КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
МАГНИЯ С ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ ФЕНОКСИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

© 2022 г. А. А. Ботнар^а, *, С. А. Знойко^а, Н. П. Домарева^а, К. Ю. Казарян^а,
Т. В. Тихомирова^а, О. В. Горнухина^а, С. Г. Кошель^б, А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

^бЯрославский государственный технический университет,
Московский пр-т, 88, Ярославль, 150023 Россия

*e-mail: ann4botnar@gmail.com

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 22.09.2021 г.

Путем нуклеофильного замещения нитрогруппы/атомов брома на фрагменты производных фенола получен ряд фталонитрилов с закономерно изменяющимися периферическими феноксильными заместителями. На основе данных фталонитрилов синтезированы комплексные соединения магния с фталоцианиновыми лигандами различной структуры. Для таковых комплексов определена роль природы, местоположения и количества заместителей при рассмотрении спектральных и флуоресцентных параметров в различных растворителях. Показано, что для исследуемых металлофталоцианинов на спектральные характеристики в значительной степени влияет местоположение заместителя, в то время как на значения квантовых выходов флуоресценции — все вышеперечисленные характеристики.

Ключевые слова: металлофталоцианин, феноксигруппа, синтез, спектроскопия, флуоресценция

DOI: 10.31857/S0044457X22030047

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы фталоцианинов с металлами весьма перспективны при создании светочувствительных материалов с высокими скоростями фотоотклика [1–3]. Прежде всего это обусловлено особенностями спектральных и флуоресцентных характеристик, проявляемых соединениями данного класса [4, 5]. Возможность регулирования спектрально-люминесцентными свойствами фталоцианиновых макроциклов достигается путем варьирования структуры периферического и непериферического окружения металлофталоцианинов [6–8], а также природой центрального катиона металла [9, 10]. Кроме того, природа металла в некоторой мере определяет и возможность дополнительной сольватации фталоцианинового макроцикла за счет специфических взаимодействий [11–13], что также дает свой вклад в спектры этих соединений [14]. В связи с этим введение в состав периферического и непериферического окружения фталоцианинового остова заместителей, например, содержащих феноксильные фрагменты, может стать тонким инструментом регулирования фотохимических и фотофизических свойств

металлофталоцианинов за счет настройки как структурных, так и сольватационных факторов. В настоящем исследовании авторами предпринята попытка выявить некоторые закономерности между природой макроциклического лиганда для ряда феноксизамещенных фталоцианинатов магния и их спектральными и флуоресцентными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве растворителей применяли хлороформ, ацетон, диметилформамид, толуол, тетрагидрофуран квалификации “х. ч.” (Экос-1), 3-Нитрофталонитрил (99%), 4-нитрофталонитрил (99%), 4-нитро-5-бромфталонитрил (98%), 2-циклогексилфенол (98%), 4-циклогексилфенол (98%), 4-бензилоксифенол (98%), 4-гидроксибифенил (98%) (Sigma-Aldrich), а также тетрагидрат ацетата магния (х. ч.) и мочевины (фарм.) (Merck) использовали без дополнительной очистки.

Элементный анализ синтезированных соединений осуществляли на элементном анализаторе

CHNS-O FlashEA 1112. ИК-спектры регистрировали на приборе Shimadzu IRAffinity-1S с использованием приставки QATR-S однократно нарушенного полного внутреннего отражения в области 400–4000 см⁻¹. ЯМР-спектры в дейтерированном растворителе (CDCl₃) были получены с использованием спектрометра AVANCE 500 (Bruker). Масс-спектры регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence MALDI-TOF MS, электронные спектры поглощения (ЭСП) – на спектрофотометре Unico-280 (США) в спектральном диапазоне 300–1000 нм, спектры флуоресценции – на флуориметре Varian Cary Eclipse с применением кварцевых кювет.

Квантовый выход флуоресценции определяли с помощью сравнительного метода, описанного в работе [15], с использованием в качестве стандарта фталоцианината цинка в растворе ДМСО ($\Phi_c = 0.2$) [16] по формуле:

$$\Phi_{\text{флуор}} = \frac{A_c F_x n_x^2}{A_x F_c n_c^2} \Phi_c,$$

где $\Phi_{\text{флуор}}$ – квантовый выход флуоресценции исследуемого вещества; Φ_c – квантовый выход флуоресценции стандарта; A_x – оптическая плотность исследуемого вещества на длине волны возбуждения флуоресценции; A_c – оптическая плотность стандарта на длине волны возбуждения флуоресценции; F_x – площадь, ограниченная пиком флуоресценции исследуемого вещества; F_c – площадь, ограниченная пиком флуоресценции стандарта; n_x – показатель преломления растворителя, использованного для исследуемого вещества; n_c – показатель преломления растворителя, использованного для стандарта.

