

**Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
Національна академія наук України**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДОВБІЙ ЯН МИХАЙЛОВИЧ

УДК 546.(824+831+832):667.287:

547(442+565.2+587.2+269.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФТАЛОЦІАНІНОВИХ
КОМПЛЕКСІВ ЦИРКОНІЮ(IV) ТА ГАФНІЮ(IV) З
ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНИМИ β - КЕТОЄНОЛЬНИМИ
ХРОМОФОРНИМИ ЛІГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

10 – природничі науки, 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 Я.М. Довбій

Науковий керівник: Черній Віктор Ярославович, доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Довбій Я.М Синтез, будова та властивості фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими β -кетоснольними хромофорними лігандами – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 «Неорганічна хімія» (102-Хімія). – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено розробці методів функціоналізації фталоціанінових комплексів цирконія та гафнія реакцією лігандного обміну між дикарбоксилатофталоціанінатами зазначених металів і β -кетоснолами, а саме, конденсованими з альдегідів похідними дегідрацетової кислоти, N-алкіламіно- β -кетоснолами та куркуміном. В роботі порівняні два варіанти проведення реакції Кневенагеля для ДГА. За оптимізованою методикою хімічного синтезу (кип'ятіння в спиртах за присутністю триетиламіну, взятого в якості органічної основи) було отримано запланований ряд лігандних хромофорних халконів, що містять різноманітні за природою функціональні замісники, це надало різних фізико-хімічних властивостей продуктам. Методом РСА доведена їх будова, що характеризується транс-розташуванням замісників по відношенню до β -кетоснольного фрагменту дегідрацетової кислоти. Описані їх ПМР та ЕП спектральні характеристики корелюють з електронними властивостями замісників.

Вивчена взаємодія конденсованих похідних ДГА з первинними аліфатичними амінами, яка полягає у запропонованому механізмі реакції (утворення солі, її дисоціація, нуклеофільна атака аміно- групи атому вуглеця піранового циклу з подальшим його розкриттям та декарбоксілюванням). Встановлено, що перебіг реакції залежить від просторової будови алкіл аміну. Для N-алкіл- ізо-амінів таке перетворення вимагає вищих температур та більшого часу у порівнянні з нормальними. У випадку трет-бутиламіну реакція призводить лише до утворення відповідної солі. Будова отриманих

продуктів доведена мас-спектрометричним та РСА дослідженнями, яка охарактеризована у планарному розташуванні полієнового ланцюга та фрагменту β -кетоенолу, що кон'югований з ароматичним кільцем.

Встановлено вивченням ПМР спектрів, що N-алкіламіно- β -кетоеноли у розчинах знаходяться у вигляді таутомерних ізомерів. За оптимізованою методикою синтеза було отримано ряд раніше неописаних лігандів, що містять у складі молекули аміно- та β -кетоенольний фрагмент, з хромофорним елементом у вигляді поліметинового ланцюга.

Були вивчені спектрально-люмінесцентні властивості алкіламіно- β -кетоенолів та їх агрегатів з нативними (інсулін, лізоцим, БСА) білками а також з фібрилярним інсуліном та лізоцимом. Встановлено, що для даних барвників інтенсивність флуоресценції у присутності фібрилярного інсуліну удесятки разів (для L22 у 60 разів) вища у порівнянні з присутністю нативного білка. Ця властивість дала змогу запропонувати цей клас барвників як зонди для виявлення фібрилярних агрегатів та специфічних сенсорів для моніторингу процесів фібрилоутворення.

На основі даних отриманих при синтезі раніше невідомих модельних зразків фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з протокахетового альдегіду, дегідрацетової кислоти та 8-оксихіноліну були обрані оптимальні стартові дикарбоксилатофталоціанінати Zr та Hf (у порівнянні з $PcZrCl_2$, $PcHfCl_2$) та встановлені оптимальні умови проведення реакції лігандного обміну (кип'ятіння у толуолі). Показано що різна будова лігандів (дентанність та наявність координаційних центрів) призводить до утворення різних за кількістю замісників позаплощинно координованих по відношенню до центрального атому металу комплексів. Методами ЯМР, мас-спектрометрії доведена їх будова. Комплекси отримані з 8-оксихіноліну та дегідрацетової кислоти містять у своєму складі по два однакових відповідних ліганди, які розміщені в цис- або транс- положенні по відношенню один до одного, що обумовлено несиметричністю їх структури.

Отримані 2 нові комплекси цирконію та гафнію з куркуміном, склад яких

відповідає $PcMe(cure)_2$. Встановлена їх симетрична будова та досліджені ЕСП та спектри збудження флуоресценції в різних розчинниках, які суттєво відмінними для ацетонітрилу, особливо в області поглинання куркумінових лігандів та В полоси фталоціанінового фрагменту, що пояснюється різною ефективністю процесів переносу енергії між даними структурними елементами молекули в процесі збудження комплексу до вищих електронних станів.

Виходячи з ряду конденсованих похідних ДГА були отримані раніше неописані змішанолігандні комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію. Методами ЯМР та масс-спектрометрії встановлена та доведена їх будова, уявлення про яку збігається з даними отриманими для модельного $PcMe(DHA)_2$ комплексу.

Встановлено, що виходячи N-алкіламіно- β -кетоенолів та дикарбоксилатофталоціанінатив Zr чи Hf можна отримати комплекси з лише одним хромофорним лігандом та карбоксилатним фрагментом. що не вдалося додатково замістити. Будова одержаних комплексів встановлена та доведена методами ЯМР та хроматомас-спектрометрії.

Завдяки присутності хромофорної функції ліганду вдалося вплинути на оптичні властивості отриманих комплексів, що проявляється у спектрах електронного поглинання.

Ключові слова: позаплощинно координовані фталоціанінові комплекси, цирконій, гафній, N-алкіламіно- β -кетоеноли, дегідрацетова кислота, синтез.

SUMMARY

Dovbii Y.M. " Synthesis, structure, and properties of phthalocyanine complexes of zirconium (IV) and hafnium (IV) with out-of-plane coordinated β -ketoenol chromophore ligands " – Manuscript.

Thesis for the academic degree of the candidate of chemical sciences, speciality «Inorganic chemistry» (102 - Chemistry). V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the elaboration of methods for functionalization of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium using ligand exchange reaction between dicarboxylatophthalocyaninates of these metals and β -ketoenols, which were condensed from aldehydes derivatives of dehydroacetic acid, N-alkylamino-N-ketoenols and curcumin. This dissertation paper compares two variants of the Knevenagel reaction for dehydroacetic acid (DHA). According to the optimized method of chemical synthesis (boiling in alcohols in the presence of triethylamine, taken as an organic basis), the planned series of ligand chromophore chalcones containing various functional substituents was obtained. This led to the fact that the final products had different physicochemical properties. Their structure, characterized by the trans-arrangement of substituents with respect to the β -ketoenol fragment of dehydroacetic acid, was proved by the X-ray diffraction method of analysis. Described PMR and EP spectral characteristics completely correlate with electronic properties of the substituents.

The interaction of condensed DHA derivatives with primary aliphatic amines, which consists of the proposed reaction mechanism (salt formation, dissociation, nucleophilic attack of the amino group of the carbon atom of the pyran cycle with its subsequent disclosure and decarboxylation) has been studied. It was found that the course of the reaction depends on the dimensional structure of the alkyl amine. This conversion for N-alkyl-iso-amines requires higher temperatures and longer time than normal amines. In case of tert-butylamine, the reaction leads only to the formation of the appropriate salt. The structure of the obtained products was proved by mass spectrometric and X-ray diffraction and it looks like planar arrangement of the polyene chain with β -ketoenol fragment conjugated to the aromatic ring.

It was established by studying the PMR spectra that N-alkylamino- β -ketoenols in solutions are in the form of tautomeric isomers. A number of previously undescribed ligands containing an amino- and β -ketoenol fragment with a

chromophore element in the form of a polymethine chain were obtained by an optimized synthesis method.

The spectral-luminescent properties of alkylamino- β -ketoenols and their aggregates with native (insulin, lysozyme, BSA) proteins as well as aggregates with fibrillar insulin and lysozyme were studied. It was found that for these dyes (colorant) the fluorescence intensity in the presence of fibrillar insulin is ten times higher than in the presence of native protein and for L22 even 60 times higher. The property mentioned above allows to offer this class of dyes as probes for detecting fibrillar aggregates and specific sensors for monitoring fibril formation processes.

The optimal starting dicarboxylatophthalocyanates Zr and Hf were selected (in comparison with PcZrCl_2 , PcHfCl_2) according to the data obtained in the synthesis of previously unknown model samples of phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium from protocatechuic aldehyde, dehydroacetic acid and 8-oxyquinoline. Also optimal conditions for the ligand metathesis reaction in boiling toluene was found.

It was shown that the different structure of ligands (dentance and the presence of coordination centers) leads to the formation of different number of substituents extraplanally coordinated in relation to the central metal atom of the complexes. Their structure was proved by NMR and mass spectrometry. Complexes obtained from 8-oxyquinoline and dehydroacetic acid contain two identical appropriate ligands, which are placed in the cis- or trans-position relative to each other due to the asymmetry of their structure.

It was obtained 2 new complexes of zirconium and hafnium with curcumin. Their composition corresponds to $\text{PcMe}(\text{curc})_2$. Their symmetrical structure was identified. Also ESP and fluorescence excitation spectra in different solvents were studied. It was found that they are significantly different from acetonitrile, especially in the field of absorption of curcumin ligands and B-band of phthalocyanine fragment. It can be due to the different efficiency of energy transfer processes between these structural elements of the molecule in the process of excitation of the complex to higher electronic states.

New phthalocyanines mixed ligand complexes of zirconium and hafnium which were not described previously were obtained according to a number of condensed DHA derivatives. NMR and mass spectrometry have been used to establish and prove their structure which completely meets data obtained for the model $\text{PcMe}(\text{DHA})_2$ complex.

It was found that starting from N-alkylamino-N-ketoenols and dicarboxylatophthalocyaninates Zr or Hf it is possible to obtain complexes with only one chromophore ligand and carboxylate fragment which could not be further replaced. The structure of the obtained complexes was established and proved by NMR and chromato-mass spectrometry. Due to the presence of chromophore function of the ligand, it was possible to influence the optical properties of the obtained complexes. This can be observed in electron absorption spectra.

Key words: extraplanally coordinated phthalocyanine complexes, zirconium, hafnium, N-alkylamino- β -ketoenols, dehydroacetic acid, synthesis.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Черний В.Я. Синтез и свойства фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой / В.Я. Черний, Я.М. Довбий, И.Н. Третьякова, О.В. Севериновская, С.В. Волков // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81. – №1. – С.3 – 7.
2. Kovalska V. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates / Kovalska V., Chernii S., Losytskyu M., Dovbii Y., Tretyakova I., Czerwieniec R., Volkov S. // *Dyes and Pigments* (2016). 132, 274–281. doi:10.1016/j.dyepig.2016.04.053.
3. Starukhin A. Photophysical Features of Phthalocyanines Metallocomplexes with Out-of-Plane Ligands / Starukhin A., Gorski A., Knyukshto V., Kijak M., Tretyakova I., Dovbii Y., Chernii V. // *Universal Journal of Physics and Application* – 2017. – 11(4). – P.109–114. DOI: 10.13189/ujpa.2017.110403.
4. Черний В.Я. Фталоцианины циркония и гафния с внеплоскостно координированными куркуминатными лигандами – синтез и спектральные свойства / В.Я. Черний, И.Н. Третьякова, Я.М. Довбий, А.В. Горский // Укр. хім. журн. –2017.– Т. 83. – №12. – С.69 – 75. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).
5. Kovalska V. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils / Kovalska V., Chernii S., Losytskyu M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Yarmoluk S. // *New J. Chem.*, – 2018.– 42(16).–P.13308–13318. DOI: 10.1039/c8nj01020j.
6. Черний В.Я. Кристалічна будова і таутомерія у розчинах алкіламіно - β -кетоснолів / В.Я. Черний, Я.М. Довбий, Р. Червінець, І.М. Третьякова // Укр. хім. журн. –2019.– Т. 85. – №8. – С.73 – 82. DOI:10.33609/0041-6045.85.8.2019.73-82. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів,

інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Довбій Я.М. Синтез і спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з дегідрацетовою кислотою та її похідними / Томачинська Л.А., Черній В. Я., Довбій Я.М., Третьякова І.М., Волков С. В // 6-та Українсько-польська науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології"(ЕЛІТ-2014) – Чинадієво, Україна. – 28- 31 серпня, –2014.–С.193–195.

8. Довбий Я.М. Синтез и спектральные свойства смешанолигандных фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с производными дегидрацетовой кислоты / Черний В. Я., Довбий Я.М., Третьякова И.Н., Волков С. В // XIX-та Українська конференція з неорганічної хімії, Одеса, Україна. – 7–11 вересня, – 2014 р. – С. 75.

9. Довбій Я.М. Похідні дегідрацетової кислоти, як ліганди для синтезу нових координаційних сполук, що містять у своєму складі два хромофори / Довбій Я.М., Черній В. Я., Третьякова І.М., Волков С. В // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015", Харків, Україна. – 20–22 квітня, – 2015 р. – С. 25–26.

10. Dovbii Y. Study of amino-substituted β -ketoenole dyes as fluorescent probes for amyloid fibril detection / Chernii S.V., Kovalska V.B., Tretyakova I.M., Dovbii Y., Yarmoluk S.M., Volkov S.V. // IV-та Міжнародна науково-практична конференція "Сучасні проблеми біології, екології та хімії" – Запоріжжя, Україна. – 13–15 травня, – 2015 р. – С. 101–102.

11. Dovbii Y. Photophysical study of phthalocyanines metallocomplexes with out-of-plane ligands / A. Starukhin, V. Kniukshto, T. Raichonok, V. Chernii, I. Tretyakova, Y. Dovbiy, S. Volkov, S. Gawinkowski, A. Gorski // The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds – Krakov, Poland. – July 5–9, 2015. – P. 209.

12. Dovbii Y. Synthesis and mass spectrometric fragmentation of the phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with out-of-plane coordinated protocatechuic aldehyde / V. Chernii, I. Tretyakova, Y. Dovbii, S. Korobko, O. Severynovska, R. Czerwieniec // Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" – Kyiv, Ukraine. – May 17 – 18, – 2016. – P.54.

13. Довбій Я.М. Фталоціанінові комплекси Zr та Hf з позаплощинно координованими барвниками на основі β -кетоенолів // Довбій Я.М., Черній В. Я., Третьякова І.М., Горський А. В., Старухін А. С. / Наукова конференція молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України – Київ, Україна. 17 – 18 листопада, – 2016.– С. 16–17.

14. Довбій Я.М. Синтез, будова та спектрально-люмінесцентні властивості похідних аміно- β -кетоенолів // Довбій Я.М., Черній В. Я., Третьякова І.М., Коробко С.В., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній С.В., Горський А.В. // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» – Житомир, Україна. – 17–18 травня, – 2017 р. – С. 168–170.

15. Довбій Я.М. Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з алкіламіно- β -кетоенольним та карбоксилатним лігандами // Черній С.В., Довбій Я.М., Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній В. Я., Коробко С.В., Горський А.В. / X-та Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"(ХКЧ'18) – Харків, Україна. – 23–25 квітня, – 2018 р. – С. 204–205.

16. Довбій Я.М. Синтез та спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінів цирконію та гафнію з деканоатним та алкіламіно- β -кетоенольним лігандами // Довбій Я.М., Черній В.Я., Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Черній С.В., Лосицький М.Ю., Горський А.В. / II-га Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" – Житомир, Україна. – 16 травня, – 2018 р. – С. 140–143.

17. Dovbii Y. Zr and Hf phthalocyanine complexes with ketoenole ligands: solvent dependence of intramolecular energy transfer efficiency // Chernii S.V., Chernii V.Y., Dovbii Y.M., Tretyakova I.M., Losytskyu M.Y., Kijak M., Gorski A. / – 8th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" PLMMP – Київ, Україна. – 18-22 травня, – 2018 р. – С. 194.

18. Dovbii Y. MALDI and GALDI Mass Spectrometry Investigation of Fragmentation of Zirconium and Hafnium Phthalocyanines with Out-of-plane Ligands // Severinovskaya O.V., Dovbii Y.M., Chernii V.Y., Tretyakova I.M., Gorski A.V. / Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" – Kyiv, Ukraine. – May 23–24, – 2018. – P.143.

19. Довбій Я.М. Фталоціаніни цирконію та гафнію з алкіламіно β- кетосольним лігандом // Черній В. Я., Довбій Я.М., Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній С.В., Коробко С.В., Горський А.В. /// XX-та Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених, Дніпро, Україна. – 17–20 вересня, 2018. – С. 56.

Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

20. В.Я. Черний Синтез фталоцианиновых комплексов d- и f-металлов / В.Я. Черний, И.Н. Третьякова, Я.М. Довбий, С.В. Волков // Укр. хім. журн. – 2015.– Т. 81. – №11. – С.34 – 38.

21. Y.M. Dovbii. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine / Y.M. Dovbii, V.Y. Chernii, I.M. Tretyakova, A.V. Gorski, A.S. Starukhin, S.V. Volkov // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81. – №12. – С.79 – 82.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
SUMMARY	4
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	8
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	15
СПОЛУКИ ЯКІ ОПИСАНІ У РОБОТІ	17
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	29
1.1 Будова та властивості фталоціанінів	29
1.2 Аксіально та позаплощинно координовані комплекси металофталоціанінів	32
1.3 Методи синтезу позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV)	34
1.4 Будова позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV)	37
<i>Висновки до розділу 1</i>	53
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСІВ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	54
2.1 Вихідні речовини та матеріали	54
2.2 Фізико-хімічні методи дослідження використані у роботі	54
2.3 Синтез лігандів	59
2.3.1 Загальна методика синтезу конденсованих похідних дегідрацетової кислоти	59
2.3.2 Загальна методика синтезу N-алкіламіно- β -кетоснолів	63
2.4 Синтез вихідних фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV)	68
2.5 Синтез модельних фталоціанінових систем	69
2.5.1 Фталоціаніни цирконію(IV) та гафнію(IV) бісдибензоїлметанати	69

2.5.2	Методики синтезу біс(8-оксихіноліно)фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV)	70
2.5.3	Методики синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з дегідрацетовою кислотою	71
2.6	Синтез фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими хромофорами	73
2.6.1	Загальна методика синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з куркумінатними лігандами	73
2.6.2	Комплекси фталоціанінів цирконію(IV) з позаплощинно координованими халконами – похідними дегідрацетової кислоти	74
2.6.3	Різнолігандні комплекси фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими деканоатним та алкіламіно- β -кетоенолатним лігандами	76
	<i>Висновки до розділу 2</i>	79
	РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ДЕГІДРАЦЕТОВОЇ КИСЛОТИ З ХЕЛАТУЮЧИМ ФРАГМЕНТОМ	80
3.1	Синтез та будова халконів на основі дегідрацетової кислоти	80
3.1.1	Конденсація дегідрацетової кислоти з альдегідами за реакцією Кневенагеля	80
3.1.2	Будова та спектральні властивості халконів – похідних дегідрацетової кислоти	81
3.2	Синтез та будова алкіламіно- β -кетоенольних сполук	87
3.2.1	Розмикання піранового циклу похідних дегідрацетової кислоти з утворенням алкіламіно- β -кетоенолів	88
3.2.2	Будова алкіламіно- β -кетоенолів	91
3.2.3	РСА алкіламіно- β -кетоенолів	96
3.3	Спектрально-люмінесцентні властивості вільних алкіл-аміно- β -кетоенолів у розчинах та у присутності нативних і фібрилярних білків	98
3.3.1	Спектрально-люмінесцентні властивості вільних алкіламіно- β -кетоенолів та в присутності білків	99

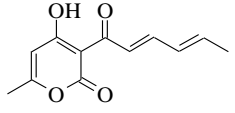
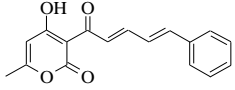
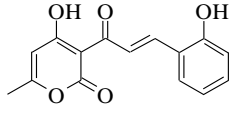
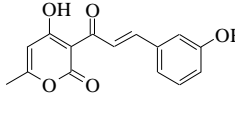
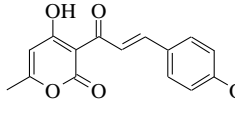
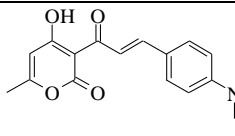
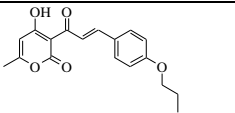
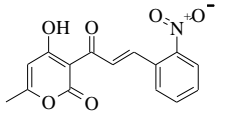
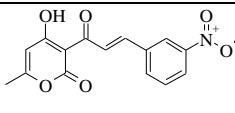
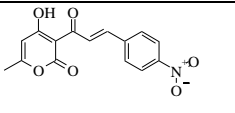
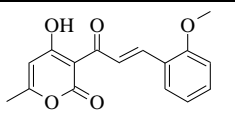
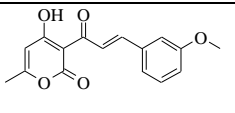
3.3.2 Спектрально-люмінесцентні властивості алкіламіно- β -кетосенолів в присутності фібрилярних білків	100
<i>Висновки до розділу 3</i>	103
РОЗДІЛ 4 ФТАЛОЦІАΝІНОВІ КОМПЛЕКСИ ЦИРКОНІЮ(IV) ТА ГАФНІЮ(IV) З ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНИМИ ХРОМОФОРНИМИ ЛІГАНДАМИ	105
4.1 Синтез, будова та оптичні властивості, модельних позаплощинно координованих фталоціанінів цирконію та гафнію	106
4.1.1 Біс-(добензоїлметанато)фталоціанінати Zr та Hf ($PcM(Dbm)_2$)	106
4.1.2 Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з протокатеховим альдегідом	109
4.1.3 Біс(8-оксихінолімато)фталоціаніни цирконію і гафнію	111
4.1.4 Біс(дегідроацетато)фталоціанінати цирконію та гафнію	114
4.2 Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими хромофорними лігандами	119
4.2.1 Фталоціаніни цирконію та гафнію з куркуміном	119
4.2.2 Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими халконами – похідними дегідрацетової кислоти	125
4.2.3 Змішанолігандні фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з деканоатним та алкіламіно- β -кетосенольним-лігандами	130
<i>Висновки до розділу 4</i>	134
ВИСНОВКИ	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	137
ДОДАТОК А	158

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

acac	ацетилацетон
Ar	арил
Bns	бензоїн
btfa	бензоїлтрифторацетон
D	оптична густина
Da	Дальтон
DABCO	1,4-дизабіцикло[2.2.2]октан
Dbm	дибензоїлметан
dik	дикетон
ESI	електроспрей іонізація
Et	етил
GALDI	графіт асоційована лазерна десорбція
L	ліганд
m	маса
MALDI	матрично асоційована лазерна десорбція
Me	метил
MS	мас-спектрометрія
Pc	фталоціаніновий ліганд
PcM	металофталоціанін
Ph	феніл
t-Bu	трет-бутил
X	аніон
λ	довжина хвилі
λ_A	максимум поглинання
λ_{\max}	максимум довжини хвилі
λ_F	максимум флуоресценції
$\Delta\lambda$	стоксів зсув
σ_p	електроноакцепторність
τ	час життя збудженого стану
τ_D	характеристичний час дифузії
η	квантовий вихід фотоструму
ε	молярний коефіцієнт екстинкції
Φ_F	квантовий вихід флуоресценції
A	оптична густина

