гц), 7.72–7.66 м (8Н, H^5), 7.35 д. д (4Н, H^3 , J 8.6, 1.2 Гц), 7.24 д. д (8Н, H^4 , J 8.8, 1.8 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1221 (100) [$M + 2H$] $^+$ (вычислено для $C_{56}H_{26}Br_4MgN_8O_4$: 1219). Найдено, %: С 55.01; Н 2.18; N 9.16. $C_{56}H_{26}Br_4MgN_8O_4$. Вычислено, %: С 55.04; Н 2.13; N 9.17.

Тетра-3-(4-бромфенокси)фталоцианин цинка (2б). Выход 0.22 г (71%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1473 (C–C), 1249 (C–O–C), 1064 (C–Br). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1263 (100) [$M + 3H$] $^+$ (вычислено для $C_{56}H_{26}Br_4N_8O_4Zn$: 1260). Найдено, %: С 53.18; Н 2.08; N 8.83. $C_{56}H_{26}Br_4N_8O_4Zn$. Вычислено, %: С 53.25; Н 2.06; N 8.87.

Константу устойчивости pK_1 определяли на убывающей длине волны, согласно работе [27], с использованием зависимости (1):

$$pK_1 = \lg(A_{\max} - A_T)/(A_T - A_{\min}) - \lg c(CF_3COOH), \quad (1)$$

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 по формуле (2):

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

Здесь F_x и F_{std} – площади под кривыми флуоресценции производных металлофталоциана и эталона соответственно; A_x и A_{std} – коэффициенты поглощения образца и эталона на длине волны возбуждения; n_x и n_{std} – показатели преломления растворителей, использованных для образца и стандарта соответственно. В качестве стандарта использовали ZnРс в ТГФ, $\Phi_{std} = 0.23$ [34]. Для определения квантового выхода флуоресценции проведено не менее трех независимых экспериментов. Образец и стандарт возбуждали на длине возбуждения 610 нм.

Время жизни флуоресценции (τ_f) измеряли на приборе Fluorescence Lifetime Spectrometer FluoTime 300. Время жизни определяли методом счета одиночных фотонов с временной корреляцией (TCSPC). Расчет времен жизни флуоресценции проводили с помощью программного пакета EasyTau, кривые затухания описывали моноэкспоненциальной функцией. В качестве эталона использовали раствор людокса в воде.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Тонкова Светлана Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6701-7833>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10158) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета (проект № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bunin D.A., Ndebele N., Martynov A.G., Mack J., Gorbunova Y.G., Nyokong T. // *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 2. P. 524. doi 10.3390/molecules27020524