Время жизни флуоресценции ($\tau_{\text{флуор}}$) измеряли на приборе Fluorescence Lifetime Spectrometer FluoTime 300 (Германия). Расчет времени жизни флуоресценции проводили с помощью программного пакета EasyTau.

Синтез 4-[2-циклогексилфеноксифталонитрила (1) проводили при помощи нуклеофильного замещения. Смесь 1.73 г (1 ммоль) 4-нитрофтало-нитрила и 1.76 г (1 ммоль) 2-циклогексилфенола растворяли в 30 мл ДМФА, затем добавляли 2.07 г (1.5 ммоль) карбоната калия, растворенного в 3 мл воды. Полученную массу нагревали при 90°C и постоянном перемешивании в течение 12 ч. После охлаждения смесь выливали в 300 мл воды, образовавшийся осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали 2-пропанолом и водой, высушивали при 60°C. Выход 68% (2.05 г).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2924; 2851 (CH₂); 2232 (C≡N); 1244 (Ar–O–Ar). ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 7.74 (d, $J = 8.7$ Гц, H³, 1H), 7.43 (dd, $J = 7.3, 2.1$ Гц, H¹, 1H), 7.34–7.19 (m, H^{5,6,7}, 3H), 6.95 (dd, $J = 7.5,$

1.8 Гц, H⁴, 1H), 2.66 (t, $J = 12.0$ Гц, H⁸, 1H), 1.81–1.75 (m, H⁹, 4H), 1.44 (q, $J = 15.0, 12.4$ Гц, H¹⁰, 4H), 1.36–1.22 (m, H¹¹, 2H).

	C	H	N
Найдено, %:	79.39;	6.05;	9.21.
Для C ₃₂ H ₂₀ N ₂ O ₂			
вычислено, %:	79.44;	6.00;	9.26.

Синтез 4,5-ди(циклогексилфеноксифталонитрила (2) осуществляли по известной методике [17]. Выход 3.33 г (70%).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2887, 2929 (CH₂), 2227 (C≡N), 1222 (Ar–O–Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 476 [M]⁺.

	C	H	N
Найдено, %:	80.50;	6.48;	5.80.
Для C ₃₂ H ₃₂ N ₂ O ₂			
вычислено, %:	80.64;	6.77;	5.88.

Синтез 4,5-ди(R-феноксифталонитрилов выполняли по методике, аналогичной получению соединения 2. В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали смесь 1.26 г (0.005 моль) 4-бром-5-нитрофтало-нитрила, 0.01 моль соответствующего замещенного фенола и 30 мл ДМФА. Затем в колбу вносили раствор 2.07 г (0.015 моль) карбоната калия в 2 мл воды, полученную реакционную массу нагревали при 80°C и перемешивали при этой температуре в течение 12 ч. По окончании нагревания реакционную массу выливали в воду, образовавшийся осадок отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали 2-пропанолом, а затем водой.

4,5-Ди(4-бензилоксифеноксифталонитрил (3) получали по общей методике из 2.00 г 4-бензилоксифенола. Выход составил 2.73 г (52%).

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 2878, 2918 (CH₂), 2232 (C≡N), 1217 (Ar–O–Ar). Масс-спектр (MALDI-TOF), $m/z = 524$ [M]⁺.

	C	H	N
Найдено, %:	77.54;	4.78;	5.28.
Для C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₄			
вычислено, %:	77.85;	4.61;	5.34.

4,5-Ди(4-фенилфеноксифталонитрил (4) получали по общей методике, используя 1.70 г 4-гидроксибифенила. Выход 3.62 г (78%).

Рис. 1. ЭСП для фталоцианинатов магния **1a–5a** в растворе ТГФ.

Рис. 2. Изменения ЭСП раствора **1a** в хлороформе при добавлении пиридина: *1* – исходный спектр; *2* – $c_{\text{пиридин}} = 0.72$ моль/л; *3* – конечный спектр.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2234 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1218 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$).
Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 465 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (100).