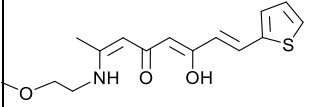
ВЗМО	вища зайнята молекулярна орбіталь
д	дублет
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФ	диметилформамід
ЕСП	електронний спектр поглинання
$E_{\text{ф}}$	енергія активації фотопровідності
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
к	квадруплет
КР	комбінаційне розсіювання
КЧ	координаційне число
Кол. суп.	коливальний супутник
м	мультиплет
М	метал
м.ч.	мільйонна частка
МО	молекулярна орбіталь
НВМО	нижня вільна молекулярна орбіталь
нс	наносекунда
ПМР	протонний магнітний резонанс
РЗЕ	рідкоземельні елементи
РСА	рентгено-структурний аналіз
с	синглет
т	триплет
ТГФ	тетрагідрофуран
ТМС	тетраметилсилан
ТРР	тетрафенілпорфірин
ТХБ	1,2,4-трихлорбензол
ФДТ	фотодинамічна терапія
ХСЕ	хлор-срібний електрод
ЦА	центральний атом
ш	широкий
ЯМР	ядерний магнітний резонанс

СПОЛУКИ ЯКІ ОПИСАНІ У РОБОТІ

№	Хімічна формула	Структурна формула
L1	3-(2E,4E)-гекса-2,4-диєноіл-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L2	4-гідрокси-6-метил-3-((2E,4E)-5-фенілпента-2,4-диєноіл)-2H-піран-2-он.	
L3	(E)-4-гідрокси-3-(3-(3-гідроксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2H-піран-2-он	
L4	(E)-4-гідрокси-3-(3-(4-гідроксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2H-піран-2-он	
L5	(E)-4-гідрокси-3-(3-(2-гідроксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2H-піран-2-он	
L6	(E)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрілоіл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L7	(E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(4-пропоксифеніл)акрілоіл)-2H-піран-2-он	
L8	(E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(2-нітрофеніл)акрілоіл)-2H-піран-2-он	
L9	(E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(3-нітрофеніл)акрілоіл)-2H-піран-2-он	
L10	(E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(4-нітрофеніл)акрілоіл)-2H-піран-2-он	
L11	(E)-4-гідрокси-3-(3-(2-метоксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2H-піран-2-он	
L12	(E)-4-гідрокси-3-(3-(3-метоксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2H-піран-2-он	

L13	(E)-3-(3-(2,4-диметоксифеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L14	(E)-3-(3-(3,5-диметоксифеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L15	(E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(3,4,5-триметоксифеніл)акрилоїл)-2H-піран-2-он.	
L16	3-цинамоїл-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L17	(E)-3-(3-(4-етилфеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L18	(E)-3-(3-(4-фторфеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L19	(E)-3-(3-(бензо[d][1,3]діоксол-5-іл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L20	(E)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он	
L21	(2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-10-феніл-2-(пропіламіно)дека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L22	(2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-((2-гідроксиетил)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L23	(2E,5Z,7E,9E)-2-(аліламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L24	(2E,5Z,7E,9E)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L25	(2E,5Z,7E,9E)-2-(вт-бутиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	

L26	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-(ізобутиламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L27	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-((2-метоксиетил)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L28	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-((3-метоксипропіл)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L29	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-2-(гептиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он	
L30	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-2-(додециламіно)-6-гідрокси-8-(4-пропоксифеніл)окта-2,5,7-триєн-4-он	
L31	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(4-(диметиламіно)феніл)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-он	
L32	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)-8-фенілокта-2,5,7-триєн-4-он	
L33	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(бензо[d][1,3]діоксол-5-їл)-2-(3-диметиламіно)пропіламіно)-6-гідроксиокта-2,5,7-триєн-4-он	
L34	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-2-(бензиламіно)-6-гідрокси-8-(4-пропоксифеніл)окта-2,5,7-триєн-4-он	
L35	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(4-етилфеніл)-6-гідрокси-2-(метиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-он	
L36	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(бензо[d][1,3]діоксол-5-їл)-6-гідрокси-2-(метиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-он	
L37	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(4-(диметиламіно)феніл)-2-(3-диметиламіно)пропіламіно)-6-гідроксиокта-2,5,7-триєн-4-он	
L38	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-(2-гідроксиетиламіно)-8-(4-пропоксифеніл)окта-2,5,7-триєн-4-он	

L39	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)-8-(тіофен-2-їл)окта-2,5,7-триєн-4-он	
K1	Фталоціанін цирконію(IV) дихлорид	PcZrCl ₂
K2	Фталоціанін гафнію(IV) дихлорид	PcHfCl ₂
K3	Фталоціанін цирконію(IV) біс-деcanoат	PcZr(C ₈ H ₁₇ COO) ₂
K4	Фталоціанін гафнію(IV) біс-деcanoат	PcHf(C ₈ H ₁₇ COO) ₂
K5	Фталоціанін цирконію(IV) біс-дибензоїлметанат	PcZrDbm ₂
K6	Фталоціанін гафнію(IV) біс-дибензоїлметанат	PcHfDbm ₂
K7	Біс(8-оксихіноліно)фталоціанінат цирконію (IV)	PcZrOx ₂
K8	Біс(8-оксихіноліно)фталоціанінат гафнію (IV)	PcHfOx ₂
K9	Біс(дегідроацетато)фталоціанінат цирконію (IV)	PcZr(dha) ₂
K10	Біс(дегідроацетато)фталоціанінат гафнію (IV)	PcHf(dha) ₂
K11	Біс(куркумінато)фталоціанінат цирконію (IV)	PcZr(curc) ₂
K12	Біс(куркумінато)фталоціанінат гафнію (IV)	PcHf(curc) ₂
K13	Біс-[3-(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-гекса-2,4-диєноіл-4-гідрокси-6-метил-2 <i>H</i> -піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L1) ₂
K14	Біс-[4-гідрокси-6-метил-3-((2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-5-фенілпента-2,4-диєноіл)-2 <i>H</i> -піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L2) ₂
K15	Біс-[(<i>E</i>)-4-гідрокси-3-(3-(3-гідроксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2 <i>H</i> -піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L4) ₂
K16	Біс-[(<i>E</i>)-4-гідрокси-3-(3-(4-гідроксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2 <i>H</i> -піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L5) ₂
K17	Біс-[(<i>E</i>)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрілоіл)-4-гідрокси-6-метил-2 <i>H</i> -піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L6) ₂

K18	Біс-[(Е)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат гафнію	PcHf(L6) ₂
K19	Біс-[(Е)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(4-прогроксуфеніл)акрилоїл)-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L7) ₂
K20	Біс-[(Е)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(4-пропоксифеніл)акрилоїл)-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат гафнію	PcHf(L7) ₂
K21	Біс-[(Е)-4-гідрокси-3-(3-(2-метоксифеніл)акрилоїл)-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L11) ₂
K22	Біс-[(Е)-3-(3-(4-етилфеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L17) ₂
K23	Біс-[(Е)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcZr(L20) ₂
K24	Біс-[(Е)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію	PcHf(L20) ₂
K25	(2E,5Z,7E)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)-8-фенілокта-2,5,7-триєн-4-онато фталоціанінат цирконію деканоат	PcHf(C ₉ H ₁₉ COO)L32
K26	(2E,5Z,7E)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)-8-фенілокта-2,5,7-триєн-4-онато фталоціанінат гафнію деканоат	PcHf(C ₉ H ₁₉ COO)L32
K27	(2E,5Z,7E)-8-(бензо[d][1,3]діоксол-5-їл)-2-(3-(диметиламіно)пропіламіно)-6-гідроксиокта-2,5,7-триєн-4-онато-фталоціанінат цирконію деканоат	PcZr(C ₉ H ₁₉ COO)L33

K28	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(бензо[<i>d</i>][1,3]діоксол-5-їл)-2-(3-(диметиламіно) пропіламіно)-6-гідроксиокта-2,5,7-триєн-4-онато-фталоціанінат гафнію деканоат	PcHf(C ₉ H ₁₉ COO)L33
K29	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(4-(диметиламіно)феніл)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-онато-фталоціанінат цирконію деканоат	PcZr(C ₉ H ₁₉ COO)L31
K30	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-8-(4-(диметиламіно)феніл)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-онато-фталоціанінат гафнію деканоат	PcHf(C ₉ H ₁₉ COO)L31
K31	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-((2-метоксиетил)-аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онато фталоціанінат цирконію деканоат	PcZr(C ₉ H ₁₉ COO)L27
K32	(2 <i>E</i> ,5 <i>Z</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>E</i>)-6-гідрокси-2-((2-метоксиетил)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онато фталоціанінат гафнію деканоат	PcHf(C ₉ H ₁₉ COO)L27

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний розвиток науки, а особливо таких сфер як мікроелектроніка, фотоніка, молекулярна біологія та фармакологія, обумовлює неспадаючий інтерес до пошуку нових сполук та матеріалів на їх основі. Суть такого пошуку полягає в поєднанні декількох функцій у складі однієї молекули речовини, що може бути як предметом так і об'єктом практично всіх галузей хімії, зокрема координаційної хімії, де окреме місце зайняли металофталоціанінові комплекси.

Завдяки особливим хімічним та фізичним властивостям (пласка циклічна π -ароматична система, висока термічна стійкість, здатність до окиснення, інтенсивне забарвлення у області 650-750 нм, високий коефіцієнт екстинкції $\approx 10^5$ - 10^6 , напівпровідникові властивості, чутливість до допуючих речовин) вони знайшли застосування як пігменти, барвники, сенсори, напівпровідники, фотопровідні, електрохромні, рідкокристалічні матеріали.

Досить часто для поліпшення оптичних властивостей таких матеріалів необхідно змінити діапазон їх оптичного поглинання. Відомо, що фізичні і хімічні властивості фталоціанінових систем залежать від природи центрального атома металу і замісників в макроциклі. При цьому, центральні атоми металів з високими координаційними числами мають додаткову можливість до координації лігандів поза площиною макроциклу, яка дозволяє модифікувати їх функціональні характеристики і в значній мірі впливати на спектральні властивості. Незважаючи на значний інтерес до таких об'єктів, роботи по синтезу та вивченню фталоціанінових систем, що містять в своєму складі додаткові хромофори, які розширюють область оптичного поглинання, як з теоретичної так і з практичної точки зору в науковій літературі висвітлені дуже мало. Таким чином, розробка нових методів синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами, що містять додаткові хромофорні групи та дослідження їх фізико-хімічних властивостей є актуальною проблемою.

Мета роботи — полягає в отриманні та дослідженні фізико-хімічних властивостей нових функціоналізованих барвників здатних до комплексоутворення; одержання фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) на їх основі; встановлення особливостей будови отриманих комплексів, їх спектральних характеристик та фізико-хімічних властивостей. Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні **завдання:**

1. розробити методи синтезу вихідних лігандів на основі похідних дегідрацетової кислоти та функціоналізованих алкіламіно- β -кетоснолів, встановити їх будову;

2. дослідити спектрально-люмінесцентні властивості функціоналізованих алкіламіно- β -кетоснолів та їх взаємодію з нативними та фібрилярними білками;

3. розробити методи синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими дегідрацетовою кислотою, її конденсованими похідними, алкіламіно- β -кетоснольними лігандами та куркуміном;

4. встановити хімічний склад, електронну та просторову будову, дослідити фізико-хімічні властивості отриманих комплексів.

Об'єкт дослідження – барвники, що містять у своєму складі β -кетоснольні хелатуючі групи; фталоціанінові комплекси цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими хромофорними лігандами.

Предмет дослідження – розробка методів синтезу хелатуючих барвників та синтез фталоціанінових комплексів на їх основі; дослідження їх структури та фізико-хімічних властивостей.

Методи дослідження – для дослідження хімічного складу, електронної та просторової будови синтезованих вихідних лігандів та одержаних фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) на їх основі, використовувались наступні фізичні та фізико-хімічні методи дослідження – елементний аналіз (C, H, Zr, Nf), ^1H ЯМР-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія,

електронна спектроскопія поглинання, рентгеноструктурний аналіз, мас–спектрометрія, флуоресцентна спектроскопія.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась відповідно до планів науково–дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: «Фізико-неорганічна та координаційна хімія кластерних, макроциклічних, супрамолекулярних і композиційних функціональних сполук та речовин» (№ держреєстрації 0113U001114 (299E), 2013 – 2017pp.); «Металокомплекси макроциклічних сполук для фотонних пристроїв» (Акція Марії Кюрі "Міжнародний обмін науковими кадрами та інноваціями" Горизонт 2020 проект №645628 - METCORN - MSCA-RISE, 2015-2018), «Координаційна, медична хімія моно-, бі-, гетерометалічних, різнолігандних комплексів «металів життя» - Fe, Co, Cu, Mo та цитостатиків - Pd, Rh, Ru, Ga з модифікованими, біоспорідненими та біоактивними молекулами протипухлинної, противірусної, протирезорбційної дії» (№ держреєстрації 0116U004025 (309E), 2016 – 2020pp.); «Синтез та дослідження властивостей нових β -кетоенольних сполук та їх металокомплексів для створення оптичних матеріалів та флуоресцентних зондів» в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва» (№ держреєстрації 0117U004639, 2018); «Синтез, спектрально-люмінесцентні властивості нових алкіламіно-бета-кетоенольних сполук та металокомплексів на їх основі для створення флуоресцентних зондів біомолекул та оптичних матеріалів» (№ держреєстрації 0119U101624, 2019-2020).

Наукова новизна одержаних результатів.

Шляхом конденсації за реакцією Кневенагеля отримано низку халконів на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, що містять у структурі молекули хелатний β -кетоенольний фрагмент здатний до координації з іонами металів. Їх взаємодія з аліфатичними амінами призводить до одержання нового класу лігандних систем – N-алкіламіно- β -кетоенолів. За

допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено їх кристалічну будову. Продемонстровано вплив ауксохромних замісників в ароматичному кільці, спряженим з поліметиновим ланцюгом, на спектральні властивості хромофорних лігандів. Виявлена висока вибіркова флуоресцентна чутливість N-алкіламіно- β -кетоенолів до фібрилярних агрегатів білків (інсуліну, лізоциму).

Створено новий підхід до синтезу аналогів β -дикарбонільних фталоціанінатів цирконію(IV) та гафнію(IV), який полягає в реакції лігандного обміну між дихлоридними комплексами та вільними аналогами β -дикетонів - халконів на основі дегідрацетової кислоти чи N-алкіламіно- β -кетоенолів.

Синтезовано 21 нових фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими аналогами β -дикетонів – халконів на основі дегідрацетової кислоти та N-алкіламіно- β -кетоенолів. Доведено, що в результаті реакції дихлоридофталоціанінатів цирконію(IV) та гафнію(IV) із β -дикарбонільними сполуками два атоми хлору заміщуються на два β -дикарбонільних ліганди, які координуються в *цис*-положення відносно центрального атому металу фталоціанінового макроциклу. З використанням широкого ряду взаємодоповнюючих фізико-хімічних методів встановлено індивідуальність, будову а також досліджено властивості отриманих лігандів та фталоціанінів цирконію(IV) і гафнію(IV) на їх основі.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено методи синтезу серії халконів заданого складу на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, N-алкіламіно- β -кетоенолів, що дозволяють отримувати ці сполуки в досить м'яких умовах. Встановлено, що N-алкіламіно- β -кетоеноли можуть бути використані як зонди на білкові агрегати – фібрили. Отримано низку фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з даними лігандами, досліджено їх будову та оптичні властивості.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети та основних завдань роботи, вибір об'єктів дослідження, обговорення одержаних результатів та їх

інтерпретація виконані автором спільно з науковим керівником д.х.н. В.Я. Чернієм. Основний об'єм експериментальної роботи – синтез лігандів та фталоціанінових комплексів виконано безпосередньо автором. Аналіз, інтерпретація та узагальнення експериментальних даних, підготовка публікацій проведено як самостійно, так і у співавторстві з іншими дослідниками. Спектрально-люмінесцентні та мас-спектрометричні дослідження були виконані в Регензбургському університеті (ФРН) при участі доктора Р. Червінця, мас-спектрометричні дослідження методом MALDI і GALDI виконано в Інституті поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України за сприяння к.х.н. О.В. Севериновської, рентгеноструктурні та спектрально-люмінесцентні дослідження виконано спільно з доктором А. Горським (Інститут фізичної хімії Польської АН), фотофізичні властивості досліджувались за участі д.фіз.-мат.н. А.С. Старухіна (Інститут фізики, Білоруської АН). Дослідження взаємодії N-алкіламіно- β -кетоенолів з нативними білками та амілоїдними агрегатами проведено в Інституті молекулярної біології та генетики НАН України в групі д.б.н. В.Б. Ковальської.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на фахових конференціях: 6-ій Українсько-польській науково-практичній конференції "Електроніка та інформаційні технології"(ЕЛІТ-2014) (28- 31 серпня 2014 р, Львів, Україна), XIX-ій Українській конференції з неорганічної хімії (7–11 вересня 2014 р, Одеса, Україна), Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"(ХКЧ'18)(20–22 квітня 2015 р та 23–25 квітня 2018 р, Харків, Україна), IV-ій Міжнародній науково-практичній конференції "Сучасні проблеми біології, екології та хімії" (13–15 травня 2015 р, Запоріжжя, Україна), The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (July 5–9 2015, Krakov, Poland), Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" (May 17 – 18 2016, Kyiv, Ukraine), Конференції молодих

учених та аспірантів ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (15–16 листопада 2016 р., Київ, Україна), II-й Всеукраїнській науковій конференції "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" (16 травня 2018 р., Житомир, Україна), 8th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" PLMMP (18-22 травня 2018 р., Київ, Україна), Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface"" (May 23–24 2018, Kyiv, Ukraine), XX-й Українській конференції з неорганічної хімії (17–20 вересня 2018 р., Дніпро, Україна).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 6 статей: з них 3 – у вітчизняному фаховому журналі та 3 – у зарубіжних виданнях, два з яких індексуються в міжнародних наукометричних базах WOS та SCOPUS та 13 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел (162 найменування). Дисертація викладена на 162 сторінках машинописного тексту (включаючи додатки), що містить 54 рисунків, 22 таблиці та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Будова та властивості фталоціанінів

Вперше фталоціаніновий макроцикл був отриманий випадково у 1907 [1] та у 1928 році [2] як побічний продукт реакцій похідних фталевої кислоти. Нова невідома речовина привернула до себе увагу, оскільки мала глибоке синє забарвлення, була термічно стійкою та не розкладалась при дії лугів та кислот. У 1934 році Лінстед показав, що фталоціаніни утворюються при високих температурах з різноманітних похідних фталевої кислоти через стадію утворення 1,2-диціанобензолу, а сам фталоціанін є його тетрамером (рис. 1.1) та може містити у своєму складі іон металу [3]. У цьому ж році Робертсон підтвердив будову та ароматичність фталоціанінового макроциклу методом РСА [4].

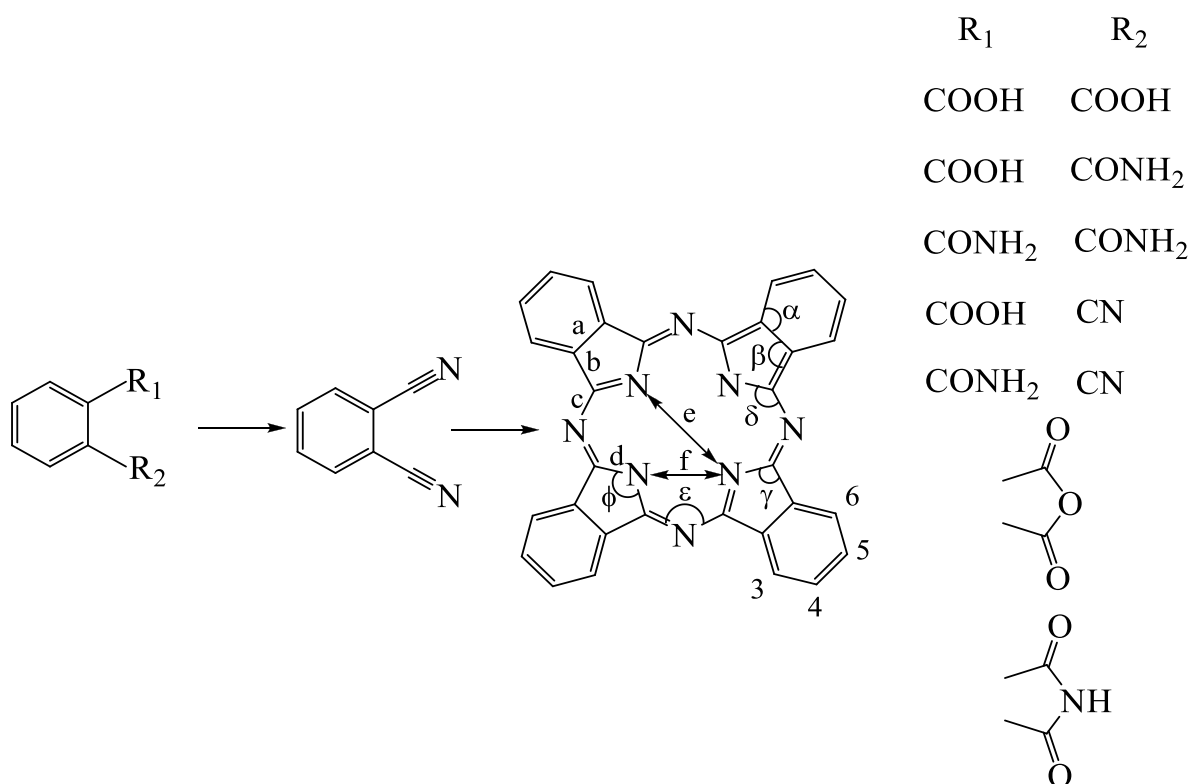


Рисунок 1.1 – Прекурсори та схема синтезу фталоціанінового макроциклу (латинськими літерами позначено зв'язки, грецькими – кути)

У подальшому Лінстедом було розроблено загальні методи синтезу різноманітних прекурсорів фталоціанінів, зокрема, о-динітрилів [5-8], металофталоціанінів [9-12], заміщених фталоціанінів [13, 14] та їх аналогів [15-22]. На сьогоднішній день описані комплекси фталоціанінів з більшістю металів та деякими неметалами (рис. 1.2) [23].