2. Netykin V.N., Lukyanets E.A. // *Arkivoc*. 2010. N 1. P. 136. doi 10.3998/ark.5550190.0011.104
3. Ваишурин А.С., Бобров А.В., Ботнар А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтowa 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. // *Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол.* 2023. Т. 66. С. 76. doi 10.6060/ivkkt.20236607.6840j
4. De La Torre M., Vazquez P., Agullo-Lopez F., Torres T. // *J. Mater. Chem. (A)*. 1998. Vol. 8. N 8. P. 1671. doi 10.1039/A803533D
5. Plekhanov A.I., Basova T.V., Parkhomenko R.G., Gürek A.G. // *Opt. Mater.* 2017. Vol. 64. P. 13. doi 10.1016/j.optmat.2016.11.025
6. Sorokin A.B. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. N 10. P. 8152. doi 10.1021/cr4000072
7. Vashurin A., Erzunov D., Kazaryan K., Tonkova S., Tikhomirova T., Filippova A., Koifman O. // *Dyes Pigm.* 2020. Vol. 174. P. 108018. doi 10.1016/j.dyepig.2019.108018
8. Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V. // *Opto-Electron. Rev.* 2017. Vol. 25. N 2. P. 127. doi 10.1016/j.opelre.2017.03.003
9. Urbani M., Ragoussi M.E., Nazeeruddin M.K., Torres T. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 381. P. 1-64. doi 10.1016/j.ccr.2018.10.007
10. Sobotta L., Skupin-Mrugalska P., Piskorz J., Mielcarek J. // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. Vol. 175. P. 72. doi 10.1016/j.ejmech.2019.04.057
11. Gorduk S. // *J. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 936. P. 121707. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121707
12. Idowu M., Nyokong T. // *J. Photochem. Photobiol. (A)*. 2009. Vol. 204. N 1. P. 63. doi 10.1016/j.jphotochem.2009.02.002
13. Silva C.B., Antonio F.C.T., Homem-de-Mello P., Ribeiro A.O., do Nascimento F.B., de Oliveira H.P.M. // *Spectrochim. Acta (A)*. 2021. Vol. 263. P. 120177. doi 10.1016/j.saa.2021.120177
14. Palewska K., Sworakowski J., Lipiński J. // *Opt. Mater.* 2012. Vol. 34. N 10. P. 1717. doi 10.1016/j.optmat.2012.02.009
15. Voronina A.A., Filippova A.A., Znoiko S.A., Vashurin A.S., Maizlish V.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. N 11. P. 1407. doi 10.1134/S0036023615110236
16. Makhseed S., Ibrahim F., Bezzu C.G., McKeown N.B. // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. N 41. P. 7358. doi 10.1016/j.tetlet.2007.08.022
17. Demirbaş Ü., Göl C., Barut B., Bayrak R., Durmuş M., Kantekin H., Değirmencioglu İ. // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1130. P. 677. doi 10.1016/j.molstruc.2016.11.017
18. Вёрле Д., Шнурпфайль Г., Макаров С.Г., Казарин А., Суворова О.Н. // *Макрогетероциклы*. 2012. Т. 5. № 3. С. 191; Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. // *Macroheterocycles*. 2012. Vol. 5. N 3. P. 191. 10.6060/mhc2012.120990w
19. Modibane D.K., Nyokong T. // *Polyhedron*. 2008. Vol. 27. N 3. P. 1102. doi 10.1016/j.poly.2007.12.004
20. Sanusi K., Antunes E., Nyokong T. // *Dalton Trans.* 2014. Vol. 43. N 3. P. 999. doi 10.1039/c3dt52462k
21. Szymczak J., Rebis T., Kotkowiak M., Wicher B., Sobotta L., Tykarska E., Mielcarek J., Kryjewski M. // *Dyes Pigm.* 2021. Vol. 191. P. 109357. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109357
22. Günsel A., Beylik S., Bilgiçli A.T., Atmaca G.Y., Erdoğan A., Yarasir M.N. // *Inorg. Chim.* 2018. Vol. 477. P. 199. doi 10.1016/j.ica.2018.03.026
23. Kantekin H., Yalazan H., Barut B., Güngör Ö., Ünlüer D., Demirbaş Ü., Özel A., Durmuş M. // *Polyhedron*. 2021. Vol. 208. P. 115416. doi 10.1016/j.poly.2021.115416
24. Filippova A., Vashurin A., Znoiko S., Kuzmin I., Razumov M., Chernova A., Shaposhnikov G., Koifman O. // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1149. P. 17. doi 10.1016/j.molstruc.2017.07.086
25. Ерзунов Д.А., Ваишурин А.С., Коифман О.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 67. С. 2250; Erzunov D.A., Vashurin A.S., Koifman O.I. // *Russ. Chem. Bull.* 2018. N 67. P. 2250. doi 10.1007/s11172-018-2364-4
26. Makhseed S., Ghazal B., Abdelmoniem A.M., Novakova V., Zimcik P. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 72. P. 58854. doi 10.1039/C5RA09737A
27. Al-sawah M., Nazeer A.A., Salah L., Durmuş M., Makhseed S. // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 293. P. 111545. doi 10.1016/j.molliq.2019.111545
28. Ваишурин А.С., Тихомирова Т.В., Филиппова А.А., Футерман Н.А., Майзлиш В.Е., Марфин Ю.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 7. С. 1349; Vashurin A.S., Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Futerma N.A., Maizlish V.E., Marfin Y.S. // *Russ. Chem. Bull.* 2020. Vol. 69. N 7. P. 1349. doi 10.1007/s11172-020-2909-1
29. Arslanoğlu Y., Sevim A. M., Hamuryudan E., Gül A. // *Dyes Pigm.* 2006. Vol. 68. P. 129. doi 10.1016/j.dyepig.2005.01.019
30. 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
31. Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В., Казарян К.Ю., Мыкина Е.А., Ваишурин А.С. // *ЖОХ*. 2023. Т. 93. № 9. С. 1392; Bychkova A.N., Tikhomirova T.V., Kazaryan K.Yu., Mykina E.A., Vashurin A.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. Vol. 93. P. 2263. doi 10.1134/S1070363223090086
32. Ботнар А.А., Домарева Н.П., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В., Абрамова М.Б., Ваишурин А.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 5. С. 953; Botnar A.A., Doma-

- reva N.P., Kazaryan K.Y., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S., Abramova M.B. // Russ. Chem. Bull. 2022. Vol. 71. N 5. P. 953. doi 10.1007/s11172-022-3496-0
33. Тараймович Е.С., Стужин П.А., Койфман 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
34. Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T. // J. Mol. Struct. 2003. Vol. 650. N 1–3. P. 131. doi 10.1016/S0022-2860(03)00155-8

Synthesis and Some Properties of Magnesium and Zinc Tetra-3-(4-bromophenoxy)phthalocyanines

T. V. Tikhomirova^{a,*}, S. S. Tonkova^a, and A. S. Vashurin^{a,b}

^a Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo 153000 Russia

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: tararjkina@mail.ru

Received April 29, 2024; revised July 17, 2024; accepted July 23, 2024

The work describes the synthesis of non-periphery substituted Zn(II), Mg(II) phthalocyanines complexes obtained from 3-(4-bromophenoxy)phthalonitrile. The influence of the metal complex on the spectral and acid-base properties of the obtained compounds was shown. The quantum yield and fluorescence lifetime of the synthesized metal complexes were determined.

Keywords: metal phthalocyanine, luminescence, electronic absorption spectra, protonation