	C	H	N
Найдено, %:	87.69;	4.41;	5.92.
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$			
вычислено, %:	87.74;	4.34;	6.03.

Синтез комплексов магния с замещенными фталоцианинами осуществляли по стандартной методике темплатной конденсации. Тщательно растертую смесь 1 ммоль соответствующего нит-

рила (**1–7**), 3 ммоль мочевины и 0.3 ммоль тетрагидрата ацетата магния нагревали при температуре 180–190°C до затвердевания реакционной массы. После охлаждения реакционную массу измельчали, экстрагировали целевой продукт хлороформом, дальнейшую очистку проводили хроматографией на силикагеле М 60, элюируя хлороформом.

Тетра-4-[2-циклогексилфенокси]фталоцианинат магния (1a). Выход 0.18 г (60%). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924, 2852 (CH_2); 1241 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1232 (100) [$\text{M} + 2\text{H}$] $^+$.

	C	H	N
Найдено, %:	77.81;	5.91;	9.05.
Для $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{MgN}_8\text{O}_4$			
вычислено, %:	77.88;	5.88;	9.08.

Окта-4,5-(4-циклогексилфенокси)фталоцианинат магния (2a). Выход 0.36 г (78%). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924, 2859 (CH_2); 1223 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$). Масс-спектр, $m/z = 1928$ [M] $^+$.

	C	H	N
Найдено, %:	79.59;	6.75;	5.76.
Для $\text{C}_{128}\text{H}_{128}\text{MgN}_8\text{O}_8$			
вычислено, %:	79.63;	6.68;	5.80.

Окта-4,5-(4-бензилоксифенокси)фталоцианинат магния (3a). Выход 0.30 г (68%). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2912, 2833 (CH_2); 1226 ($\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}$). Масс-спектр, $m/z = 2162$ [$\text{M}-\text{H}$] $^+$.

	C	H	N
Найдено, %:	75.48;	4.53;	5.16.
Для $\text{C}_{136}\text{H}_{96}\text{MgN}_8\text{O}_8$			
вычислено, %:	75.50;	4.47;	5.18.

Окта-4,5-(4-фенилфенокси)фталоцианинат магния (4а). Выход 0.18 г (39%). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1223 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, $m/z = 1881$ $[\text{M} + \text{H}]^+$.

	C	H	N
Найдено, %:	81.59;	4.31;	5.88.
Для $\text{C}_{128}\text{H}_{80}\text{MgN}_8\text{O}_8$ вычислено, %:	81.67;	4.28;	5.95.

Тетра-4-(4-фенилфенокси)фталоцианинат магния (5а) [18]. Выход 0.82 г (68%). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1239 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, $m/z = 1209.49$ $[\text{M}]^+$; M вычислено 1209.61.

	C	H	N
Найдено, %:	78.81;	4.15;	9.10.
Для $\text{C}_{80}\text{H}_{48}\text{MgN}_8\text{O}_4$ вычислено, %:	79.44;	4.00;	9.26.

Тетра-4-[4-циклогексилфенокси]фталоцианинат магния (6а) [19]. Выход 0.16 г (52%). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2918, 2853 (CH_2); 1230 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, $m/z = 1236$ (100) $[\text{M} + 4\text{H}]^+$.

	C	H	N
Найдено, %:	77.79;	5.95;	9.04.
Для $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{MgN}_8\text{O}_4$ вычислено, %:	77.88;	5.88;	9.08.

Тетра-3-[4-циклогексилфенокси]фталоцианинат магния (7а) [19]. Выход 0.14 г (45%). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2920, 2850 (CH_2); 1244 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, $m/z = 1235$ (100) $[\text{M} + 3\text{H}]^+$.

	C	H	N
Найдено, %:	78.01;	6.03;	9.34.
Для $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{MgN}_8\text{O}_4$ вычислено, %:	77.88;	5.88;	9.08.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [20, 21], что наиболее простым и эффективным методом получения металлокомплексов фталоцианинов является “нитрильный”, который заключается в темплатной конденсации соответствующих фталонитрилов с солями металлов. Данный способ получения металлокомплексов универсален и позволяет получать целевой продукт с высокой степенью чистоты и с хорошим выходом. В связи с этим синтез магниевых комплексов R-феноксизамещенных фталоцианинов проводили сплавлением ацетата магния в присутствии мочевины с соответствующими замещенными фталонитрилами (1–7), которые получали нуклеофильным замещением нитрогруппы/атома брома в 4-нитрофталонитриле или 4-нитро-5-бромфталонитриле (схема 1).