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh													

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рисунок 1.2 – Періодична таблиця. Елементи, які здатні утворювати фталоціанінові комплекси [23]

Фталоціаніни є ароматичними системами у яких число π -електронів у спряженій системі відповідає правилу Хюкеля ($4n+2$) та складає 42 електрони. Їх ароматичність підтверджується близькістю довжин зв'язків у молекулі (табл. 1.1, рис. 1.1): довжина зв'язків (C-N) у макроциклі (1.35 Å) близька до довжини зв'язків у бензольних ядрах (1.40 Å). У той же час довжина зв'язків (C-C) між макроциклом і бензольними залишками істотно більша, вона становить 1.50 Å, що наближається до довжини σ -зв'язку (1,54 Å). Це свідчить про те, що зв'язок між π -електронними системами макроциклу та бензольними ядрами низький. Таким чином, у молекулі існують дві квазіавтономні

ароматичні системи - бензольних ядер та ароматична система макрокілля [24]. π -Електронна система молекули фталоціаніну досить велика, різниця рівнів енергії ВЗМО і НВМО відповідає енергії фотонів довгохвильової частини спектру. Це обумовлює глибокий синій, або зелений колір цих сполук.

Таблиця 1.1 – Геометричні параметри незаміщеного фталоціаніну (згідно рис. 1.1) [23]

Параметр	Довжина зв'язку (Å)	Параметр	Кут (°)
a	1.40	α	120
b	1.50	β	105
c	1.40	γ	110
d	1.35	δ	120-130
e	3.65-4.50	ϵ	115-125
f	2.60-2.85	ϕ	100-110

Саме ароматичністю фталоціанінів пояснюється їх висока термічна та хімічна стабільність і низька схильність до розмикання спряженої системи макроциклу [25]. Фталоціаніновий макроцикл, як ароматична система, вступає в реакції електрофільного заміщення: хлорування, бромовання, сульфохлорування, сульфування та інш., проте, в результаті цих реакцій утворюються сполуки нестехіометричного та різного ізомерного складу. Тому для одержання периферійно заміщених фталоціанінів, як правило, використовують відповідні заміщені о-динітрили. При цьому індивідуальні сполуки утворюються тільки у випадку використання симетричних о-динітрилів (рис. 1.1) (наприклад, 4,5- чи 3,6- заміщених 1,2-диціанобензолів), у всіх інших випадках також утворюються ізомерні продукти.

1.2 Аксіально та позаплощинно координані комплекси металофталоціанінів

Фталоціаніновий ліганд являє собою двохосновну, чотирьохдентатну кислоту. Діаметр порожнини фталоціанінового макроциклу складає 3.65-4.50 Å [23], чого достатньо для координації більшості іонів металів (рис. 1.2). Якщо валентність іону металу, що входить до складу фталоціанінового макроциклу, більше двох, або його координаційне число більше чотирьох, то такий центральний атом металу містить (або може містити) додаткові аксіальні чи позаплощинні ліганди. У роботі [23] представлені можливі типи координації позаплощинних лігандів до фталоціанінового макроциклу (рис. 1.3).

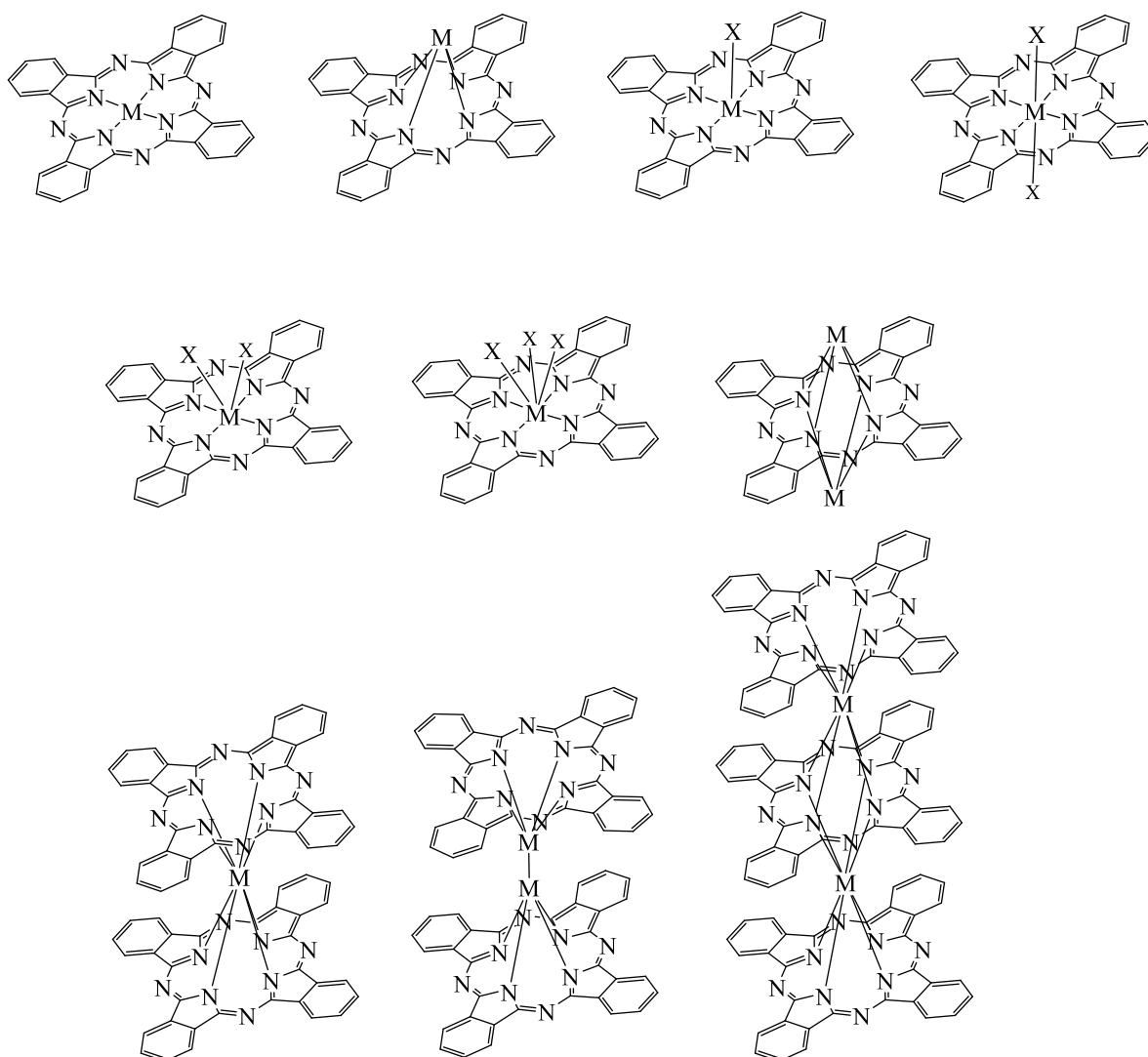


Рисунок 1.3 – Молекулярні структури різних типів фталоціанінових комплексів загальної формули $Pc_kM_mX_n$

Окремо потрібно відмітити карбоксилатні комплекси фталоціанінів олова, цирконію та гафнію. Для фталоціанінів олова описані карбоксилатні комплекси з координаційними числами (КЧ) 7 та 8 [26, 27], а цирконію та гафнію з КЧ 8, при цьому карбоксилатний ліганд може виступати містковим, зв'язуючи дві макроциклічні системи (рис 1.4).

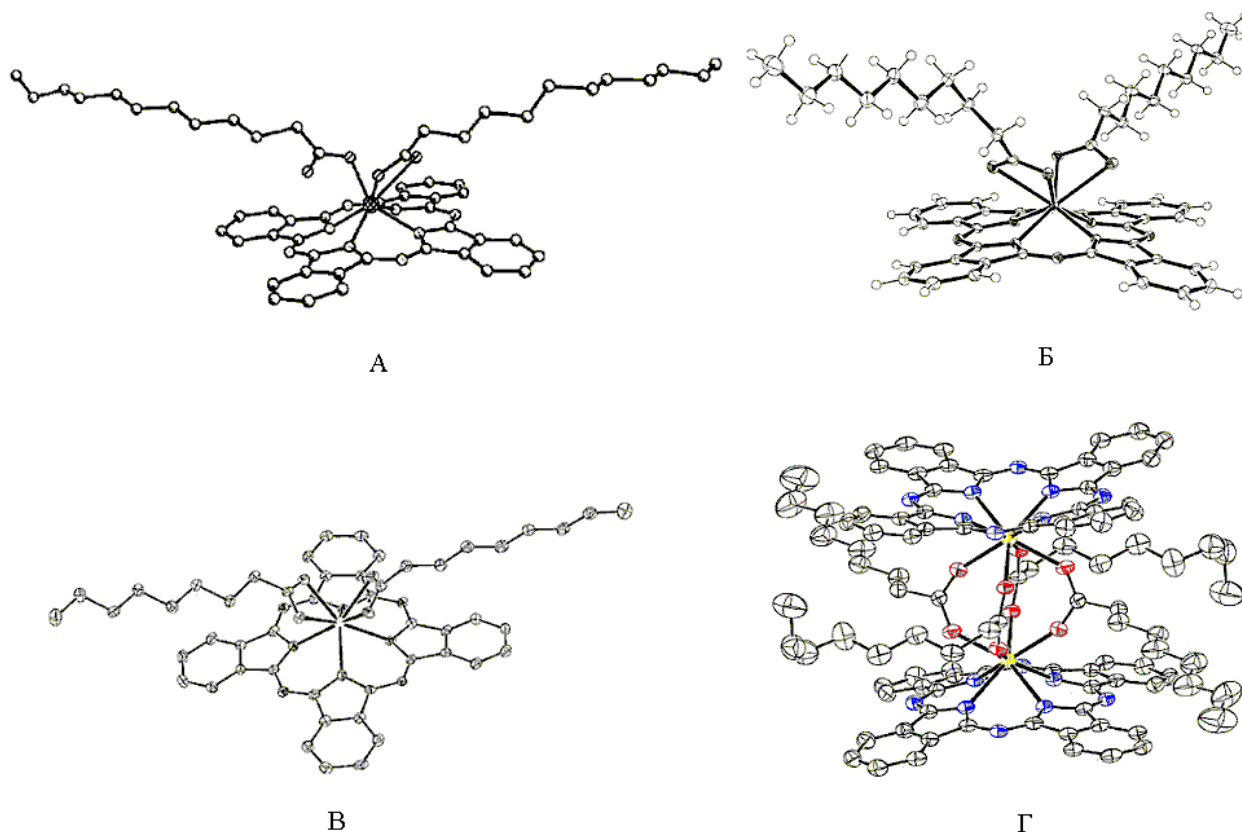


Рисунок 1.4 – Кристалічні структури ди(додеканоато) фталоціанінату олова, КЧ=7 (А); ди(деканато) фталоціанінату олова КЧ=8, (Б); ди(нонаноато)фталоціанінату гафнію КЧ=8, (В) та біс(ди(нонаноато) фталоціанінату) цирконію (Г) КЧ=8

Такі високі координаційні числа дають можливість утворювати позаплощинно координовані комплекси різноманітного складу та будови. Розглянемо методи синтезу, будову та властивості позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію більш детально.

1.3 Методи синтезу позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію

Дані комплекси, як правило, отримують з дихлоридних комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію [28] або шляхом реакції лігандного обміну відповідних карбоксилатних комплексів. Дихлоридні комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію вперше отримано шляхом спікання о-диціанобензолу з відповідними тетрахлоридами металів [29]. Проте було встановлено [30], що у результаті реакції утворюються фталоціаніни цирконію та гафнію з хлорованим макроциклом, яким приписали формулу $ClPcMCl_2$. Пізніше авторами було доведено [28], що $ClPcMCl_2$ є не індивідуальною сполукою, а статистичною сумішшю хлорованих фталоціанінів, що відповідає загальній формулі $ClPcMCl_2$. Такий висновок було зроблено аналізуючи ПМР спектри біс-ацетилацетонатних комплексів цирконію та гафнію отриманих з дихлоридних комплексів, описаних в [29, 30] та отриманих з чистих $PcMCl_2$ [31-33].

Позаплощинно розташовані атоми хлору у фталоціанінах цирконію та гафнію досить рухливі, відомо, що вони піддаються гідролізу з утворенням відповідних дигідроксо комплексів $PcM(OH)_2$ [28, 30, 34]. Така рухливість була використана для синтезу різноманітних позаплощинно координованих комплексів складу $PcML$ та $PcML_2$. Відомі комплекси з позаплощинно координованими пірокатехінами, β -дикарбонільними сполуками, гідроксибензойними, сульфо та аліфатичними карбоновими кислотами [28].

Схема синтезу різноманітних позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію представлена на рис. 1.5. У випадку поліфенолів, які є бідентатними лігандами, до центрального атому металу макроциклу координується один ліганд. Координаційне число центрального атому металу у даному випадку рівне шести. Якщо у реакцію вводяться β -дикарбонільні сполуки, або карбонові кислоти, відбувається координація двох лігандів. У цьому випадку координаційне число центрального атому

металу дорівнює восьми (рис. 1.5). Карбонова кислота виступає як бідентатний або містковий бідентатний ліганд.

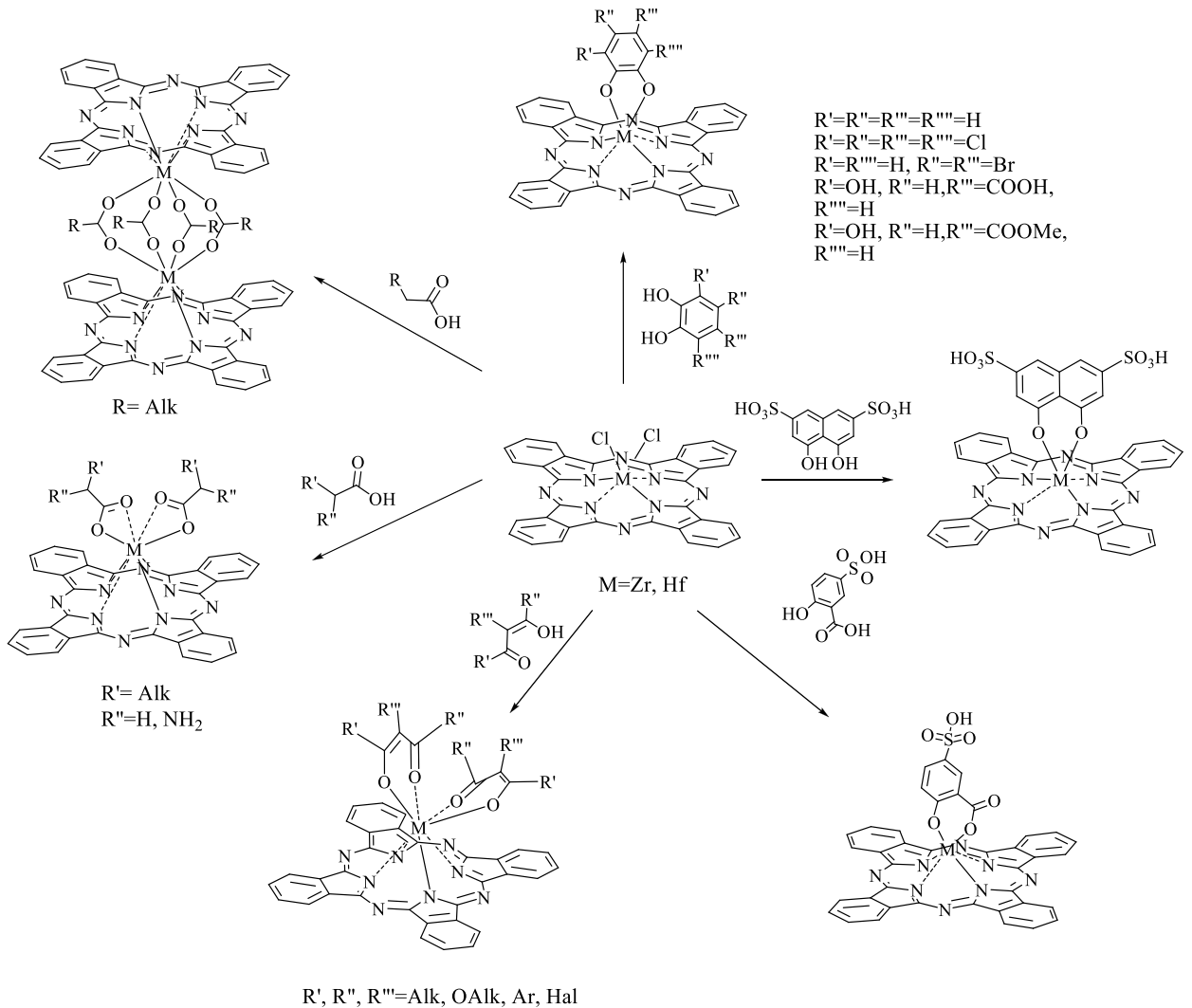


Рисунок 1.5 – Схеми синтезу деяких позаплосинно координованих похідних фталоціанінів цирконію та гафнію

За цією схемою (рис. 1.5) також були одержані позаплосинно координовані комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з більш складними лігандами [28] (рис. 1.6).

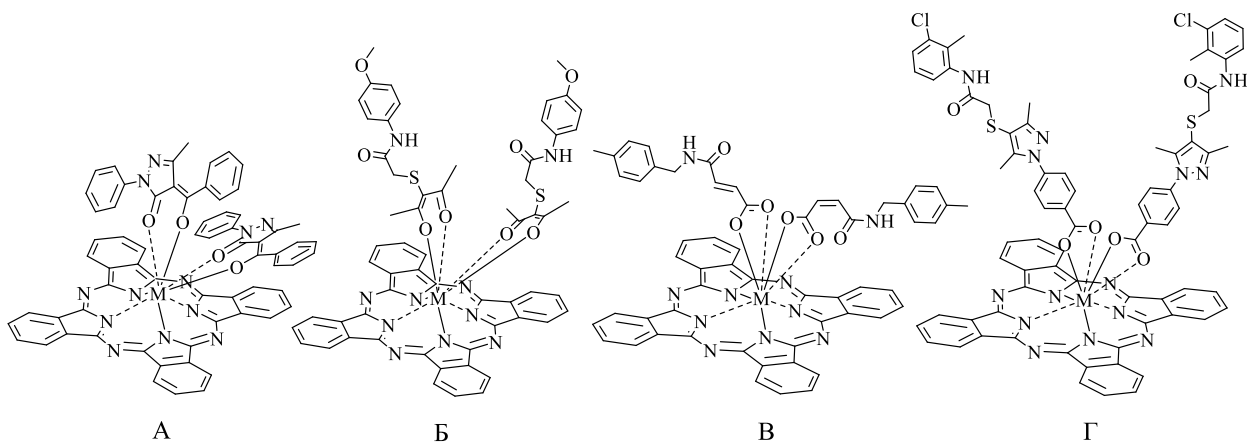


Рисунок 1.6 – Позаплощинно координовані похідні фталоціанінів цирконію та гафнію: з 4-бензоїл-3-метил-1-феніл-2-піразолін-5-онатними (А); 2-(2,4-диоксопентан-3-ілтіо)-N-(4-метоксифеніл)ацетамідними (Б); 2Z)-4-[(4-метилфеніл)-аміно]-2-оватними (В) та (4-[4-((2-[(2-метилфеніл)аміно]-2-оксоетил}тіо)-3,5-диметил-1-піразол-1-іл]бензойними (Г) лігандами

Також було досліджено реакційну здатність деяких позаплощинно координованих лігандів. Було встановлено [35], що рухливість атомів хлору у 3-хлор-2,4-пентандіонатному ліганді дуже низька і взаємодія таких комплексів з тіолвмісними сполуками не відбувається (рис. 1.7, реакція А). Було зроблено висновок, що у даному випадку фталоціанінове макрокільце стабілізує циклічну систему β-дикетонатного ліганду, а атом хлору має ароматичний характер [28, 35]. У випадку проведення реакції по складноєфірній групі було доведено утворення амідів (рис. 1.7, реакція Б) [28, 36], проте, при реакції з аміаком або гідрaziном утворювалась суміш невизначених продуктів або спостерігалась деструкція макроциклічної системи [28]. Досить показовою виявилась реакція одержання бромідів біс-фталоціанінатів цирконію та гафнію N-(5-пентаноато)-4-метил-піридинійкарбоксилатів. При взаємодії дихлоридних комплексів цирконію та гафнію з бромідом N-(5-пентаноато)-4-метил-піридинійкарбонової кислоти утворюється відповідний катіонний комплекс, проте аніоном є суміш хлоридів та бромідів (рис. 1.7, реакція В).

Якщо проводити реакцію між біс- ω -бромпентаноатами фталоціанінатів цирконію та гафнію та 4- метилпіридином утворюються індивідуальні катіонні комплекси (рис. 1.7, реакція Г).

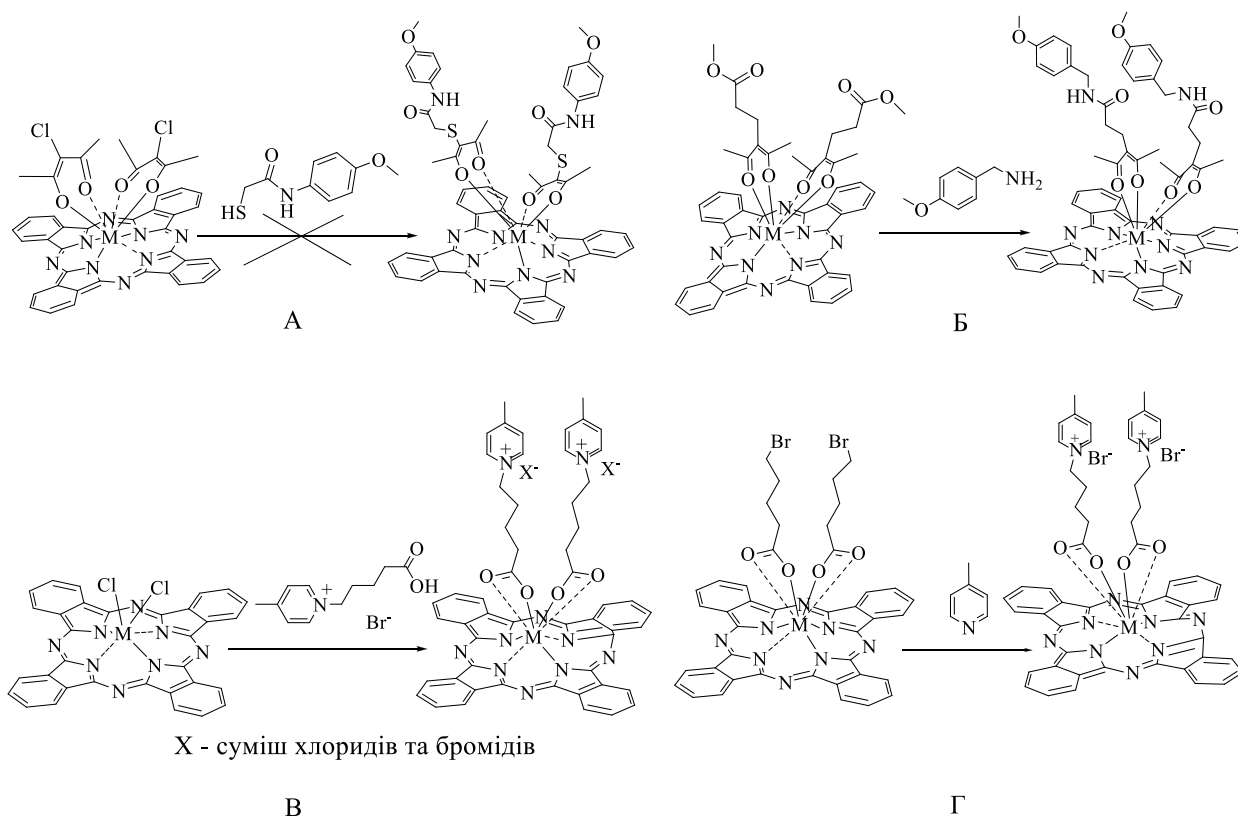


Рисунок – 1.7 Реакційна здатність позаплощинних лігандів у фталоціанінах цирконію та гафнію

1.4 Будова позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію

У всіх позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію ліганди знаходяться у цис- положенні відносно площини фталоціанінового макроциклу. Таке розташування лігандів було доведено методами РСА, ПМР та електронної спектроскопії.