Схема 1. Получение феноксизамещенных фталонитрилов.

Темплатную конденсацию проводили при температуре 180–190°C до затвердения реакционной массы (схема 2). Из литературы [22] известно, что комплексы магния с фталоцианинами лабильны

и могут деметаллироваться сильными кислотами до свободных лигандов. В связи с этим выделение и очистку полученных комплексов проводили с помощью экстракции хлороформом и последующей

колоночной хроматографии на силикагеле. Важно отметить, что хлороформ предварительно стабили-

зировали, пропуская через окись алюминия, чтобы исключить присутствие соляной кислоты.

Схема 2. Получение феноксизамещенных фталоцианинатов магния.

Известно [20, 23], что тетразамещенные фталоцианины образуются в виде смеси четырех изомеров положения – рандомеров с симметрией D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} и C_s . Фталоцианины, содержащие заместители в положении 3, всегда присутствуют в ожидаемой статистической смеси изомеров 12.5% C_{4h} , 25% C_{2v} , 50% C_s и 12.5% D_{2h} . Для 4-замещенных комплексов состав смеси зависит от центрального иона металла и структуры периферических заместителей. Разделить полученные изомеры трудно, а иногда и невозможно. Поэтому разделение полученных рандомеров не проводили.

В ИК-спектрах синтезированных фталоцианинов **1a–7a** зафиксированы полосы поглощения, характерные для соединений фталоцианинового ряда [24], а также полоса поглощения, характерная для арилоксигруппы, при 1223–1241 cm^{-1} , отмеченная в исходных спектрах фталонитрилах **1–7** [25]. Кроме того, для комплексов **1a**, **2a**, **6a** и **7a**, содержащих на периферии циклогексильные группы, и для соединения **3a** отмечены интенсив-

ные полосы поглощения при 2920–2833 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связи $-\text{CH}_2-$. В масс-спектрах комплексов регистрируются интенсивные сигналы, соответствующие целевым молекулярным ионам. Например, для окта-4,5-(4-циклогексилфенокси)фталоцианината магния (**2a**) зафиксирован единичный сигнал при 1928 Да, который отвечает целевому молекулярному иону $[\text{M}]^+$.

Наличие растворимости у синтезированных фталоцианинатов **1a–7a** в органических растворителях позволило изучить их спектральные характеристики. Характер электронных спектров поглощения исследуемых макроциклов демонстрирует наличие узкой и интенсивной Q-полосы, что свидетельствует о нахождении комплексов в мономерном состоянии (рис. 1). Проведено сравнение влияния природы, количества и местоположения заместителей на максимумы поглощения в различных растворителях. Показано, что для периферически замещенных металлокомплексов

Таблица 1. Спектральные характеристики замещенных фталоцианинатов магния в различных растворителях

Макроцикл	Толуол	Ацетон	ТГФ	ДМФА
1a	615, 679	610, 676	613, 676	615, 676
2a	615, 681	610, 676	613, 678	614, 679
3a	615, 682	611, 677	613, 678	614, 679
4a	615, 681	610, 676	612, 678	614, 678
5a	615, 681	610, 676	612, 677	614, 678
6a [19]	613, 681	609, 677	611, 678	611, 679
7a [19]	637, 699, 743	621, 690	625, 694	625, 695

1a–6a значение максимума поглощения в таких растворителях, как толуол, ацетон, тетрагидрофуран (ТГФ), ДМФА, хлороформ, практически не изменяется и находится в пределах 1–3 нм (табл. 1). Таким образом, можно сделать вывод о том, что за счет значительного удаления терминальных фрагментов от π -электронной системы фталоцианинового макроцикла они практически не оказывают влияния на положение Q -полосы в ЭСП в исследуемых растворителях. Для непериферически замещенного комплекса **7a** наблюдается значительный батохромный сдвиг максимума (~ 15 нм), что вызвано уменьшением энергетической щели между граничными молекулярными орбиталями. Батохромное смещение максимума в спектрах синтезированных соединений наблюдается в ряду ацетон $\approx$ ТГФ $\approx$ ДМФА $<$ толуол $<$ хлороформ (табл. 1).