З РСА дибензоїлметанатних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію видно, що центральний атом металу виходить з площини фталоціанінового макроциклу, а сам макроцикл не є планарним (рис. 1.8).

Центральні атоми знаходяться практично посередині між площинами N_4 фталоціанінового макроциклу та O_4 позаплощинних лігандів (табл. 1.2).

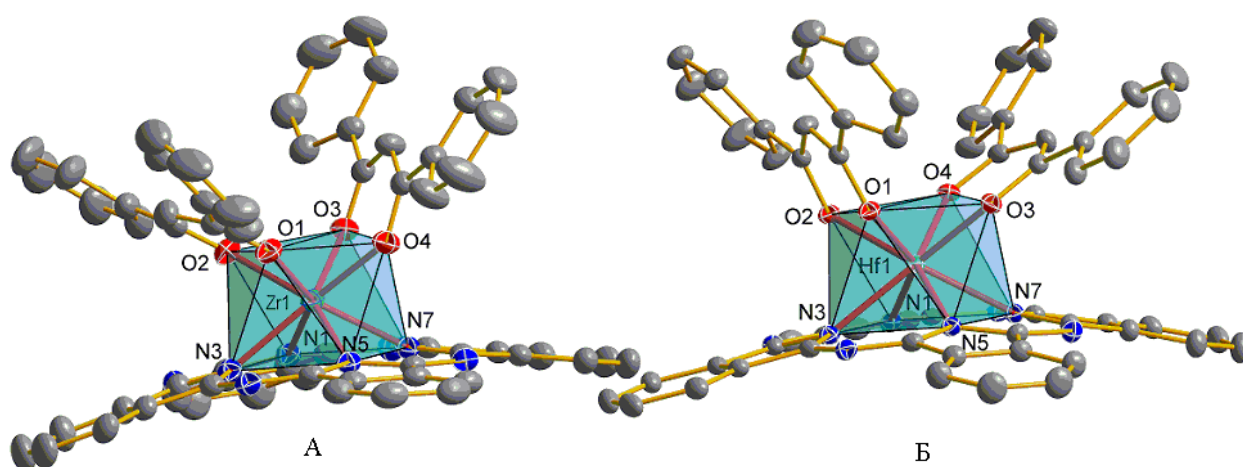


Рисунок 1.8 – Молекулярні структури біс-(добензоїлметанатів) фталоціанінів цирконію (А) та гафнію (Б)

Також потрібно відмітити близькість структурних параметрів біс-(добензоїлметанатів) фталоціанінів цирконію та гафнію (Табл. 1.2). Така подібність пов'язана з тим, що за рахунок лантаноїдного стиснення атомні радіуси цирконію і гафнію є дуже близькими [37].

Таблиця 1.2 – Вибрані параметри довжин зв'язків та відстані до площин N_4 та O_4 біс-(добензоїлметанатів) фталоціанінів цирконію та гафнію

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	ω , град	Відстань до площини, Å
Zr - O	2.1610(16) - 2.1807(16)	O - Zr - O	71.41 – 74.52	1.184
Hf - O	2.1577(14) - 2.1719(14)	O - Hf - O	70.99 – 74.91	1.181
Zr - N	2.282(2) - 2.303(2)	N - Zr - N	73.35 – 74.26	1.211
Hf - N	2.2641(17) - 2.2919(16)	N - Hf - N	73.58 – 74.58	1.194

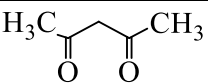
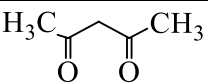
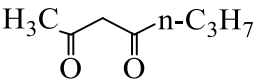
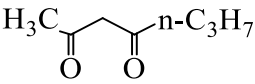
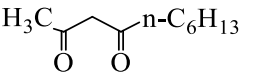
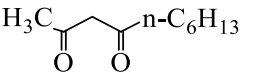
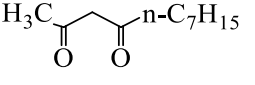
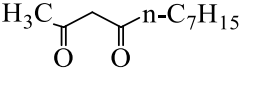
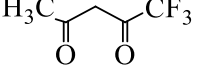
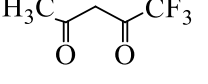
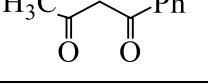
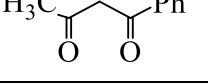
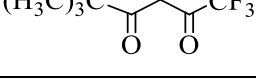
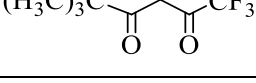
Це призводить до близькості не тільки структурних параметрів, а і інших спектральних характеристик, наприклад, положення сигналів в ПМР спектрах, максимумів поглинання в електронних спектрах та інші [28].

Більшість описаних позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію досліджено за допомогою ПМР спектроскопії. У випадку комплексів з пірокатехінатними та сульфосаліцилатними лігандами їх розчинність надто низька для проведення точних ПМР досліджень [28, 38]. Проте комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з β -дикетонами, β -кетоефірами та карбоновими кислотами як позаплощинними лігандами досліджено досить детально [39]. Встановлено, що до центрального атому металу макроциклу приєднується два ліганди. Сигнали протонів в ЯМР спектрах можна поділити на дві групи [39]. Перша, це сигнали фенільних протонів фталоціанінового макроциклу, вони знаходяться в області 9.5 – 8 м.д (табл. 1.3). Їх положення та морфологія мультиплетів подібна до наведених в літературі даних для фталоціанінових комплексів [40]. Друга група – це сигнали протонів позаплощинних лігандів. Вони завжди знаходяться у більш сильному полі у порівнянні з вільними лігандами.

На рисунку 1.9 наведено ПМР спектри вільного FOD, $Zr(fod)_4$ та $PcZr(fod)_2$. З наведених спектрів видно, що сигнали FOD та $Zr(fod)_4$ розташовані досить близько, утворення комплексу $Zr(fod)_4$ не призводить до суттєвих змін у ПМР спектрі [39]. При комплексоутворенні FOD з фталоціаніном цирконію спостерігається інша картина. Сигнали метильних та метинових протонів зсунуті в область більш сильного поля. Це пояснюється тим, що метинова та трет-бутильна групи позаплощинних лігандів попадають під вплив конусу анізотропії фенільних груп фталоціанінового макроциклу. Подібна картина спостерігається для ацетилацетонатних комплексів порфіринатів цирконію та гафнію [41]. Аналіз даних ПМР спектрів для пар комплексів (цирконій - гафній) з однаковими лігандами показує, що атом металу практично не впливає на положення сигналів у спектрах, вони мають дуже близькі положення (табл. 1.3).

Сигнал метинових протонів знаходиться в більш сильному полі відносно вільних β -дикетонів, в області 4 – 5 м.ч. У випадку симетричних β -дикетонатних лігандів вони є синглетом, для комплексів з несиметричними β -дикетонами спостерігається їх розщеплення, що свідчить про нееквівалентність. Таким чином в розчині одночасно присутні два ізомери – з цис- та транс- координацією β -дикетонатних лігандів один відносно одного (рис. 1.10). Інтегральні інтенсивності розщеплених метинових протонів розподілені в співвідношенні від 1:1 до 2:3. Це вказує на неселективність проходження реакції та утворення нестатистичної суміші ізомерів. Всі інші сигнали позаплочинних лігандів також розщеплюються з тим самим, як і у метинових протонів розподіленням інтегральних інтенсивностей [28, 39].

Таблиця 1.3 – Дані положення сигналів фталоціанінового ліганду та CH= і CH_3 - груп в ПМР-спектрах позаплочинно координуваних комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію.

№	M	L	Рс ліганд (σ , м.ч.)	L, (σ , м.ч.)	
			$\text{H}^\alpha + \text{H}^\beta$ (м.+м., 16H)	(-CH=)	CH_3 -
1	Zr		9.46, 8.16	4.25 с.	1.23 (12H, с.)
2	Hf		9.47, 8.18	4.19 с.	1.19 (12H, с.)
3	Zr		9.44, 8.13	4.20 с.	1.21, 1.15 (6H, д.)
4	Hf		9.44, 8.14	4.15 д.	1.19, 1.12 (6H, д.)
5	Zr		9.43, 8.12	4.19 д.	1.20, 1.14 (6H, д.)
6	Hf		9.43, 8.14	4.14 д.	1.18, 1.12 (6H, д.)
7	Zr		9.46, 8.21	4.12 д.	1.12 (6H, с.)
8	Hf		9.28, 8.05	4.09 д.	1.20, 1.14 (6H, д.)
9	Zr		9.46, 8.19	4.57 д.	1.36 (6H, д.)
10	Hf		9.37, 8.13	4.44 д.	1.19 (6H, д.)
11	Zr		9.66-9.02, 8.28-7.96	4.97 с.	1.40 (6H, с.)
12	Hf		9.61-9.04, 8.28-7.99	4.92 с.	1.36 (6H, с.)
13	Zr		9.39, 8.14	4.64 д.	0.47 (18H, с.)
14	Hf		9.38, 8.15	4.60 д.	0.46 (18H, с.)

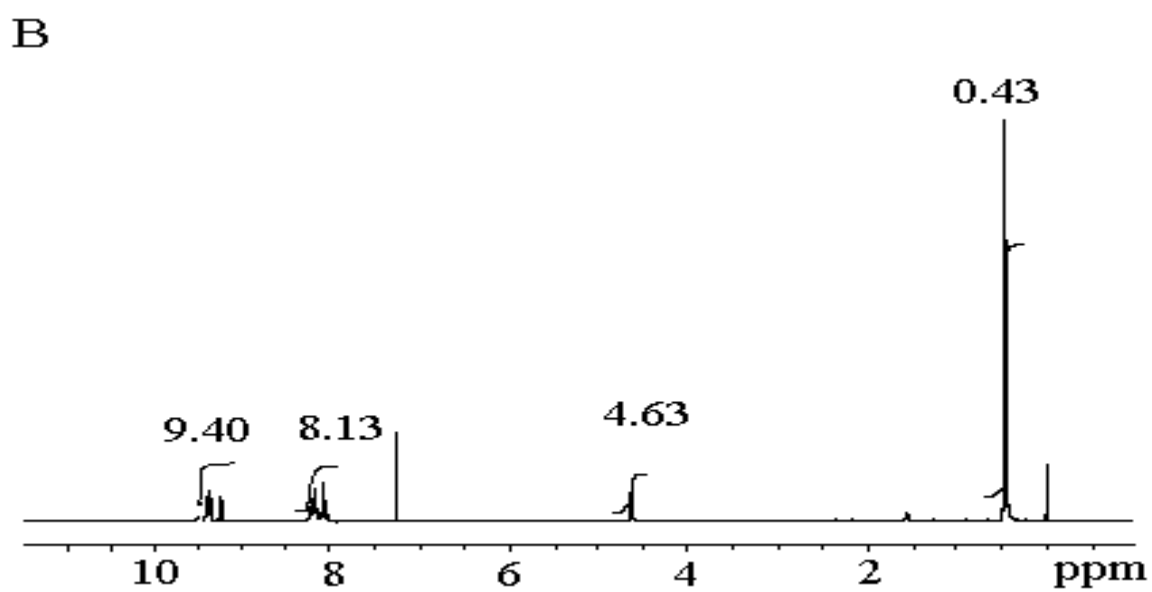
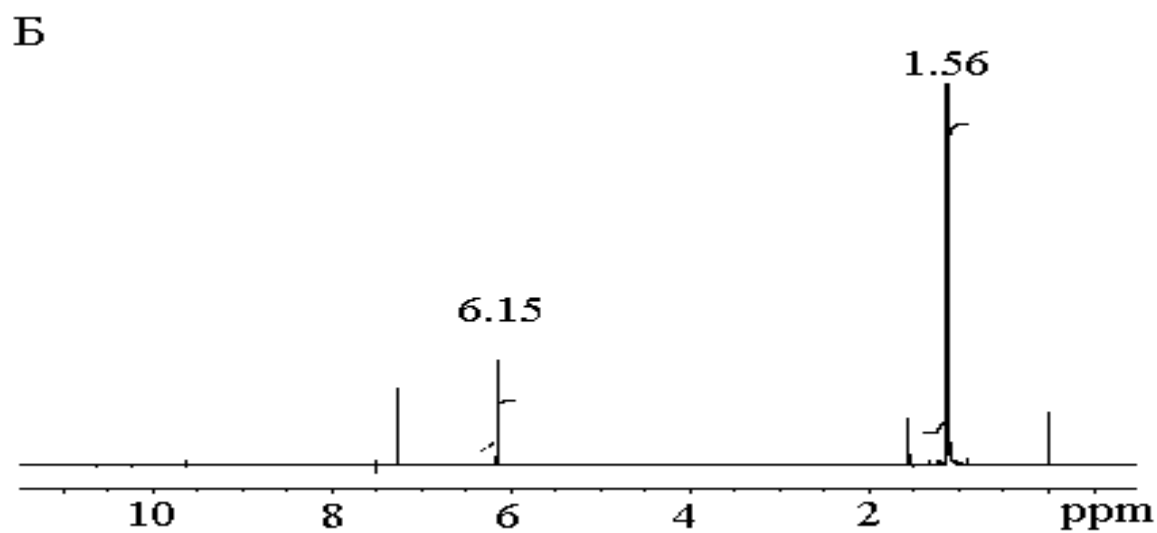
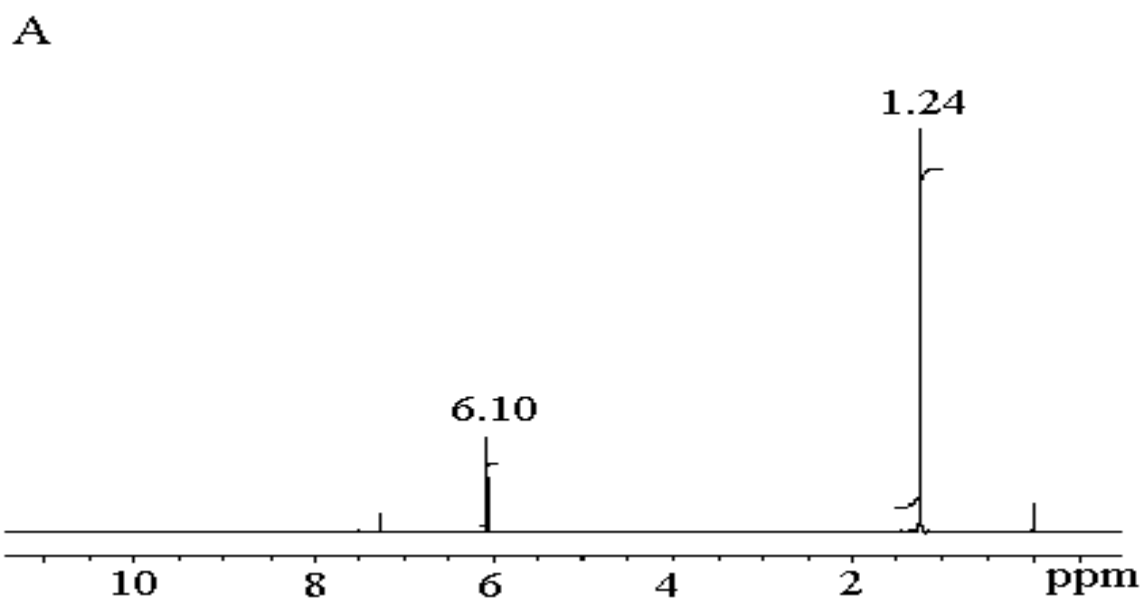


Рисунок 1.9 – ПМР-спектры А – FOD, Б – $Zr(fod)_4$, В – $PcZr(fod)_2$

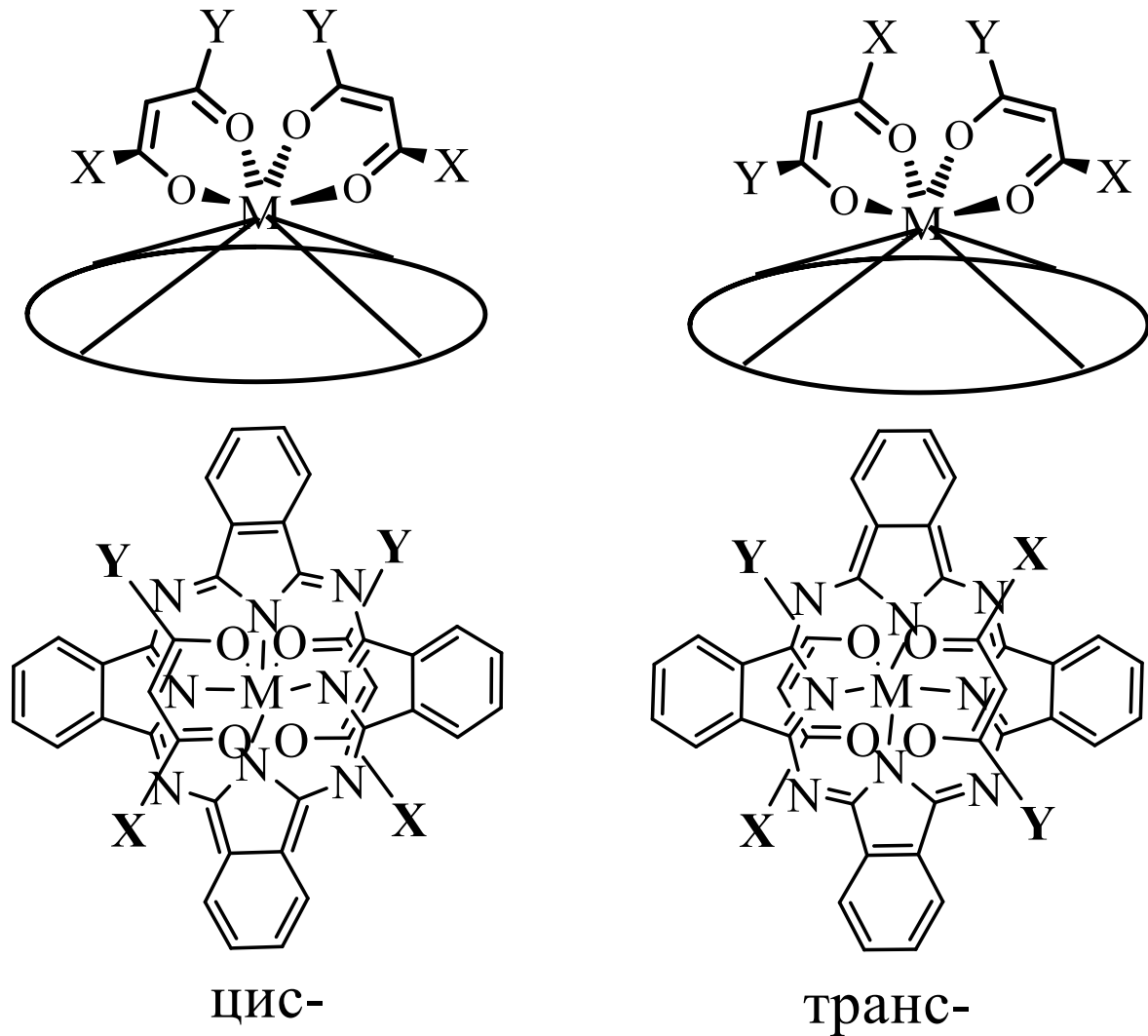
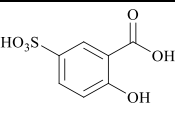
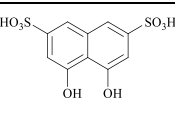
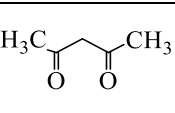
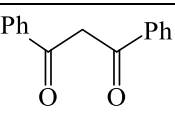
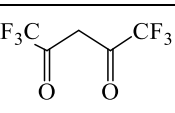
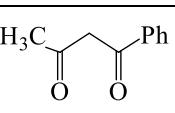
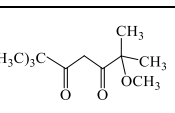
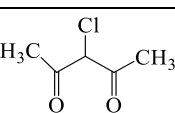
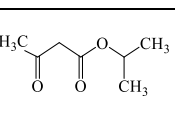
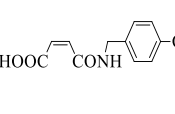


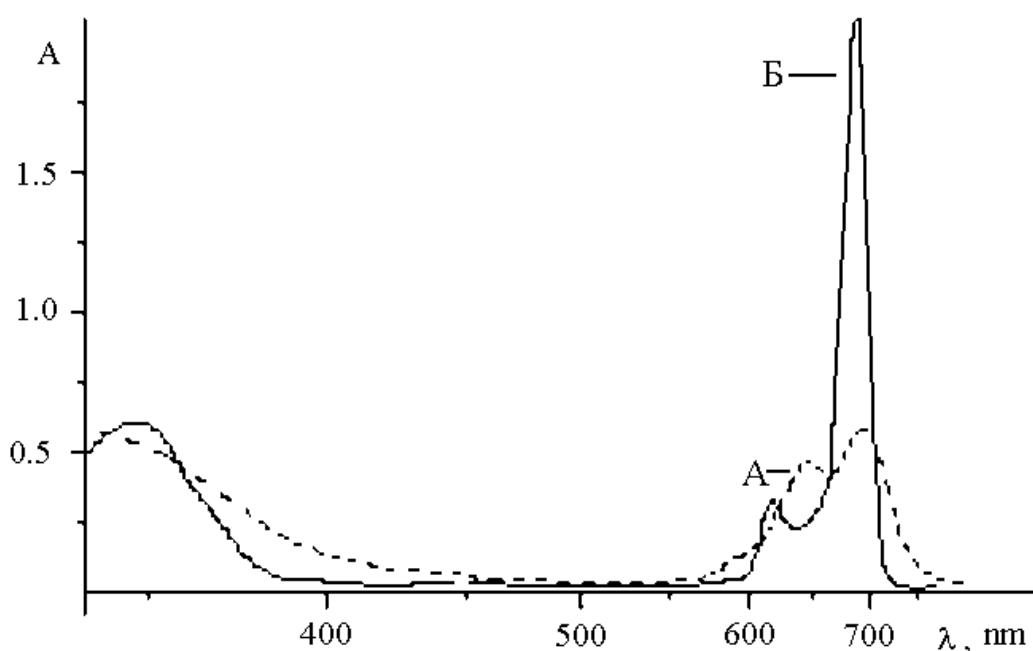
Рисунок 1.10 – Координація несиметричних β -дикетонів до центрального атому металу фталоціанінового макроциклу

ЕСП позаплощинно координованих фталоціанінів цирконію та гафнію в органічних розчинниках мають типовий вигляд для більшості фталоціанінів металів. Вони характеризуються В- смугою поглинання в області 340-350 нм, Q- смугою поглинання області і 680-690 нм та її сателітом в області 615-620 нм (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Дані електронної спектроскопії поглинання позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію в толуолі

	Ліганд	М	λ , нм (log ϵ)		
			B-	Кол.суп.	Q-
1		Zr	342 (4.72)	618 (4.44)	686 (5.18)
2		Hf	349 (4.70)	618 (4.38)	688 (5.19)
3		Zr	343 (4.88)	617 (4.54)	688 (5.28)
4		Hf	349 (4.89)	620 (4.56)	690 (5.28)
5		Zr	344.6 (4.78)	617.2 (4.58)	684.9 (5.29), 688.1 (5.29) д
6		Hf	340.9 (4.82)	616.7 (4.61)	684.2 (5.37), 686.8 (5.38) д
7		Zr	340.0 (5.05)	617.0 (4.56)	656.0 (4.48), 683.0 (5.31) ш
8		Hf	340.0 (5.05)	617.0 (4.54)	655.0 (4.48), 683.0 (5.30) ш
9		Zr	336.1 (4.63)	618.8(4.29)	685.2 (5.00), 689.4(5.00) д
10		Hf	345.0 (4.74)	619.4 (4.40)	682.1 (5.08), 693.3 (5.09) д
11		Zr	342.8 (4.58)	618.2 (4.30)	686.4 (5.13) ш
12		Hf	342.8 (4.53)	616.9 (4.27)	684.9 (5.17) ш
13		Zr	341.7 (4.80)	617.1 (4.52)	654.7 (5.28), 685.0 (5.31) ш
14		Hf	337.1 (4.87)	616.3 (4.61)	683.7 (5.57), 685.6 (5.57) ш
15		Zr	345		686 (5.25)
16		Hf	342		685 (5.26)
17		Zr	341.7 (4.85)	618.1 (4.52)	686.9 (5.27) ш
18		Hf	339.5 (4.78)	616.2 (4.42)	684.1 (5.22) ш
19	C ₇ H ₁₅ CO ₂ H	Zr	341	620 пл.	684
20		Hf	340	616 пл.	684
21		Zr	339	620 пл.	688
22		Hf	338	620 пл.	688

У випадку водорозчинних комплексів, таких як сульфосаліцилатні (табл. 1.4, комплекси 1 та 2), галатні, хромотропові (табл. 1.4, комплекси 3 та 4), та амінокислотні комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію у воді спостерігаються смуги поглинання які характерні для агрегатів фталоціанінів (рис. 1.11, А) [42], проте у апротонних розчинниках вони є типовими для металофталоціанінів [28, 43, 44], з Q- смугою поглинання в області 690 нм. Подібну поведінку у апротонних розчинниках демонструють β -дикетонатні, β -кетоестератні та карбоксилатні комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію (табл. 1.4).



Р

и

Автори показали [28, 38, 45], що у ЕСП β -дикетонатних та β -кетоестератних комплексів у деяких випадках спостерігається уширення (табл. 1.4, комплекси 7, 8, 11-14, 17, 18), або розщеплення Q-смуги (табл. 1.4, комплекси 5, 6, 9, 10). Така спектральна поведінка не типова для комплексів металофталоціанінів і пов'язана зі значним пониженням симетрії молекули, що також доводить цис- координацію металохелатного вузлу відносно площини фталоціанінового макроциклу [28, 38].

У роботах [28, 46] досліджено люмінесцентні властивості

фталоціанінових комплексів із позаплощинними лігандами у різноманітних розчинниках. Типовий спектр збудження та люмінесценції позаплощинно координованих комплексів фталоціаніну цирконію представлено на рис. 1.12. Аналізуючи експериментальні дані автори [47] зробили висновок, що важкий центральний атом знижує інтенсивність флуоресценції комплексів. Наприклад, у ряду Zn, Zr, Hf найвищу флуоресценцію демонструє фталоціанін цинку (0.200 у ДМСО), квантовий вихід флуоресценції фталоціанінових комплексів цирконію приблизно на порядок нижчий (табл. 1.5), а комплекси гафнію не флуоресціюють, або їх флуоресценція дуже низька. Проте потрібно зауважити, що автори роботи [47] використовували розрахункові, а не прямі визначення квантового виходу флуоресценції, що може призвести до суттєвих похибок, особливо коли квантовий вихід дуже низький. Зафіксований максимальний Стоксів зсув становить лише 20 нм, що є типовим для фталоціанінових комплексів.

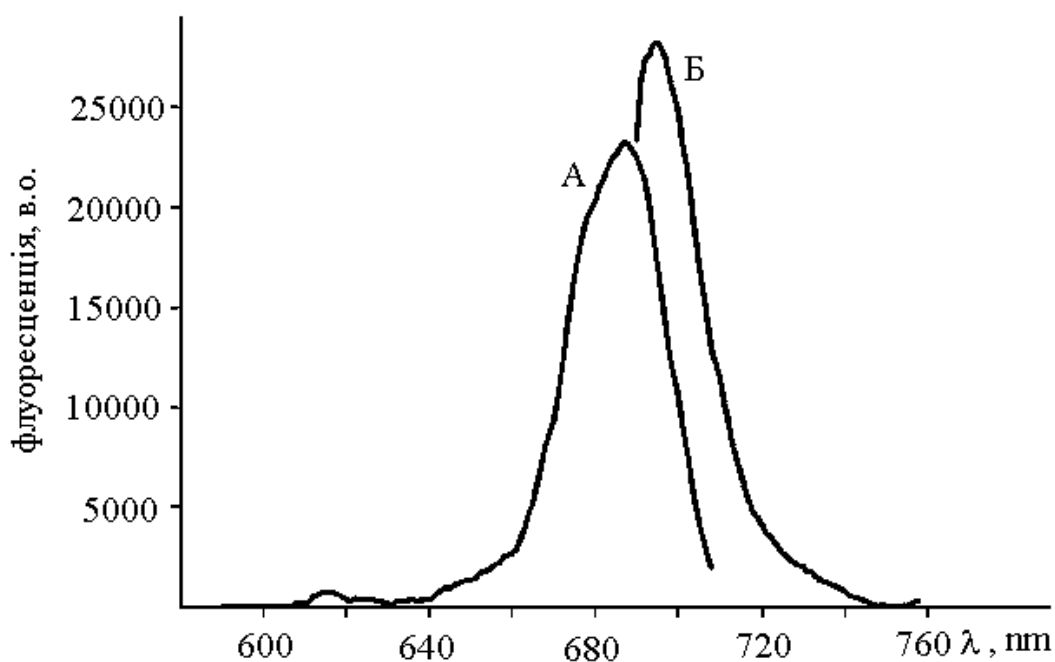
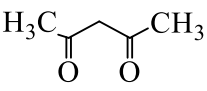
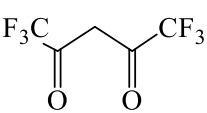
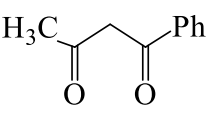
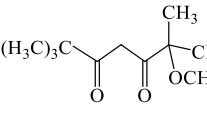
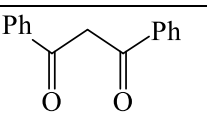
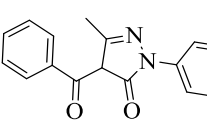


Рисунок 1.12 – Спектр збудження (А) і флуоресценції (Б) біс-(4,4,4-трифтор-1-фенілбутан-1,3-діонато) фталоціанінату цирконію у толуолі

Також було встановлено вплив природи ліганду та розчинників на квантовий вихід флуоресценції та час життя збуджених станів у позаплощинно координованих фталоціанінах цирконію. Найнижчий квантовий вихід флуоресценції спостерігався для дихлориду фталоціаніну цирконію, у ДМСО він становить 0.006, а для комплексу фталоціаніну цирконію з 4-бензоїл-3-метил-1-феніл-1Н-піразол-5(4Н)-оном - 0.073 (табл. 1.5).

Таблиця. 1.5 – Дані флуоресценції позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію $PcZrL_2$

L	розчинник	λ_F , нм	Φ_F	$\Delta\lambda$	τ , нс
	толуол	708	0.054	20	1.66
	ДМСО	702	0.073	18	6.33
	ТГФ	697	0.032	13	5.34
	толуол	702	0.063	16	2.58
	ДМСО	700	0.075	18	8.87
	ТГФ	692	0.117	12	7.78
	толуол	701	0.042	13	1.66
	ДМСО	703	0.072	17	5.42
	ТГФ	696	0.069	12	4.09
	толуол	695	0.004	13	1.27
	ДМСО	697	0.069	12	5.72
	ТГФ	690	0.029	7	4.59
	толуол	693	0.010	10	
	ДМСО	695	0.020	8	
	толуол	708	0.073	17	1.99
	ДМСО	709	0.063	15	5.79
	ТГФ	701	0.061	11	4.12
$C_7H_{15}CO_2H$	ДМСО	703	0.013	15	8.46
	толуол	697	0.009	13	9.08

Також відмічено значно нижчі квантові виходи для карбоксилатних комплексів фталоціаніну цирконію у порівнянні з β -дикетонатними [46-49]. Щодо природи розчинника, то у толуолі, спостерігалися найбільші значення молярного коефіцієнта екстинкції і найменші значення часу життя збудженого стану для всіх досліджених комплексів. У той же час, в ДМСО були отримані найбільші значення квантового виходу флуоресценції та часу життя збудженого стану (табл. 1.5) [48].

Великий інтерес представляють фотохімічні і фотофізичні властивості фталоціанінів та їх комплексів. Такі властивості пароявляються при дії видимого світла або ближнього ІЧ випромінювання, та знайшли використання при створенні інформаційних оптичних середовищ, фотоелектрохімічних середовищ, препаратів для фотодинамічної терапії новоутворень, а також проведення різноманітних фото окислювально-відновних реакцій в розчині [50-55].

У більшості фотохімічних реакцій молекули фталоціанінів при опроміненні видимим світлом переходять з основного стану в збуджений синглетний стан (S_1); електронно-збуджені частинки випускають випромінювання, тобто відбувається флуоресценція, або вони піддаються інтеркомбінаційній конверсії в триплетний стан (T_1), з якого можуть переходити в основний стан (S_0) шляхом фосфоресценції. Також можливі і безвипромінювальні переходи в основний стан [56]. Поглинання і випромінювання світла у даних випадках добре ілюструє діаграма рівнів енергії, запропонована А. Яблонським (рис. 1.13).

Часовий діапазон між поглинанням світла і випромінюванням достатній для протікання декількох процесів, кожен з яких призводить до ослаблення фізичних характеристик флуоресценції. До таких процесів відносяться зіткнення з гасниками випромінювання, оберտальна і поступальна дифузія, утворення комплексів з розчинниками або з розчиненими речовинами і переорієнтація оточення молекули в збудженому стані зі зміненим дипольним

моментом. Ці динамічні процеси можуть впливати на анізотропію флуоресценції, квантові виходи, часи життя і спектри випромінювання [56].

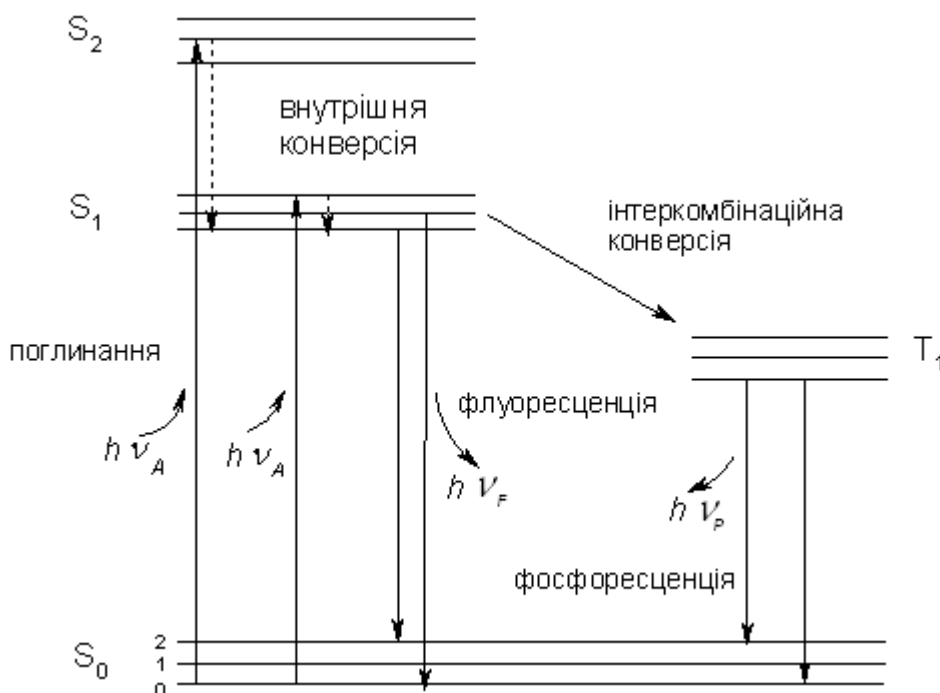


Рис. 1.13 Діаграма А.Яблонського [56].

Природа центрального іону металу значно впливає на квантовий вихід флуоресценції і фосфоресценції фталоціанінових комплексів. Багато фталоціанінових комплексів перехідних металів взагалі не випромінюють, а важкі іони металів посилюють інтеркомбінаційну конверсію. Причиною такої конверсії є електромагнітна взаємодія спінового магнітного моменту електрону, що рухається навколо ядра з зарядом $+Ze$, з кулонівським полем цього ядра. Фактор спін-орбітальної зв'язку у даному випадку розраховують за формулою:

$$\zeta_{nl} = \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (1.1),$$

де n - головне квантове число, l - орбітальне квантове число, R - постійна Рідберга, α - стала тонкої структури.

Відповідно, з ростом Z ефект різко збільшується що дозволяє говорити про роль «важких» атомів, оскільки заряд і маса взаємопов'язані. Також потрібно зазначити, що, незважаючи на успіхи в розумінні механізму внутрішнього ефекту важкого атому, сучасний стан теорії не дозволяє кількісно передбачати фотофізичні параметри багатоатомних молекул.

Також потрібно окремо відмітити роль агрегації фталоціанінів в розчині, яка значно впливає на фотохімічні властивості. При агрегації багато фотохімічних реакції не ініціюється, так як час життя триплетного стану для агрегованого комплексу значно менше, ніж для мономеру [50]. Викликати руйнування агрегатів можна заміною розчинника [54, 57, 58], а також взаємодією з детергентами. Багато з наведених розчинників містять донорні атоми, наприклад, кисню або азоту, і часто виступають в ролі лігандів по відношенню до металоцентрів, перешкоджаючи утворенню агрегатів. Константи рівноваги, які описують димерізацію, знаходяться в межах 10^5 - 10^7 M^{-1} і залежать від металу і периферійних замісників ліганду.

У роботі [59] проаналізовано залежність квантових виходів флуоресценції з S_1 стану безметального фталоціаніну та цинкового комплексу від природи периферійних замісників. Встановлено такі закономірності:

- фталоціаніни, які мають максимуми випромінювання при менших довжинах хвиль, мають більш високі квантові виходи, тобто безвипромінювальний перехід стає більш ускладненим, так як енергетичний розрив між ВЗМО і НВМО збільшується;
- квантові виходи безметальних фталоціанінів, як правило, вище, навіть якщо їх максимум випускання знаходиться в області більш низьких енергій, ніж у відповідних фталоціанінів цинку, тобто спостерігається «ефект важкого атому»;
- фталоціаніни з довжинами хвиль максимумів випромінювання більш 740 нм, як правило, мають квантові виходи менше, ніж 0.1. В роботі [60,

б1] встановлено залежність між квантовим виходом флуоресценції і центральним атомом металу. На думку авторів, чим вище електронегативність центрального атома металу, тим слабкіше флуоресценція. Коли електронегативність металу вище ніж 1.8 (По Полінгу), флуоресценція не спостерігається.

На флуоресцентні властивості впливає також ряд інших факторів. В першу чергу це в'язкість, полярність та діелектрична проникність розчинників.

1.5. Дегідрацетова кислота та її похідні як перспективні ліганди для створення нових координаційних систем.

Дегідрацетова кислота (3-ацетил-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он) є похідним α -пірону, вона може існувати у вигляді чотирьох таутомерних форм як з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, так і без [62] (рис. 1.14). Така поведінка характерна для β -дикарбонільних сполук.

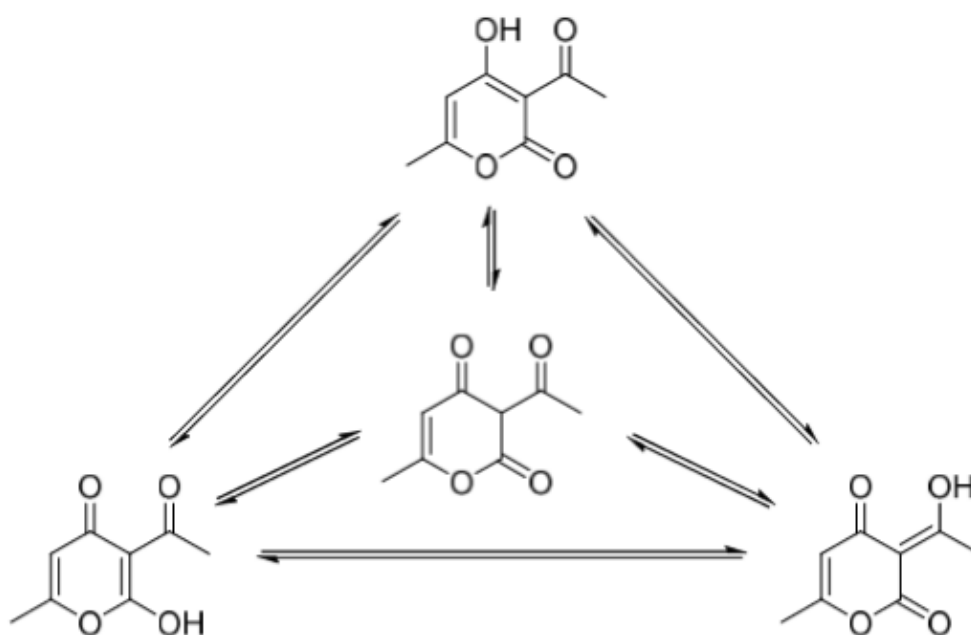


Рисунок 1.14 - Можливі таутомерні форми дегідрацетової кислоти

У літературі описані комплекси дегідрацетової кислоти з іонами алюмінію, цинку, міді (II), берилію, марганцю (II) і ін. металами. Вона запропонована як комплексоутворювач в аналітичній хімії для гравіметричного визначення міді, алюмінію і берилію [63]. Анельований аналог дегідрацетової кислоти - 3-ацетил-4-гідроксікумарін запропоновано для визначення іонів титану (IV), церію (IV), торію (IV), урану (VI) та заліза (II) [64-68]. Дані РСА, отримані для комплексів дегідрацетової кислоти з марганцем (II) ($Mn(dha)_2(CH_3OH)_2$) [69], цинком і кадмієм, підтверджують утворення хелатних комплексів, в яких атом металу координований через 3-ацетильну і 4-оксигрупи дегідрацетової кислоти [70]. Електронна будова і характеристики коливальних спектрів комплексів перехідних металів з дегідрацетової кислотою наведені в роботі [71].

Дегідрацетова кислота є надзвичайно цікавим об'єктом органічної хімії. Вона вступає в десятки реакцій з утворенням дуже різноманітних класів речовин [72]. Деякі з цих класів сполук містять у своєму складі β -кетоенольні та інші фрагменти, що можуть привернути увагу хіміків неорганіків як ліганди (рис. 1.15). Наприклад, при взаємодії дегідрацетової кислоти з ароматичними альдегідами за реакцією Кневенагеля утворюються відповідні халкони [73-78]. Це забарвлені речовини, які здатні утворювати комплекси з металами [79]. Також для них описані бордифторидні комплекси [80]. Для дегідрацетової кислоти та її похідних широко досліджується антимікробна [79, 81], протипухлинна [82, 83], антивірусна, зокрема, проти ВІЛ активність [84-86] тощо.

Також досить широко досліджено комплекси металів не тільки з дегідрацетовою кислотою [87-89], а і її похідними – основами Шифа [90-95] та іншими різноманітними O, N, S донорними лігандами [96-98].

При взаємодії халконів з аліфатичними амінами відбувається розмикання піранового циклу з збереженням хромофорного фрагменту та

утворенням відповідних аміно- β -кетоенолів. Це практично не описані сполуки які також містять у своєму складі β -кетоенольну функцію. Комплекси металів з даним класом сполук не описані.

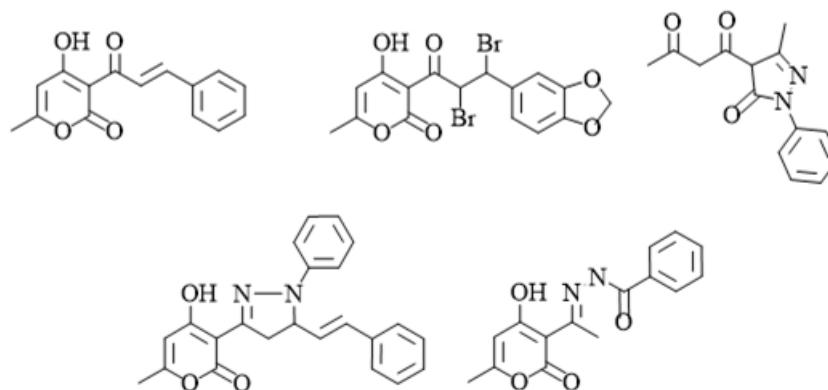


Рисунок 1.15 – Приклади речовин, отриманих з дегідрацетової кислоти, здатних до комплексоутворення

Таким чином, дегідрацетова кислота, її конденсовані похідні та продукти розмикання піранового циклу можуть бути використані у координаційній хімії для створення нових речовин та матеріалів.

Висновки до розділу 1

У літературному огляді розглянуто будову та властивості фталоціанінових металокомплексів. Відмічено їх високу стабільність та хімічну стійкість, яка обумовлена їх ароматичністю. Окремо розглянуто аксіально та позаплощинно координовані комплекси металофталоціанінів. Показано, що для фталоціанінів з високими координаційними числами центрального атому металу можливе утворення комплексів різноманітного складу та будови. На прикладі фталоціанінів цирконію та гафнію розглянуто можливість синтезу нових макроциклічних систем шляхом реакцій обміну позаплощинних лігандів. Описано будову та спектральні властивості даних сполук. Відмічено подібність будови позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію з однаковими замісниками та їх відмінності у спектральній поведінці. Показано можливість використання дегідрацетової кислоти та її похідних як лігандів у координаційній хімії.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ КОМПЛЕКСІВ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини та матеріали

В процесі виконання роботи були використані наступні вихідні речовини та реагенти: безводні тетрахлорид цирконію(IV) (ABCR, 99.5%) та тетрахлорид гафнію(IV) (Aldrich, 99.9%), фталодинітрил (Fluka, 95%), дибензоїлметан (Aldrich, 98%), дегідрацетова кислота (Alfa Aiser, 98%), куркумін (Roth, >90%), 2-метилнафталін (Aldrich, 98%).