В электронных спектрах поглощения соединения **1a** в вышеперечисленных растворителях по сравнению с рассматриваемым рядом макроциклов имеется незначительное отличие – присутствует уширенное плечо в области 655 нм (рис. 1). Проведено титрование пиридином раствора тетра-4-[2-циклогексилфенокси]фталоцианината магния в хлороформе для исключения агрегационных процессов, так как азотсодержащий малый органический лиганд может встраиваться между двумя фталоцианиновыми лигандами, приводя к мономеризации макроциклов. С увеличением концентрации пиридина в растворе вид электронного спектра поглощения не изменяется (рис. 2). В спектрах поглощения наблюдается увеличение Q -полосы до концентрации пиридина 0.72 моль/л, что, очевидно, связано с сольватационными особенностями пиридина по отношению к данному макроциклу, дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению интенсивности поглощения вследствие разбавления раствора. Вероятно, наличие уширенного плеча связано со стерическими затруднениями, которые испытывает терминальный циклогексильный фрагмент, находящийся в *ор-*

то-положении фенокси группы, что может привести к снижению симметрии макроцикла.

Одним из требований, предъявляемых к “идеальному” фотосенсибилизатору, является наличие высоких квантовых выходов флуоресценции, так как это обеспечит не только реализацию фотодинамического эффекта, который оценивается по значениям квантового выхода синглетного кислорода, но и одновременное проведение флуоресцентной диагностики. Исследуемый ряд металлофталоцианинов имеет довольно разнообразные заместители: с терминальными циклогексильными и фенильными фрагментами; окта- и тетразамещенные, последние из которых представлены как периферически и непериферически замещенные, циклогексильный фрагмент находится как в *пара*-, так и в *орто*-положении феноксифрагмента. Для соединений **1a–5a** были зарегистрированы спектры поглощения и возбуждения, общая спектральная картина которых подобна и имеет практически одинаковые значения максимума (табл. 2), т.е. можно сделать вывод, что конфигурация макромолекул в процессе возбуждения не изменяется. В отличие от спектральных, флуоресцентные параметры в растворе хлороформа, а именно квантовые выходы флуоресценции, достаточно чувствительны к изменениям вводимых в аннелированные бензольные кольца заместителей. Установлено, что наибольший квантовый выход флуоресценции имеют октазамещенные макроциклы, а именно соединения **2a** и **3a**. Уменьшение этого значения для фталоцианина **4a**, вероятно, связано со способностью терминального фенильного фрагмента к вращению, на которое затрачивается дополнительная энергия молекулы. Аналогичное снижение квантового выхода флуоресценции отмечается для тетразамещенных аналогов **5a** и **6a**. В ряду **1a–7a–6a** прослеживается влияние стерического эффекта на интенсивность флуоресценции. Установлено, что наибольшей флуоресцентной способностью обладают менее стерически затрудненные металлофталоцианины, а именно **6a** и **7a**.

Таблица 2. Флуоресцентные характеристики замещенных фталоцианинатов магния

Макроцикл	$\lambda_{\text{погл}}$	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{флуор}}$	Стоксов сдвиг	$\Phi_{\text{флуор}}$	$\tau_{\text{флуор}}$, нс	χ^2
	нм						
1a	684	683	694	10	0.20	4.53	1.21
2a	685	685	695	10	0.43	5.07	1.12
3a	685	685	695	10	0.41	5.36	1.11
4a	684	684	691	7	0.31	5.27	1.03
5a	683	683	694	11	0.34	5.60	1.05
6a [19]	684	686	695	11	0.36	5.84	1.04
7a [19]	704	704	716	12	0.33	5.50	1.03

Для полученных соединений затухание флуоресценции определяли методом счета одиночных фотонов с корреляцией по времени (Time Correlated Single Photon Counting). Кривая затухания для всех соединений была описана моноэкспоненциальной функцией. В среднем время жизни флуоресценции составляло 5.5 нс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нуклеофильным замещением нитрогруппы/атома брома в 4-нитрофталоцианине или 4-нитро-5-бромфталоцианине на производные фенола получены замещенные R-феноксифталоцианины с закономерно изменяющимися заместителями. Темплатной конденсацией последних с ацетатом магния образованы соответствующие замещенные фталоцианинаты магния. Спектральные характеристики исследованы в широком ряду растворителей (толуол, ацетон, тетрагидрофуран, ДМФА, хлороформ). Показано, что положение максимума в электронных спектрах поглощения для периферически замещенных макрогетероциклов (**1a–6a**) практически не изменяется и находится в пределах