Всі альдегіди та аміни виробництва Fluka та Aldrich були чистотою не нижче 95% та використовувались у роботі без очистки.

Як розчинники використовували метанол, 1,2-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1-бромнафталін, ацетон, бензол, гексан, диетиловий етер, етанол, ізопропанол, н-гептанол, н-нонанол, н-пентанол, піридин, толуол, хлорбензол, хлороформ, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид. Всі розчинники очищували за стандартними методами [99].

Комерційний фталодинітрил додатково очищували шляхом його перекристалізації з ізопропанолу, після чого сушили протягом 3 год при 50⁰С у вакуумі.

Фталоціаніни цирконію(IV) та гафнію(IV) дихлориди було одержано за [100]. $PcM(C_7H_{15}COO)_2$ $PcM(C_8H_{17}COO)_2$ було одержано за [101]. Біс-(дибензоїлметанато) фталоціанінати цирконію(IV) та гафнію(IV) було одержано за [102].

2.2 Фізико-хімічні методи дослідження використані у роботі

Для дослідження хімічного складу, електронної та просторової будови синтезованих комплексів використовувались наступні фізичні та фізико–

хімічні методи дослідження – елементний аналіз (С, Н, N), ІЧ-спектроскопія, ^1H ЯМР-спектроскопія, електронна спектроскопія поглинання (ЕСП). Спектрально-флуоресцентні властивості досліджено методом флуоресцентної спектроскопії. Для встановлення будови синтезованих сполук використано рентгеноструктурний аналіз, мас- та хромато-мас-спектрометрію.

Елементний аналіз. Елементний аналіз на метал виконували титриметричним методом із застосуванням трилону Б [102]. Середньо квадратична похибка дорівнює $+ 0.5\%$.

Інфрачервона спектроскопія. ІЧ-спектри реєстрували в діапазоні $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$ на спектрометрі Specord M-80. Похибка визначення хвильового числа становить $\pm 0.8 \text{ см}^{-1}$ при 4000 см^{-1} , $\pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ при 400 см^{-1} , $\pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ при 200 см^{-1} . Відтворення хвильових чисел 0.05 см^{-1} . Роздільна здатність не менше 0.5 см^{-1} в області $4000-400 \text{ см}^{-1}$ та 0.8 см^{-1} в області $400-200 \text{ см}^{-1}$. Зразки готували методом пресування таблеток з бромідом калію. Концентрація зразків становила $1-1.5 \text{ мг}$ на 150 мг броміду калію.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу. ^1H - та ^{19}F ЯМР спектри записували на ЯМР спектрометрі Varian з тактовою частотою для протонів 300 МГц в дейтерованих розчинниках CDCl_3 та $\text{DMSO } d-6$. В якості внутрішнього стандарту використовували тетраметилсилан (ТМС). Хімічні зсуви ^1H наведені відносно сигналів залишкових протонів розчиннику (δ_{H} 7.24 та 2.50 м.ч. , відповідно) Відношення сигналів розраховували по відношенню до ТМС за звичайними методами. Концентрація зразків становила 30 мг/мл .

Електронна спектроскопія поглинання. Електронні спектри поглинання реєстрували на приладі Specord M-40 (подвійний дифракційний монохроматор), що містить дві дифракційні ґратки по 1302 штрих/мм . Діапазон вимірювання приладу становить $185-900 \text{ нм}$. Похибка визначення довжини хвилі при 185 нм становить 0.03 нм , а при 900 нм - 0.1 нм . Точність вимірювання оптичної густини дорівнює 0.005 . Роздільна здатність 0.06 нм

при 250 нм та 0.12 нм при 500 нм. Спектри записували в розчинах при концентраціях комплексів 10^{-5} - 10^{-6} моль/л в інтервалі 300-800 нм. В якості розчинників використовували ДМСО, хлороформ, толуол, етанол, воду та водні розчини NaOH.

Флуоресцентна спектроскопія. Флуоресцентні спектри реєстрували на флуоресцентному спектрофотометрі Hitachi MPF-4 із ксеноновою лампою 150 W в області 200 – 900 нм. Спектри реєстрували в розчинах толуолу, ТГФ і ДМСО при концентрації комплексів $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л у кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 10 мм. Точність визначення довжини хвилі ± 0.3 нм.

Мас-спектрометрія. MALDI-TOF мас-спектри розчинів фталоціанінових комплексів отримали за методами GALDI (графітова підкладка) та MALDI (іонізуюча добавка – синапова кислота) на приладі Autoflex II (“Bruker Daltonics”), обладнаному азотним лазером ($\lambda=337$ нм) у різних режимах реєстрації іонів (позитивний/негативний, лінійний/рефлектрон). Для обробки мас-спектрів використовували програмне забезпечення mMass [103, 104].

Рентгеноструктурний аналіз. Рентгеноструктурне дослідження виконано на приладі CCD в лабораторії кристалохімії університету Регенсбургу (Німеччина). Основні експериментальні дані щодо умов зйомки та параметри кристалів представлено в таблицях 2.1, 2.2.

Таблиця 2.1 – Основні експериментальні параметри РСА амінокетосенолів

Сполука	L32	L34
Формула	$C_{17}H_{21}NO_3$,	$C_{48}H_{54}N_2O_6$
$D_{\text{розрах.}}/\text{г см}^{-3}$	1.203	1.243
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.642	0.647
Маса	287.35	754.93
Кольор	Світло-жовтий	Світло-жовтий
Форма	Призматична	Пласка
Максимальний розмір/мм	0.16	0.20
Середній розмір/мм	0.15	0.16
Мінімальний розмір/мм	0.08	0.08
T/K	123.00(10)	123.00(10)
Кристалічна система	Орторомбічна	Моноклінна
Параметр Флека	0.1(2)	
Параметр Гуфта	0.16(9)	
Просторова група	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	8.0221(2)	22.0779(2)
$b/\text{Å}$	8.5085(2)	7.22350(10)
$c/\text{Å}$	23.2424(4)	25.3699(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	90	94.5190(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	1586.43(6)	4033.41(8)
Z	4	4
Z'	1	1
$\theta_{\text{min}}/^\circ$	3.804	3.495
$\theta_{\text{max}}/^\circ$	73.410	73.556
Виміряно відбитків	16 588	86 784
Незалежні відбитки	3165	8076
Застосовано відбитків	2903	6959
R_{int}	0.0401	0.0409
Параметри	212	511
Обмеження	0	0
Найбільший пік	0.151	0.230
Найглибший провал	-0.166	-0.207
Goof	1.044	1.024
wR_2 (всі дані)	0.0784	0.0961
wR_2	0.0751	0.0908
R_1 (всі дані)	0.0367	0.0416
R_1	0.0316	0.0345

Таблиця 2.2 - Основні характеристики кристалу халкону **L20** та параметри його зйомки

Сполука	(E)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл)акролоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он
Формула	C ₁₉ H ₂₀ NO ₄
$D_{calc.}/g\ cm^{-3}$	1.310
m/mm^{-1}	0.752
Молекулярна маса	326.36
Колір	чистий, інтенсивно червоний
Форма кристалу	призматична
Розмір/mm ³	0.29x0.08x0.05
T/K	123.00(10)
Кристалічна ґратка	моноклінна
просторова група	P2 ₁ /n
a/Å	7.7138(2)
b/Å	17.0756(3)
c/Å	12.9701(3)
a°	90
b°	104.314(2)
g°	90
V/Å ³	1655.36(7)
Z	4
Z'	1
Довжина хвилі /Å	1.54184
Випромінювач	CuK _{α}
Q_{min}°	4.368
Q_{max}°	73.461
Виміряно рефлексій	18232
Незалежних рефлексій	3311
Використано рефлексій	2973
R_{int}	0.0254
Параметр	220
Обмеження	0
Найбільший пік	0.519
Найбільший провал	-0.186
Goof	1.055
wR_2 (повні данні)	0.1044
wR_2	0.1002
R_1 (повні данні)	0.0413
R_1	0.0370

2.3 Синтез лігандів

У роботі було використано три класи органічних лігандів, які містять хромофорні групи: куркумін (комерційно доступний), конденсовані за реакцією Кневенагеля похідні дегідрацетової кислоти та їх похідні з аліфатичними та ароматичними амінами – алкіламіно- β -кетоеноли.

2.3.1 Загальна методика синтезу конденсованих похідних дегідрацетової кислоти

До 0.1 моль дегідрацетової кислоти в 70 мл ізопропанолу додавали еквімолярну кількість альдегіду і нагрівали до температури кипіння. Каталітичну кількість, а саме, 10 крапель суміші піридину і піперидину (1:1 за об'ємом), додавали до киплячого гомогенного розчину і кип'ятили 4 год. Половину розчинника випаровували в вакуумі, охолоджували і відфільтровували кристали, що утворились. Продукт промивали двічі на фільтрі невеликою кількістю ізопропанолу і перекристалізовували з системи ДМФ-ізопропанол. Після цього продукт відфільтровували на фільтрі Шота, промивали ізопропанолом, двічі водою і сушили на повітрі. За наведеною методикою було одержано 20 лігандів з β -кетоенольним фрагментом (халконів). Результати елементного аналізу, температура топлення та вихід синтезованих конденсованих похідних дегідрацетової кислоти наведені в таблиці 2.3.

^1H ЯМР характеристики одержаних сполук:

L1. 3-(2*E*,4*E*)-гекса-2,4-диєноіл-4-гідрокси-6-метил-2*H*-піран-2-он. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 18.08 (с, 1H), 7.59 (дт, $J = 15.0$ Гц, 2H), 6.62 – 6.15 (м, 2H), 5.92 (с, 1H), 2.26 (с, 3H), 1.92 (д, $J = 6.0$ Гц, 3H).

L2. 4-гідрокси-6-метил-3-((2*E*,4*E*)-5-фенілпента-2,4-диєноіл)-2*H*-піран-2-он. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 18.09 (с, 1H), 7.80 (дт, $J = 14.9, 12.3$ Гц, 2H), 7.52 (дд, $J = 8.2, 1.3$ Гц, 2H), 7.44 – 7.31 (м, 3H), 7.18 – 7.01 (м, 2H), 5.95 (с, 1H), 2.28 (с, 3H).

Таблиця 2.3 – Елементний аналіз, $T_{\text{топл.}}$ та вихід синтезованих конденсованих похідних дегідрацетової кислоти

№	Брутто формула	Елемент, розраховано (знайдено), %		$T_{\text{топл.}}$ (°C)	Вихід (%)
		C	H		
L1	C ₁₂ H ₁₂ O ₄	65.45(65.53)	5.49(5.41)	150-154	27
L2	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	72.33(71.79)	5.00(4.98)	170-175	72
L3	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	66.17(66.13)	4.44(4.51)	265-270	39
L4	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	66.17(65.90)	4.44(4.27)	210-215	21
L5	C ₁₅ H ₁₂ O ₅	66.17(66.11)	4.44(4.50)	237-240	39
L6	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄	65.45 (65.53)	5.49 (5.41)	208–210	62
L7	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	68.78 (68.80)	5.77 (5.78)	165-168	57
L8	C ₁₅ H ₁₁ NO ₆	59.81 (59.83)	3.68 (3.69)	173-176	38
L9	C ₁₅ H ₁₁ NO ₆	59.81 (59.84)	3.68 (3.70)	228-230	43
L10	C ₁₅ H ₁₁ NO ₆	59.81 (59.82)	3.68 (3.69)	217-220	55
L11	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	67.13 (67.12)	4.93 (4.91)	191-194	70
L12	C ₁₆ H ₁₄ O ₅	67.13 (67.11)	4.93 (4.92)	165-167	34
L13	C ₁₇ H ₁₆ O ₆	64.55 (64.54)	5.10 (5.11)	211-216	41
L14	C ₁₇ H ₁₆ O ₆	64.55 (64.53)	5.10 (5.09)	154-159	28
L15	C ₁₈ H ₁₈ O ₇	62.42 (62.44)	5.24 (5.25)	173-175	62
L16	C ₁₅ H ₁₂ O ₄	70.31 (70.33)	4.72 (4.73)	188-192	33
L17	C ₁₇ H ₁₆ O ₄	71.82 (71.80)	5.67 (5.65)	195-199	48
L18	C ₁₅ H ₁₁ FO ₄	65.69 (65.71)	4.04 (4.07)	173-176	39
L19	C ₁₆ H ₁₂ O ₆	64.00 (64.03)	4.03 (4.05)	189-194	35
L20	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	65.45 (65.53)	5.49 (5.41)	158–160	51

L3. (E)-4-гідрокси-3-(3-(3-гідроксифеніл)акрілоїл)-6-метил-2H-піран-2-он. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО -D₆) δ 17.66 (с, 1H), 9.77 (с, 1H), 8.11 д, J = 15.8 Гц, 1H), 7.81 (д, J = 15.8 Гц, 1H), 7.28 (т, J = 8.0 Гц, 1H), 7.13 (д, J = 6.4 Гц, 2H), 6.89 (дд, 1H), 6.28 (с, 1H), 2.26 (с, 3H).

L4. (E)-4-гідрокси-3-(3-(4-гідроксифеніл)акрілоїл)-6-метил-2H-піран-2-он. ¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО -D₆) δ 18.08 (с, 1H), 10.35 (с, 1H), 8.01 (д, J = 15.7 Гц, 1H), 7.88 (д, J = 15.7 Гц, 1H), 7.59 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 6.87 (д, J = 8.5 Гц, 2H), 6.25 (с, 1H), 2.25 (с, 3H).

L5. (E)-4-гідрокси-3-(3-(2-гідроксифеніл)акрілоїл)-6-метил-2H-піран-2-

он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО $-D_6$) δ 18.01 (с, 1H), 10.52 (с, 1H), 8.53 – 7.86 (м, 2H), 7.58 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.31 (т, $J = 15.7$ Гц, 1H), 6.98 – 6.78 (м, 2H), 6.28 (с, 1H), 2.26 (с, 3H).

L6. (E)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО $-D_6$) δ : 18.57 (с, 1H), 7.95 (с, 2H), 7.59 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 6.79 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 6.22 (с, 1H), 3.34 (с, 6H), 2.25 (с, 3H).

L7. (E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(4-пропоксифеніл)акрилоїл)-2H-піран-2-он. МР=135-140. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО $-D_6$) δ 17.93 (с, 1H), 8.04 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.90 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 7.67 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.02 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 6.27 (с, 1H), 3.98 (т, $J = 6.4$ Гц, 2H), 2.25 (кв, 3H), 1.73 (кв, $J = 7.1$ Гц, 2H), 0.96 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H).

L8. (E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(2-нітрофеніл)акрилоїл)-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО $-D_6$) δ 16.94 (с, 1H), 8.20 – 7.99 (м, 3H), 7.95 – 7.81 (м, 2H), 7.73 – 7.62 (м, 1H), 6.36 (с, 1H), 2.28 (с, 3H).

L9. (E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(3-нітрофеніл)акрилоїл)-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО $-D_6$) δ 17.12 (с, 1H), 8.52 (с, 1H), 8.35 – 8.26 (м, 1H), 8.25 – 8.08 (м, 2H), 7.98 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 7.78 – 7.68 (м, 1H), 6.34 (с, 1H), 2.28 (с, 3H).

L10. (E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(4-нітрофеніл)акрилоїл)-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО $-D_6$) δ 17.04 (с, 1H), 8.29 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 8.23 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.93 (д, $J = 16.1$ Гц, 1H), 6.34 (с, 1H), 2.28 (с, 3H).

L11. (E)-4-гідрокси-3-(3-(2-метоксифеніл)акрилоїл)-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО $-D_6$) δ 17.78 (с, 1H), 8.24 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 8.15 (д, $J = 16.0$ Гц, 1H), 7.67 (дд, $J = 7.7, 1.7$ Гц, 1H), 7.54 – 7.43 (м, 1H), 7.13 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.05 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.29 (с, 1H), 3.89 (с, 3H), 2.26 (с, 3H).

L12. (E)-4-гідрокси-3-(3-(3-метоксифеніл)акрилоїл)-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО $-D_6$) δ 17.49 (с, 1H), 8.13 (д, $J = 16.1$ Гц, 1H), 7.86 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.39 (т, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.31 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.24 (с, 1H), 7.11 – 6.99 (м, 1H), 6.31 (с, 1H), 3.79 (с, 3H), 2.26 (с, 3H).

L13. (E)-3-(3-(2,4-диметоксифеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- D_6) δ 8.13 (с, 2H), 7.76 – 7.49 (м, 1H), 6.79 – 6.51 (м, 2H), 6.25 (с, 1H), 3.89 (с, 3H), 3.83 (с, 3H), 2.24 (с, 3H).

L14. (E)-3-(3-(3,5-диметоксифеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 17.32 (с, 1H), 8.09 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 6.87 (с, 2H), 6.64 (с, 1H), 6.29 (с, 1H), 3.81 (с, 6H), 2.29 (с, 3H).

L15. (E)-4-гідрокси-6-метил-3-(3-(3,4,5-триметоксифеніл)акрилоїл)-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 17.64 (с, 1H), 7.05 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 7.87 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 7.06 (с, 2H), 6.31 (с, 1H), 3.84 (с, 6H), 3.73 (с, 3H), 2.28 (с, 3H).

L16. 3-цинамоїл-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 17.55 (с, 1H), 8.17 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.91 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 7.79 – 7.66 (м, 2H), 7.59 – 7.37 (м, 3H), 6.32 (с, 1H), 2.28 (с, 3H)

L17. (E)-3-(3-(4-етилфеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР(300 МГц, ДМСО- D_6) δ 17.58 (с, 1H), 7.82 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.30 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 7.69 – 7.66 (м, 2H), 7.1-7.07 (м, 2H), 5.96 (с, 1H), 2.29 (с, 3H), 3.94(кв, $J = 7.3$ Гц, 2H), 1.38(т, $J = 7.3$ Гц, 3H).

L18. (E)-3-(3-(4-фторфеніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- D_6) δ 17.50 (с, 1H), 8.12 (д, $J = 15.8$ Гц, 1H), 7.92 (д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 7.88 – 7.74 (м, 2H), 7.34 (т, $J = 8.8$ Гц, 2H), 6.33 (с, 1H), 2.28 (с, 3H).

L19. (E)-3-(3-(бензо[d][1,3]діоксол-5-їл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- D_6) δ 17.78 (с, 1H), 7.99 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 7.85 (д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 7.43 – 7.14 (м, 2H), 7.01 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.28 (с, 1H), 6.11 (с, 2H), 2.25 (с, 3H).

L20. (E)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-он. ^1H ЯМР(300 МГц, CDCl_3) δ : 18.71 (с, 1H), 8.36 – 7.79 (м, 2H), 7.59 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 6.65 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 5.90 (д, $J = 0.9$ Гц, 1H), 3.43 (кв, $J = 7.1$ Гц, 4H), 2.24 (с, 3H), 1.21 (т, $J = 7.1$ Гц, 6H).

2.3.2 Загальна методика синтезу N-алкіламіно- β -кетоснолів

Барвники одержували шляхом реакції 5 ммоль 4-гідрокси-6-метил-3 - ((2E, 4E) -5-фенілпента-2,4-деноїл) -2H-піран-2-ону в 10мл ДМФ з 10% надлишком відповідного аміну. Реакційну суміш нагрівали при 100° С протягом 30 хв; під час реакції спостерігали зміну кольору суміші на червоний. Нагрівання зупиняли після завершення виділення вуглекислого газу. Охолоджену реакційну суміш осаджували водою. Сформований осад відфільтровували на фільтрі Шота, двічі промивали водою, для очистки перекристалізували із суміші ДМФ-етанол у співвідношенні 1:3. Осад, який викристалізувався, відфільтровували на фільтрі Шота, двічі промивали етанолом, висушували в вакуумі при кімнатній температурі.

Всі одержані сполуки являють собою жовто-оранжеві дрібнокристалічні речовини. За наведеною методикою було одержано 19 лігандів з N-алкіламіно- β -кетоснольним фрагментом. Результати елементного аналізу, $T_{\text{топл}}$ та вихід синтезованих конденсованих похідних дегідрацетової кислоти наведені в таблиці 2.4.

Для встановлення індивідуальності та чистоти одержаних сполук реєстрували їх ^1H ЯМР спектри.

L21. (2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-10-феніл-2-(пропіламіно)дека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 14.99 (с, 1H), 10.43 (с, 1H), 7.44 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.34 (дд, $J = 13.4, 6.2$ Гц, 2H), 7.26 (дд, $J = 9.8, 4.7$ Гц, 1H), 7.17 (дд, $J = 15.0, 10.8$ Гц, 1H), 7.01 – 6.71 (м, 2H), 6.01 (д, $J = 15.1$ Гц, 1H), 5.20 (с, 1H), 4.78 (с, 1H), 3.24 (дд, $J = 13.3, 6.7$ Гц, 2H), 1.98 (с, 3H), 1.65 (дд, $J = 14.4, 7.2$ Гц, 2H), 1.09 – 0.96 (м, 3H).

L22. (2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-((2-гідроксиетил)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 14.84 (с, 1H), 10.44 (с, 1H), 7.46 (дд, $J = 12.9, 7.2$ Гц, 2H), 7.40 – 7.30 (м, 2H), 7.30 – 7.22 (м, 1H), 7.18 (дд, $J = 15.0, 10.8$ Гц, 1H), 6.91 (ддд, $J = 23.8, 20.0, 13.2$ Гц, 1H), 6.76 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 6.00 (д, $J = 15.0$ Гц, 1H), 5.21 (с, 1H), 4.83 (с, 1H), 3.79 (дт, $J = 10.7, 5.2$ Гц, 2H), 3.45 (дт, $J = 11.4, 5.6$ Гц, 2H), 2.29 (с, 1H), 2.01 (с, 3H).

Таблиця 2.4 – Елементний аналіз, $T_{\text{топл}}$ та вихід синтезованих алкіламінокетосенілів.