1–3 нм. При переходе от периферически к непериферически замещенному фталоцианину (**7a**) наблюдается значительный батохромный сдвиг максимума. Для всех исследуемых фталоцианинатов магния в ряду ацетон $\approx$ ТГФ $\approx$ ДМФА < толуол < хлороформ регистрируется батохромное смещение Q-полосы. Наибольшими квантовыми выходами флуоресценции обладают октазамещенные макроциклы, у которых терминальный фрагмент не способен к вращению (**2a**, **3a**).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 17-73-20017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Рис. 3. Кривые затухания флуоресценции: 1 — для стандарта (водный раствор Iudox); для макроциклов в растворе хлороформа: 2 — **1a**, 3 — **4a**, 4 — **5a**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gounden D., Nombona N., van Zyl W.E.* // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 420. P. 213359. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213359>
2. *Pereira G.F., Tasso T.T.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 519. P. 120271. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120271>
3. *Wong R.C.H., Lo P.C., Ng D.K.P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 379. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.006>
4. *Urbani M., Ragoussi M.E., Nazeeruddin M.K. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 381. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.007>
5. *Nyokong T., Antunes E.* // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. № 15–16. P. 2401. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.016>
6. *Vashurin A., Maizlish V., Kuzmin I. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2017. V. 21. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1142/S108842461750002X>
7. *Ekineker G., Göksel M.* // *Tetrahedron.* Pergamon. 2020. V. 76. № 5. P. 130878. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130878>
8. *Ramachandran R., Hu Q., Rajavel K. et al.* // *J. Power Sources.* 2020. V. 471. P. 228472. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228472>
9. *Gradova M.A., Ostashevskaya I., Gradov O. et al.* // *Macrocyclics.* 2018. V. 11. № 4. P. 404. <https://doi.org/10.6060/mhc181001g>
10. *Erzunov D., Vashurin A., Koifman O.* // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. P. 2250. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2364-4>
11. *Voronina A., Filippova A., Znoiko S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 11. P. 1407. <https://doi.org/10.1134/S0036023615110236>
12. *Lebedeva N., Kumeev R., Alper G. et al.* // *J. Solut. Chem.* 2007. V. 36. № 6. P. 793. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9148-z>
13. *Vashurin A., Badaukaite R., Futerman N. et al.* // *Pet. Chem.* 2013. V. 53. № 3. P. 197. <https://doi.org/10.1134/S0965544113030122>
14. *Rio Y., Rodríguez-Morgade M.S., Torres T.* // *Org. Biomol. Chem.* 2008. V. 6. № 11. P. 1877. <https://doi.org/10.1039/b800617b>
15. *Fery-Forgues S., Lavabre D.* // *J. Chem. Educ.* 1999. V. 76. № 9. P. 1260. <https://doi.org/10.1021/ed076p1260>
16. *Ogunsipe A., Maree D., Nyokong T.* // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 650. № 1–3. P. 131. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00155-8)
17. *Znoiko S., Tolstykh N., Mikhailova A. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 12. P. 2289. <https://doi.org/10.1134/S1070363220120117>
18. *Tikhomirova T., Peledina A., Maizlish V. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 4. P. 742. <https://doi.org/10.1134/S1070363218040199>
19. *Botnar A., Tikhomirova T., Kazaryan K. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1238. P. 130438. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130438>
20. *Kadish K., Smith K., Guillard R.* *The porphyrin handbook.* N.Y.: Academic Press, 2000. 284 p.
21. *Шапошников Г., Кулинич В., Майзлиш В.М.* Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. 480 с.
22. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1976. 280 с.
23. *Rager C., Schmid G., Hanack M.* // *Chem. A Eur. J.* 1999. V. 5. № 1. P. 280. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990104\)5:1<280::AID-CHEM280>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990104)5:1<280::AID-CHEM280>3.0.CO;2-0)
24. *Robinson J.W.* *Practical Handbook of Spectroscopy.* Boca Raton: Routledge, 2017. 944 p.
25. *Дайер Д.Р.* Приложения адсорбционной спектроскопии органических соединений / Пер. с англ. Ивановой В. М.: Химия, 1970. 163 с.