№	Брутто формула	Елемент, розраховано (знайдено), %			$T_{\text{топл.}}$ (°C)	Вихід(%)
		C	H	N		
L21	$C_{19}H_{23}NO_2$	76.73 (76.79)	7.80 (7.74)	4.71 (4.64)	255–259	67
L22	$C_{18}H_{21}NO_3$	72.22 (72.14)	7.07 (7.02)	4.68 (4.63)	273-275	69
L23	$C_{19}H_{21}NO_2$	77.26 (77.11)	7.17 (7.12)	4.74 (4.70)	143-144	44
L24	$C_{21}H_{28}N_2O_2$	74.08 (74.02)	8.29 (8.24)	8.23 (8.19)	121-123	40
L25	$C_{20}H_{25}NO_2$	77.14 (77.22)	8.09 (7.97)	4.50 (4.46)	159-162	36
L26	$C_{20}H_{25}NO_2$	77.14 (76.96)	8.09 (8.01)	4.50 (4.39)	170-173	45
L27	$C_{19}H_{23}NO_3$	72.82 (72.89)	7.40 (7.34)	4.47 (4.49)	153-155	65
L28	$C_{20}H_{25}NO_3$	73.37 (73.45)	7.70 (7.65)	4.28 (4.25)	106-107	57
L29	$C_{23}H_{31}NO_2$	78.15 (77.95)	8.84 (8.68)	3.96 (3.92)	132-134	62
L30	$C_{29}H_{45}NO_3$	76.44 (76.50)	9.95 (9.91)	3.07 (3.12)	87-90	55
L31	$C_{19}H_{26}N_2O_3$	69.06 (69.10)	7.93 (7.87)	8.48 (8.42)	118-121	64
L32	$C_{17}H_{21}NO_3$	71.06 (71.12)	7.31 (7.34)	4.87 (4.82)	99-102	45
L33	$C_{20}H_{26}N_2O_4$	67.02 (67.05)	7.31 (7.36)	7.82 (7.78)	98-100	45
L34	$C_{24}H_{27}NO_3$	76.36 (76.39)	7.21 (7.24)	3.71 (3.67)	165-168	70
L35	$C_{17}H_{21}NO_2$	75.25 (75.20)	7.80 (7.77)	5.16 (5.12)	149-151	70
L36	$C_{16}H_{17}NO_4$	66.89 (66.93)	5.96 (5.94)	4.88 (4.84)	152-155	52
L37	$C_{21}H_{31}N_3O_2$	70.55 (70.59)	8.74 (8.78)	11.75 (11.72)	117-120	72
L38	$C_{19}H_{25}NO_4$	68.86 (68.81)	7.60 (7.57)	4.23 (4.19)	87-90	38
L39	$C_{15}H_{19}NO_3C$	61.41 (61.46)	6.53 (6.57)	4.77 (4.73)	86-87	45

L23. (2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-(аліламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 15.13 (с, 1H), 10.30 (т, $J = 6.0$ Гц, 1H), 7.52 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.36 (т, $J = 7.5$ Гц, 3H), 7.28 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.06 (дд, $J = 9.2, 4.8$ Гц, 2H), 6.89 (д, $J = 14.2$ Гц, 1H), 6.15 (дд, $J = 14.0, 6.4$ Гц, 1H), 6.02 – 5.86 (м, 1H), 5.34 (с, 2H), 4.89 (с, 1H), 3.97 (т, $J = 5.6$ Гц, 2H), 1.98 (с, 3H).

L24. (2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 15.19 (с, 1H), 10.32 (с, 1H), 7.52 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.36 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.28 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.11 – 6.98 (м, 2H), 6.88 (дд, $J = 15.4, 6.4$ Гц, 1H), 6.15 (д, $J = 14.0$ Гц, 1H), 5.31 (с, 1H), 4.82 (с, 1H), 3.32 (дд, $J = 13.0, 6.3$ Гц, 2H), 2.25 (т, $J = 6.8$ Гц, 2H), 2.13 (с, 6H), 1.99 (с, 3H), 1.75 – 1.57 (м, 2H).

L25. (2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-(вт-бутиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 15.05 (с, 1H), 10.30 (д, $J = 9.4$ Гц, 1H), 7.52 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.36 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.28 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.04 (дт, $J = 14.3, 7.4$ Гц, 2H), 6.88 (д, $J = 14.7$ Гц, 1H), 6.23 – 6.08 (м, 1H), 5.31 (с, 1H), 4.81 (с, 1H), 3.68 – 3.53 (м, 1H), 2.01 (с, 3H), 1.50 (дт, $J = 14.0, 6.9$ Гц, 2H), 1.16 (д, $J = 6.4$ Гц, 3H), 0.89 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H).

L26. (2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-6-гідрокси-2-(ізобутиламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 15.06 (с, 1H), 10.44 (т, $J = 5.9$ Гц, 1H), 7.52 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.37 (дд, $J = 14.1, 6.9$ Гц, 2H), 7.28 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.12 – 6.98 (м, 2H), 6.89 (т, $J = 11.3$ Гц, 1H), 6.27 – 6.03 (м, 1H), 5.32 (с, 1H), 4.85 (с, 1H), 3.15 (т, $J = 6.4$ Гц, 2H), 1.99 (с, 3H), 1.78 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H), 0.94 (д, $J = 6.7$ Гц, 6H).

L27. (2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-6-гідрокси-2-((2-метоксиетил)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 15.15 (с, 1H), 10.30 (с, 1H), 7.52 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.37 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.28 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.14 – 6.96 (м, 2H), 6.98 – 6.80 (м, 1H), 6.16 (дд, $J = 13.4, 6.8$ Гц, 1H), 5.32 (с, 1H), 4.85 (с, 1H), 3.49 (д, $J = 6.6$ Гц, 4H), 3.30 (с, 3H), 2.00 (с, 3H).

L28. (2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-((3-метоксипропіл)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 15.18 (с, 1H), 10.30 (т, $J = 5.8$ Гц, 1H), 7.59 – 7.47 (м, 2H), 7.36 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.28 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.15 – 6.97 (м, 2H), 6.89 (дд, $J = 14.3, 7.6$ Гц, 1H), 6.21 – 6.01 (м, 1H), 5.31 (с, 1H), 4.85 (д, $J = 9.5$ Гц, 1H), 3.38 (дд, $J = 10.8, 4.7$ Гц, 4H), 3.25 (д, $J = 2.4$ Гц, 3H), 1.99 (с, 3H), 1.78 (дд, $J = 12.7, 6.2$ Гц, 2H).

L29. (2E,5Z,7E,9E)-2-(гептиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- D_6) δ 15.16 (с), 10.35 (с), 7.56 (д, $J = 7.3$ Гц), 7.40 (т, $J = 7.4$ Гц), 7.31 (т, $J = 7.3$ Гц), 7.09 (дт, $J = 16.4, 11.3$ Гц), 6.91 (д, $J = 14.4$ Гц), 6.27 – 6.07 (м), 5.34 (с), 4.87 (с), 3.36 – 3.24 (м), 2.02 (с), 1.56 (с), 1.31 (д, $J = 4.6$ Гц), 0.89 (д, $J = 7.1$ Гц).

L30. (2E,5Z,7E)-2-(додециламіно)-6-гідрокси-8-(4-пропоксифеніл)окта-2,5,7-триєн-4-он. ^1H ЯМР(300 МГц, CDCl_3) δ 15.08 (с, 1H), 10.78, 10.28 (дт, 1H), 7.54, 7.24 (дд, $J = 16.1$ Гц, 1H), 7.43, 7.34 (дд, $J = 8.7$ Гц, 2H), 6.90 – 6.72 (м, 2H), 6.66, 6.22 (дд, $J = 15.8$ Гц, 1H), 5.15, 4.70 (с, 1H), 4.95, 3.53 (с, 1H), 3.87 (тд, $J = 6.5, 4.1$ Гц, 2H), 3.17 (дкв, $J = 10.7, 6.7$ Гц, 2H), 2.29 – 2.05 (м, 2H), 1.90, 1.86 (с, 3H), 1.81 – 1.66 (м, 2H), 1.53 (д, $J = 6.7$ Гц, 2H), 1.41 – 1.13 (м, 16H), 0.97 (т, $J = 7.4, 1.1$ Гц, 3H), 0.81 т, $J = 6.5$ Гц, 3H).

L31. (2E,5Z,7E)-8-(4-(диметиламіно)феніл)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-он. ^1H ЯМР(300 МГц, CDCl_3) δ 15.20 (с, 1H), 10.89, 10.34 (т+т, $J = 5.0$ Гц, 1H), 7.45, 7.38 (д+д, $J = 8.9$ Гц, 2H), 7.59, 7.31 (д+д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 6.67 (д, $J = 3.0$ Гц, 2H), 6.63, 6.24 (д+д, $J = 15.7$ Гц, 1H), 5.21, 4.78 (с+с, 1H), 5.07, 3.59 (с+с, 1H), 3.57 – 3.41 (м, 4H), 3.40, 3.37 (с+с, 3H), 3.02, 2.99 (с+с, 6H), 1.98, 1.94 (с+с, 3H).

L32. (2E,5Z,7E)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)-8-фенілокта-2,5,7-триєн-4-он. ^1H ЯМР(400 МГц, CDCl_3) δ 15.06 (с, 1H), 10.89, 10.45 (с+с, 1H), 7.72 – 7.21 (м, 6H), 6.85, 6.42 (д+д, $J = 15.9$ Гц, 1H), 5.26, 4.81 (с, 1H), 5.05, 3.62 (с+с, 1H), 3.54 (т, $J = 5.1$ Гц, 2H), 3.51 – 3.41 (м, 2H), 3.40, 3.36 (с+с, 3H), 1.99, 1.95 (с+с, 3H).

L33. (2*E*,5*Z*,7*E*)-8-(бензо[*d*][1,3]діоксол-5-їл)-2-(3-(диметиламіно)-пропіламіно)-6-гідроксиокта-2,5,7-триєн-4-он. ¹H ЯМР(400 МГц, CDCl₃) δ 15.14 (с, 1H), 10.85, 10.38 (т+т, 1H), 7.55, 7.26 (д+д, *J* = 15.6 Гц, 1H), 7.12 – 6.89 (м, 2H), 6.85 – 6.73 (м, 1H), 6.67, 6.24 (д+д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 6.00, 5.97 (с+с, 2H), 5.22, 4.77 (с+с, 1H), 5.02, 3.58 (с+с, 1H), 3.43 – 3.19 (м, 2H), 2.56 – 2.37 (м, 2H), 2.31, 2.27 (с+с, 6H), 1.98, 1.95 (с+с, 3H), 1.90 – 1.71 (м, 2H).

L34. (2*E*,5*Z*,7*E*)-2-(бензиламіно)-6-гідрокси-8-(4-пропоксифеніл)окта-2,5,7-триєн-4-он. ¹H ЯМР(300 МГц, CDCl₃) δ 15.12 (с, 1H), 11.15, 10.68 (т, *J* = 6.1 Гц, 1H), 7.69 – 7.14 (м, 8H), 6.96 – 6.82 (м 2H), 6.73, 6.30 (д+д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 5.26, 4.86 (с+с, 1H), 4.50, 4.46 (д+д, *J* = 6.3 Гц, 2H), 4.03 – 3.87 (м, 2H), 5.12, 3.63, (с+с, 1H), 1.97, 1.94 (с+с, 3H), 1.89 – 1.71 (м, 2H), 1.04 (т, *J* = 7.4 Гц, 3H).

L35. (2*E*,5*Z*,7*E*)-8-(4-етилфеніл)-6-гідрокси-2-(метиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-он. ¹H ЯМР(300 МГц, CDCl₃) δ 15.08 (с, 1H), 10.76, 10.27 (т+т, 1H), 7.63, 7.34 (д+д, *J* = 15.9 Гц, 1H), 7.53 – 7.13 (м, 4H), 6.81, 6.39 (д+д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 5.25, 4.82 (с+с, 1H), 5.06, 3.61 (с+с, 1H), 2.98, 2.94 (д+д, *J* = 5.3 Гц, 3H), 2.73 – 2.57 (м, 2H), 1.98, 1.93 (с+с, 3H), 1.23 (т, *J* = 7.6 Гц, 3H).

L36. (2*E*,5*Z*,7*E*)-8-(бензо[*d*][1,3]діоксол-5-їл)-6-гідрокси-2-(метиламіно)окта-2,5,7-триєн-4-он. ¹H ЯМР(300 МГц, CDCl₃) δ 15.09 (с, 1H), 10.77, 10.23 (дт, 1H), 7.56, 7.26 (д+д, *J* = 15.7 Гц, 1H), 7.11 – 6.90 (м, 2H), 6.86 – 6.75 (м, 1H), 6.68, 6.25 (д+д, *J* = 15.7 Гц, 1H), 6.00, 5.97 (с+с, 2H), 5.22, 4.81 (с+с, 1H), 3.59, 5.05 (с+с, 1H), 2.98, 2.94 (д+д, *J* = 5.3 Гц, 3H), 1.97, 1.93 (с+с, 3H).

L37. (2*E*,5*Z*,7*E*)-8-(4-(диметиламіно)феніл)-2-(3-(диметиламіно)пропіламіно)-6-гідроксиокта-2,5,7-триєн-4-он. ¹H ЯМР(300 МГц, CDCl₃) δ 15.27 (с, 1H), 10.85, 10.30 (т+т, *J* = 5.8 Гц, 1H), = 15.9 Гц, 1H), 7.46, 7.38 (д+д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.59, 7.30 (д+д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 6.73 – 6.54 (м, 2H), 6.65, 6.23 (д+д, *J* = 15.7 Гц, 1H), 5.20, 4.75 (с+с, 1H), 5.04, 3.58 (с+с, 1H), 3.41 – 3.22 (м, 2H), 3.02, 2.99 (с+с, 6H), 2.44 – 2.29 (м, 2H), 2.24, 2.21 (с+с, 6H), 1.97, 1.93 (с+с, 3H), 1.87 – 1.63 (м, 2H).

L38. (2*E*,5*Z*,7*E*)-6-гідрокси-2-(2-гідроксиетиламіно)-8-(4-пропокси-феніл) окта-2,5,7-триєн-4-он. ¹H ЯМР(300 МГц, CDCl₃) δ 14.96 (с, 1H), 10.86, 10.32 (т+т, 1H), 7.53, 7.25 (д+д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 7.43, 7.34 (д+д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.89 – 6.75 (м, 2H), 6.64, 6.22 (д+д, *J* = 15.8 Гц, 1H), 5.16, 4.75 (с+с, 1H), 3.95 – 3.81 (м, 2H), 3.78 – 3.60 (м, 2H), 5.00, 3.54, (с+с, 1H), 3.47 – 3.21 (м, 2H), 2.22 (с, 1H), 1.93, 1.90 (с+с, 3H), 1.74 (дт, *J* = 7.2 Гц, 2H), 0.97 (т, *J* = 7.4 Гц, 3H).

L39. (2*E*,5*Z*,7*E*)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)-8-(тіофен-2-їл)окта-2,5,7-триєн-4-он. ¹H ЯМР(300 МГц, CDCl₃) δ 15.07 (с, 1H), 10.89, 10.44 (т+т, 1H), 7.76, 7.46 (д+д, *J* = 15.5 Гц, 1H), 7.40 – 6.99 (м, 3H), 6.64, 6.22 (д+д, *J* = 15.5 Гц, 1H), 5.23, 4.80 (с+с, 1H), 5.04, 3.58 (с+с, 1H), 3.57 – 3.42 (м, 4H), 3.40, 3.37 (с+с, 3H), 1.99, 1.95 (с+с, 3H).

2.4 Синтез вихідних фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV)

Методики синтезу комплексів **K1** (PcZrCl₂), **K2** (PcHfCl₂)

В трьохгорлий реактор об'ємом 500 мл, оснащений зворотнім холодильником, механічним перемішуванням та термометром, поміщали 50 мл 1,2-дихлорбензолу, 10 г (0,84 моль) 2-метилнафталіну та 13 г 1,2-діціанобензолу (0,84 моль). Реакційну суміш нагрівали при перемішуванні майже до кипіння після чого однією порцією вносили 4.66 г (0,84 моль) тетраклориду цирконію(IV) або 6.41 г тетраклорида гафнію(IV) (0,84 моль) відповідно. Спостерігали миттєве закипання реакційної суміші, що супроводжувалося бурхливим виділенням хлороводню та зміну кольору – на червоний. При інтенсивному перемішуванні реакційну суміш кип'ятили протягом 2 год, після чого охолоджували до 140⁰С і через зворотний холодильник, швидко додавали 50 мл *o*-ксилолу, перемішування продовжували протягом 10 хв. Сформований осад, відфільтровували на фільтрі Шота, промивали киплячим толуолом (6*15 мл), гексаном (2*15 мл).

Висушували в вакуумі при 140⁰С. Вихід *фталоціаніну цирконію(IV) дихлориду* склав 10.8 г (80%), *фталоціаніну гафнію(IV) дихлориду* – 13.3 г (87.3%) відповідно в перерахунку на тетрахлорид відповідного металу.

Методики синтезу фталоціанінових біс-деканонатних комплексів цирконію(IV) К3 (PcZr(C₈H₁₇COO)₂) та гафнію(IV) К4 (PcHf(C₈H₁₇COO)₂).

До 10 ммоль фталоціаніну цирконію(IV) (гафнію(IV)) дихлориду (6.75 г та 7.62 г відповідно) в 75 мл *о*-ксилолу додавали 22 ммоль (3.79 г) деканової кислоти. Реакційну суміш кип'ятили протягом 4 год, після чого відфільтровували гарячою на фільтрі Шота. Залишок на фільтрі промивали киплячим *о*-ксилолом (6*5 мл). Фільтрат витримували 12 год при –20⁰С, сформований осад відповідних фталоціанів відфільтровували, промивали на фільтрі Шота гептаном (4*15 мл). Висушували в вакуумі при 80⁰С. Вихід *фталоціанін цирконію(IV) біс-деканоату* склав 7.23 г (76.4%), *фталоціаніну гафнію(IV) біс-деканоату* – 8.53 г (82.5%) відповідно.

2.5 Синтез модельних фталоціанінових систем

2.5.1 Фталоціаніни цирконію(IV) та гафнію(IV) бісдибензоїлметанати

Комплекс К5 (*Біс(дибензоїлметанато) фталоціанін цирконію(IV)*). Зразок 0,5 ммоль (337 мг) PсZrCl₂ суспендували в 10 мл толуолу і додавали 1,2 ммоль (268,8 мг) дибензоїлметану. Реакційну суміш нагрівали при 110⁰С протягом 5-6 год зі зворотним холодильником (виділення HCl). Гарячий розчин фільтрували для відділення від вихідних матеріалів. При охолодженні отриманого розчину утворився монокристал. Після вилучення монокристала суміш випаровували до половини вихідного об'єму та охолоджували до кімнатної температури. Потім до розчину додавали 10 мл гексану, що допомогло утворити кристали біс (дибензоїлметанато) комплексів фталоціаніну цирконію(IV) і виділити їх, після чого їх остаточно відмили гексаном. Синтезовані комплекси спочатку сушили на повітрі, а потім сушили

у вакуумі при 60° С на протязі 8 год. Вихід 70%. Розраховано %, для $C_{62}H_{38}N_8O_4Zr$:– С 70.91, Н 3.65, N 10.67, Zr 8.69; Знайдено С 70.75, Н 3.48, N 10.30, Zr 8.80. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ , ppm: 9.39-9.36 (кв, Рс, 4H^а), 9.14-9.11 (кв, Рс, 4H^а), 8.31-8.29 (кв, Рс, 4H^б), 8.05-8.03 (кв, Рс, 4H^б), 7.47 (т, *p*-Ar-H, 4H), 7.23 (т, *m*-Ar-H, 8H), 7.04 (д, *o*-Ar-H, 8H), 5.72 (с, СН, 2H). ЕСП (толуол, λ_{max}/nm , (log ϵ)) 340 (5.05), 617 (4.56), 656ch (4.48), 683 (5.31).

Комплекс К6 (*Біс-(добензоїлметанато) фталоціанін гафнію(IV)*) синтезований за описаною вище методикою, використано наступні вихідні речовини: 0.5 ммоль (381 мг) $PcHfCl_2$ та 1.2 ммоль (268.8 мг) добензоїлметанату Вихід 75%. Розраховано %, для $C_{62}H_{38}N_8O_4Hf$:– С 65.47, Н 3.37, N 9.85, Hf 15.69; знайдено 65.60, Н 3.57, N 9.45, Hf 15.47. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ , ppm: 9.38-9.36 (кв, Рс, 4H^а), 9.14-9.12 (кв, Рс, 4H^а), 8.31-8.29 (кв, Рс, 4H^б), 8.06-8.04 (кв, Рс, 4H^б), 7.47 (т, *p*-Ar-H, 4H), 7.22 (т, *m*-Ar-H, 8H), 7.01 (д, *o*-Ar-H, 8H), 5.67 (с, СН, 2H). ЕСП (толуол, λ_{max}/nm , (log ϵ)) 340 (5.05), 617 (4.54), 655ch (4.48), 683 (5.30).

2.5.2 Методики синтезу біс(8-оксихінолімато)фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV)

Комплекси **К7** та **К8** було отримано двома способами:

Спосіб 1. 307 мг (0.3 ммоль) дипеларгонатофталоціаніну цирконію(IV) або 335 мг (0.3 ммоль) дипеларгонатофталоціаніну гафнію(IV) розчиняли при нагріванні в 4 мл толуолу. У суміш додавали 110 мг (0.76 ммоль) 8-оксихіноліну, розчиненого в 3 мл толуолу і кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 2.5 ч. Реакційну суміш залишали на ніч, потім доводили до кипіння, додавали 3 мл гептану, охолоджували і фільтрували. Двічі промивали гептаном на фільтрі і перекристалізовували з 3 мл толуолу. Фільтрували, двічі потім промивали гептаном і метанолом на фільтрі, після чого сушили в вакуумі при 50о С. Вихід **К7** (*біс (8-оксихінолімато) фталоціаніну цирконію(IV)*) 230 мг (77%), **К8** (*біс (8-оксихінолімато) фталоціаніну гафнію(IV)*) - 245 мг (75%) .

Спосіб 2. У 223 мг (0.3 ммоль) дихлоридофталоціаніну цирконію(IV)(IV) або 251 мг (0.3 ммоль) дихлоридофталоціаніну гафнію(IV) і 145 мг 8-оксіхіноліну (1 ммоль) додавали 10 мл води і 0,2 мл піридину. Суміш при постійному перемішуванні кип'ятили зі зворотним холодильником протягом 4 год, після чого фільтрували її гарячою. Промивали 3 рази по 30 мл гарячою водою і 2 рази метанолом. Твердий залишок екстрагували хлористим метиленом (4 × 5 мл), упарювали до обсягу 5 мл і розбавляли гептаном в 2 рази. Кристали, що виділилися фільтрували і двічі промивали гептаном на фільтрі, а потім сушили в вакуумі при 50о С. Вихід комплексу **К7** (біс (8-оксіхіноліната) фталоціаніну цирконію(IV)) 190 мг (64%), комплексу **К8** (біс (8-оксіхіноліната) фталоціаніну гафнію(IV)) 175 мг (54%).

Комплекс К7 (біс (8-оксіхіноліната) фталоціанін цирконію(IV))
Розраховано для %: С 65.51, Н 3.11, N 14.81, Zr 10.75. $C_{50}H_{28}N_{10}O_2Zr$. знайдено %: С 67.32, Н 3.16, N 15.70, Zr 10.23. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 9.76 – 9.55 (м, $J = 19.9, 9.0$ Гц, 1H), 9.54 – 9.39 (м, $J = 20.4, 12.8$ Гц, 1H), 9.33 – 9.17 (м, $J = 20.4, 13.7$ Гц, 1H), 9.01 – 8.79 (м, $J = 22.5, 18.9, 13.1$ Гц, 1H), 8.59 – 8.29 (м, 6H), 8.21 – 7.94 (м, 2H), 7.90 (д, 3H), 7.42 – 7.09 (м, 3H), 7.12 – 6.98 (м, 3H), 6.77 (дд, 3H), 6.51 (д, 1H), 6.30 (с, 1H), 5.77 (д, 2H). ЕСП (толуол, λ , нм): 342, 619, 682.

Комплекс К8 (біс (8-оксіхіноліната) фталоціанін гафнію(IV))
Розраховано для %: С 61.17, Н 2.73, N 14.02, Hf 18.46. $C_{50}H_{28}N_{10}O_2Hf$. Знайдено %: С 61.32, Н 2.88, N 14.30, Hf 18.23. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 9.70 (д, $J = 7.1$ Гц, 1H), 9.42 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H), 9.24 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H), 8.83 (д, $J = 7.1$ Гц, 1H), 8.52 – 8.26 (м, 4H), 8.18 (д, 1H), 8.10 – 7.82 (м, 5H), 7.42 – 7.28 (м, 2H), 7.27 – 6.93 (м, 5H), 6.75 (дд, $J = 16.3, 8.3$ Гц, 3H), 6.47 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 6.23 (с, 1H), 5.73 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H). ЕСП (толуол, λ , нм): 345, 617, 683.

2.5.3 Методики синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з дегідрацетовою кислотою

Комплекси **K9**, **K10** було отримано трьома способами:

Спосіб 1. 0.5 ммоль $PcMCl_2$ суспендували в 10 мл толуолу, додавали 1,1 ммоль дегідрацетової кислоти. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником протягом 3 год, потім суміш відфільтровували гарячої для відділення вихідних речовин які не прореагували. Фільтрат залишали для кристалізації, сформований осад відповідних комплексів відфільтровували, промивали спиртом і водою, висушували у вакуумі при $60^{\circ}C$. Вихід 50-55%. $PcZr(dha)_2$ Розраховано для %: C 61.33, H 3.62, N 11.80, Zr 9.47; Знайдено,%: C 61.46, H 3.22, N 11.95, Zr 9.73. $PcHf(dha)_2$: знайдено,%: C 56.55, H 2.90, N 10.24, Hf 17.35; знайдено,%: C 56.23; H 2.95; N 10.93, Hf 17.41.

Спосіб 2. 0.65 ммоль дегідрацетової кислоти розчинили в 5 мл води при кип'ятінні, додавали 0,3 ммоль $PcMCl_2$. Кип'ятили протягом 3 год. Відфільтровували, промивали гарячою водою, метанолом. Кристалічний осад комплексів висушували на повітрі. Потім переносили в колбу і екстрагували хлористим метиленом. З отриманого розчину гексаном продукт осаджували, фільтрували, промивали гексаном, кристалічний осад висушували на повітрі, а потім у вакуумі при $60^{\circ}C$. Вихід 40-42%. $PcZr(dha)_2$: розраховано,%: C 61.53, H 3.43, N 11.65, Zr 9.56. $PcHf(dha)_2$: знайдено,%: C 56.67, H 3.04, N 10.57, Hf 17.29.

Спосіб 3. 0.5 ммоль $PcM(C_8H_{17}COO)_2$ розчиняли в 3 мл толуолу, додавали 1,1 ммоль дегідрацетової кислоти, розчиненої в 3 мл толуолу. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотнім холодильником протягом 1 год, потім охолоджували до кімнатної температури. Сформовані кристали комплексів відфільтровували, промивали спиртом і водою, висушували на повітрі, а потім у вакуумі при $60^{\circ}C$. Вихід **комплексу K9** 75-85%. $PcZr(dha)_2$: розраховано,%: C 61.23, H 3.48, N 11.73, Zr 9.62. **комплексу K10** $PcHf(dha)_2$: знайдено,%: C 56.37, H 2.79, N 10.52, Hf 17.29.

2.6 Синтез фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими хромофорами

2.6.1 Загальна методика синтезу фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з куркумінатними лігандами

Методики синтезу комплексів **K11**, **K12** ($\text{PcZr}(\text{curc})_2$ та $\text{PcHf}(\text{curc})_2$).

До 0.5 ммоль нагрітих до 100°C розчинів біс-(октаноато)-фталоціанінатів цирконію (IV) (гафнію(IV)) (473 або 517 мг відповідно) в 5 мл *o*-ксилолу при перемішуванні додавали 1.1 ммоль розчину куркуміну(405 мг) в 1 мл *o*-ксилолу. Реакційні суміші витримували при 100°C протягом 2 год, а потім фільтрують гарячими, промивали на фільтрі нагрітим до 50°C бензолом (3 по 5 мл), 3 мл хлороформу і сушили на повітрі. Сирі продукти розчиняли в 5 мл ДМФА і відфільтрували від нерозчинних домішок. З фільтрату продукти висаджували 50% водним метанолом, відфільтровували, промивали на фільтрі метанолом (3 по 3 мл), потім 3 мл діетилового ефіру і висушували в вакуумі.

Вихід для комплексу **K11** ($\text{PcZr}(\text{curc})_2$) – 600 мг, 89.6 %. (Вміст Zr для $\text{PcZr}(\text{curc})_2$: розраховано 6.82%, знайдено 6.75%. ^1H ЯМР(300 МГц, ДМСО- D_6) δ : 9.74 (с, 4H), 9.47 (дд, $J = 5.4, 2.7$ Гц, 4H), 9.24 (дд, $J = 5.3, 2.8$ Гц, 4H), 8.46 (дд, $J = 5.3, 2.6$ Гц, 4H), 8.13 (дд, $J = 5.4, 2.7$ Гц, 4H), 7.03 – 6.46 (м, 12H), 6.28 – 5.87 (м, 8H), 4.57 (с, 2H), 3.82 (с, 12H).

Вихід для комплексу **K12** ($\text{PcHf}(\text{curc})_2$) – 520мг, 72.9 %. (Вміст Hf для $\text{PcHf}(\text{curc})_2$: розраховано 12.52%, знайдено 12.49%). ^1H ЯМР(300 МГц, ДМСО- D_6) δ : 9.72 (с, 4H), 9.49 (дд, $J = 5.4, 2.9$ Гц, 4H), 9.26 (дд, $J = 5.4, 2.8$ Гц, 4H), 8.48 (дд, $J = 5.5, 2.8$ Гц, 4H), 8.15 (дд, $J = 5.3, 2.9$ Гц, 4H), 7.06 – 6.41 (м, 12H), 6.24 – 5.88 (м, 8H), 4.51 (с, 2H), 3.80 (с, 12H).

2.6.2 Комплекси фталоціанінів цирконію(IV) з позаплощинно координованими халконами – похідними дегідрацетової кислоти

Методики синтезу комплексів К 13 – К 16

445 мг (0.5 ммоль) $\text{PcZr}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ розчиняли в 2 мл толуолу при нагріванні; 1.2 ммоль похідних ДГА (**L1**, **L2**, **L4**, **L5**) (20% надлишок) також розчиняли в 2 мл толуолу при нагріванні. Реагенти змішували і кип'ятили протягом 5 год, потім охолоджували. Сформовані кристали комплексів відфільтровували, промивали на фільтрі великою кількістю ацетону. Кристалічні осадки комплексів висушували в вакуумі при 60°C.

Комплекс К 13 $\text{PcZr}(\text{L1})_2$. Біс-[3-(2E,4E)-гекса-2,4-диєноіл-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію(IV). Вихід: 27%. Для $\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zr}$ розраховано - 8.75%, знайдено Zr 8.91%, ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.57 – 9.00 (м, 8H), 8.32 – 7.93 (м, 8H), 6.60 (т, $J = 17.7$ Гц, 2H), 6.20 – 5.93 (м, 2H), 5.87 (т, $J = 12.3$ Гц, 2H), 5.44 – 5.17 (м, 3H), 4.79 (с, 1H), 1.99 (с, 6H), 1.76 (д, $J = 6.7$ Гц, 6H).

Комплекс К 14 $\text{PcZr}(\text{L2})_2$. Біс-[4-гідрокси-6-метил-3-((2E,4E)-5-фенілпента-2,4-диєноіл)-2H-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію(IV). Вихід: 72%. Для $\text{C}_{66}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zr}$ розраховано Zr - 7.82%, знайдено - 7.73%. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.80 – 9.07 (м, 8H), 8.50 – 7.94 (м, 8H), 7.66 – 7.12 (м, 10H), 6.89 (д, $J = 62.1$ Гц, 4H), 6.43 – 6.03 (м, 4H), 4.91 (с, 2H), 2.07 (с, 6H).

Комплекс К 15 $\text{PcZr}(\text{L4})_2$. Біс-[(E)-4-гідрокси-3-(3-(3-гідроксифеніл)акрілоіл)-6-метил-2H-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію(IV)(IV). Вихід: 39%. Для $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Zr}$ розраховано Zr 7.96%, знайдено - 7.79%. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-D_6$) δ 9.61 (с, 2H), 9.40 (дд, $J = 5.5$, 3.0 Гц, 2H), 9.17 – 8.93 (м, 4H), 8.33 (дд, $J = 5.8$, 2.5 Гц, 2H), 8.22 (дд, $J = 5.2$, 3.3 Гц, 2H), 8.11 (дд, $J = 8.0$, 4.4 Гц, 4H), 7.24 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.20 – 7.08 м, 3H), 7.08 – 6.90 (м, 3H), 6.78 (дд, $J = 7.9$, 1.5 Гц, 1H), 6.53 (с, 1H), 6.12 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 6.07 (д, $J = 7.4$ Гц, 2H), 4.85 (с, 2H), 3.36 (с, 2H), 2.01 (с, 6H).

Комплекс К 16 $PcZr(L5)_2$. Біс-[(Е)-4-гідрокси-3-(3-(4-гідроксифеніл)акрілоїл)-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію(IV). Вихід: 21%. Для $C_{62}H_{38}N_8O_{10}Zr$ розраховано Zr 7.96%, знайдено- 7.74%. 1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- D_6) δ 10.32 (с, 2H), 9.54 – 9.43 (м, 2H), 9.35 – 9.26 (м, 2H), 9.26 – 9.11 (м, 4H), 8.45 – 8.30 (м, 4H), 8.24 – 8.10 м, 4H), 6.94 (д, $J = 15.3$ Гц, 2H), 6.72 (дд, $J = 36.1, 8.4$ Гц, 8H), 6.23 (д, $J = 15.0$ Гц, 2H), 4.86 (с, 2H), 2.02 (с, 6H).

Загальний спосіб синтезу комплексів фталоціаніну цирконію(IV) (гафнію(IV)) з позаплощинно координованими халконами – похідними дегідрацетової кислоти.

0.3 ммоль цирконію(IV) (гафнію(IV)) біс-(деcanoато)-фталоціаніну при нагріванні розчиняли в 2 мл о-ксилолу; 0.66 ммоль халкону (**L6, L7, L11, L17, L20**) (10% надлишку) також розчиняли в 5 мл о-ксилолу при нагріванні. Реагенти змішували і кип'ятили із зворотним холодильником протягом 5 год, а потім реакційну суміш охолоджували до кімнатної температури. Отримані кристалічні осадки комплексів відфільтровували, кілька разів кип'ятили з толуолом, відфільтровували, промивали на фільтрі великою кількістю ацетону. Кристалічні осадки комплексів висушували в вакуумі при 60°C.

Комплекс 17 $PcZr(L6)_2$ Біс-[(Е)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрілоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат цирконію(IV) Вихід: 94%. Для $C_{66}H_{48}N_{10}O_8Zr$ розраховано Zr: 7.60%, знайдено - 7.72. МС: Знайдено $[M+Na]^+$ 1221.26; $[M+H]^+$ 1200.28; $[PcZrL]^+$, молекулярна формула $C_{49}H_{32}N_9O_4Zr$ 900.17; $[L+Na]^+$ молекулярна формула $C_{17}H_{17}NO_4Na$, 322.10; $[L+H]^+$, молекулярна формула $C_{17}H_{18}NO_4$ 300.12. Знайдено $[M+Na]^+$ 1367.36; $[M+H]^+$ 1345.38; $[PcZrL]^+$ 900.16; $[L+Na]^+$ 322.11; $[L+H]^+$ 300.12. ЕСП ($CHCl_3$). λ_{max} (нм) ($\log \epsilon$): 335.5 (4.86), 469.5 (4.80), 620.5 (4.44), 689.5 (5.23).

Комплекс 18 $PcHf(L6)_2$ Біс-[(Е)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрілоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-онато] фталоціанінат гафнію(IV) Вихід: 95%. Для $C_{66}H_{48}N_{10}O_8Hf$ розраховано Hf

13.86%, знайдено - 14.05%. МС: Знайдено $[M+Na]^+$ 1312.31; $[M+H]^+$ 1289.32; $[PcHfL]^+$, молекулярна формула $C_{49}H_{32}N_9O_4Hf$ 990.21; $[L+H]^+$, молекулярна формула $C_{17}H_{18}NO_4$ 300.12. Знайдено $[M+Na]^+$ 1312.31; $[M+H]^+$ 1289.32; $[PcHfL]^+$ 990.20; $[L+H]^+$ 300.13. ЕСП ($CHCl_3$). λ_{max} (нм) ($\log \epsilon$): 335.5 (4.91), 468.7 (4.84), 620.5 (4.49), 689.5 (5.27).

Комплекс 23 $PcZr(L20)_2$ Вихід: 95%. Для $C_{70}H_{56}N_{10}O_8Zr$ розраховано Zr 7.26%, знайдено - 7.37%. МС: Знайдено $[M+H]^+$ 1255.35; $[PcZrL]^+$, молекулярна формула $C_{51}H_{36}N_9O_4Zr$ 928.19; $[L+H]^+$, молекулярна формула $C_{19}H_{22}NO_4$ 328.16. Знайдено $[M+H]^+$ 1255.34; $[PcZrL]^+$ 928.19; $[L+H]^+$ 328.16. ЕСП ($CHCl_3$). λ_{max} (нм) ($\log \epsilon$): 336.1 (4.82), 481.7 (4.79), 621.5 (4.40), 690.5 (5.19).

Комплекс 24 $PcHf(L20)_2$ Вихід: 94%. Для $C_{70}H_{56}N_{10}O_8Hf$ розраховано Hf 13.28%, знайдено - 13.43%. МС: Знайдено $[M+Na]^+$ 1367.37; $[M+H]^+$ 1345.39; $[PcHfL]^+$, молекулярна формула $C_{51}H_{36}N_9O_4Hf$ 1018.24; $[L+H]^+$, молекулярна формула $C_{19}H_{22}NO_4$ 328.15. Знайдено $[M+Na]^+$ 1367.36; $[M+H]^+$ 1345.38; $[PcHfL]^+$ 1018.24; $[L+H]^+$ 328.16. ЕСП ($CHCl_3$). λ_{max} (нм) ($\log \epsilon$): 335.6 (4.92), 482.5 (4.88), 620.3 (4.50), 689.1 (5.28).

2.6.3 Різнолігандні комплекси фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими деканоатним та алкіламіно- β -кетоенолатним лігандами

Нові фталоціанінові комплекси цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими деканоатним та алкіламіно- β -кетоенолатним лігандами **К 25** – **К 32** були отримані шляхом реакції обміну позаплощинних лігандів між біс-(деканоато)-фталоціанінатами цирконію(IV) або гафнію(IV) з відповідними алкіламіно- β -кетоенолатними лігандами (**L32**, **L33**, **L31** та **L27**) за наступною загальною методикою:

До 0.7 ммоль біс-(деканоато)-фталоціанінату цирконію(IV) (гафнію(IV)) у 20 мл о-ксилолу додавали 1.5 ммоль відповідного алкіламіно- β -кетоенолу. Реакційну суміш кип'ятили протягом 3.5 год, після чого охолоджували до 80°C

та додавали 20 мл ізопропанолу, відфільтровували. Фільтрат витримували протягом 4 год при кімнатній температурі та 16 год при -18°C . Сформовані кристали фталоціанінових комплексів відфільтровували на фільтрі Шота, промивали метанолом. Для подальшої очистки кристалічні осадки комплексів кип'ятили в 20 мл метанолу та відфільтровували гарячими. Промивали на фільтрі гарячим метанол (4×10 мл), висушували в вакуумі при 70°C протягом 8 год.

Комплекс К 25 (*PcZr(C₉H₁₉COO)L32*). Вихід 660 мг, 84%. ^1H ЯМР (300 М Гц, CDCl_3) δ 9.38 (дд, $J = 5.8, 3.0$ Hz, 8H), 8.10 (дд, $J = 5.9, 2.8$ Гц, 8H), 7.41 – 7.28 (м, 2H), 7.21 – 6.94 (м, 4H), 6.09 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 5.62 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 3.86 (д, $J = 36.5$ Гц, 2H), 2.94 (с, 3H), 2.73 (дд, $J = 9.4, 4.7$ Гц, 1H), 2.62 (дд, $J = 8.7, 4.9$ Гц, 1H), 2.48 (тд, $J = 8.9, 4.5$ Гц, 1H), 2.30 (д, $J = 17.0$ Гц, 2H), 1.50 – 1.37 (м, 1H), 1.35 – 1.05 (м, 6H), 0.92 (т, $J = 6.9$ Гц, 6H), 0.67 (кв, $J = 7.6$ Гц, 4H), 0.46 (дд, $J = 14.8, 7.5$ Гц, 2H), 0.33 – 0.15 (м, 2H).

Комплекс К 26 (*PcHf(C₉H₁₉COO)L32*). Вихід 730 мг, 90%. ^1H ЯМР (300 М Гц, CDCl_3) δ 9.40 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 8H), 8.12 (дд, $J = 5.9, 2.8$ Гц, 8H), 7.39 – 7.28 (м, 2H), 7.22 – 6.89 (м, 4H), 6.08 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 5.63 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 3.83 (д, $J = 20.8$ Гц, 2H), 2.95 (с, 3H), 2.74 (дд, $J = 9.5, 4.9$ Hz, 1H), 2.67 – 2.55 (м, 1H), 2.55 – 2.44 (м, 1H), 2.29 (д, $J = 16.4$ Гц, 2H), 1.51 – 1.38 (м, 1H), 1.36 – 1.01 (м, 6H), 0.91 (т, $J = 7.1$ Гц, 6H), 0.77 – 0.54 (м, 4H), 0.53 – 0.36 (м, 2H), 0.35 – 0.14 (м, 2H).

Комплекс К 27 (*PcZr(C₉H₁₉COO)L33*). Вихід 500 мг, 71%. ^1H ЯМР (300 М Гц, CDCl_3) δ 9.44 (дд, $J = 5.8, 2.9$ Hz, 8H), 8.15 (дд, $J = 5.8, 2.9$ Гц, 8H), 7.21 – 6.96 (м, 1H), 6.79 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.72 (д, $J = 1.6$ Гц, 1H), 6.53 (дд, $J = 8.1, 1.7$ Гц, 1H), 6.14 – 5.88 (м, 3H), 5.47 (д, $J = 15.4$ Гц, 1H), 3.85 (д, $J = 33.7$ Гц, 2H), 2.56 (дд, $J = 12.9, 8.3$ Гц, 1H), 2.40 – 2.24 (м, 1H), 2.11 (с, 6H), 1.81 (с, 2H), 1.48 – 1.05 (м, 8H), 1.04 – 0.80 (м, 8H), 0.77 – 0.57 (м, 4H), 0.45 (д, $J = 6.8$ Гц, 2H), 0.37 – 0.13 (м, 2H). ПД-МС: Знайдено $[\text{M}]^+$ 1130.4696; розраховано: для $[\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Zr}]^+$ 1130.3739.

Комплекс К 28 (*PcHf(C₉H₁₉COO)L33*). Вихід 630 мг, 74%. ^1H ЯМР (300 М Гц, CDCl_3) δ 9.38 (дд, $J = 5.9, 2.8$ Hz, 8H), 8.09 (дд, $J = 5.8, 3.0$ Hz, 8H), 7.16 – 6.87 (м, 1H), 6.73 (д, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.65 (д, 1H), 6.46 (дд, $J = 8.2, 1.7$ Hz, 1H),

6.08 – 5.85 (м, 3H), 5.41 (д, $J = 15.4$ Hz, 1H), 3.76 (д, $J = 18.1$ Hz, 2H), 2.47 (дд, $J = 12.5, 7.6$ Hz, 1H), 2.35 – 2.14 (м, 1H), 2.05 (с, 6H), 1.87 – 1.65 (м, 2H), 1.38 – 1.00 (м, 8H), 0.98 – 0.74 (м, 8H), 0.71 – 0.46 (м, 4H), 0.48 – 0.31 (м, 2H), 0.31 – 0.04 (м, 2H). ПД-МС: Знайдено $[M]^+$ 1220.5285; розраховано: для $[C_{62}H_{60}N_{10}O_6Hf]^+$ 1220.4167

Комплекс К 29 (*PcZr(C₉H₁₉COO)L31*). Вихід 610 мг, 79%. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 9.48 (дт, $J = 5.7, 2.5$ Гц, 8H), 8.17 (дд, $J = 5.7, 2.9$ Гц, 8H), 7.04 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 6.68 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.09 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 5.48 (д, $J = 15.4$ Гц, 1H), 3.92 (с, 2H), 3.06 (с, 6H), 2.99 (с, 3H), 2.86 – 2.73 (м, 1H), 2.73 – 2.38 (м, 2H), 1.69 – 1.63 (м, 4H), 1.57 – 1.45 (м, 2H), 1.39 – 1.05 (м, 6H), 0.93 (кв, $J = 7.2, 6.6$ Гц, 6H), 0.81 – 0.19 (м, 6H).

Комплекс К 30 (*PcHf(C₉H₁₉COO)L31*). Вихід 470 мг, 57%. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 9.44 (дт, $J = 5.6, 2.7$ Гц, 8H), 8.14 (дд, $J = 5.8, 3.0$ Гц, 8H), 7.00 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.64 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 6.05 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 5.45 (д, $J = 15.4$ Гц, 1H), 3.80 (д, $J = 19.1$ Гц, 2H), 3.03 (с, 6H), 2.96 (с, 3H), 2.81 – 2.70 (м, 1H), 2.68 – 2.42 (м, 2H), 1.78 – 1.59 (м, 4H), 1.52 – 1.41 (м, 2H), 1.33 – 1.02 (м, 6H), 0.96 – 0.81 (м, 6H), 0.74 – 0.10 (м, 6H).

Комплекс К 31 (*PcZr(C₉H₁₉COO)L27*). Вихід 570 мг, 75%. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 9.65 – 9.26 (м, 8H), 8.34 – 8.03 (м, 8H), 7.68 – 7.28 (м, 4H), 7.14 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 6.80 – 6.60 (м, 1H), 6.32 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 5.98 (дд, $J = 14.7, 11.2$ Гц, 1H), 5.20 (д, $J = 14.7$ Гц, 1H), 3.86 (д, $J = 21.8$ Гц, 2H), 3.56 – 3.29 (м, 1H), 2.97 (с, 3H), 2.88 – 2.72 (м, 1H), 2.72 – 2.58 (м, 1H), 2.59 – 2.46 (м, 1H), 1.64 (с, 2H), 1.57 – 1.43 (м, 1H), 1.39 – 1.04 (м, 6H), 1.05 – 0.80 (м, $J = 7.3$ Гц, 6H), 0.80 – 0.57 (м, 4H), 0.54 – 0.41 (м, 2H), 0.40 – 0.17 (м, 2H).

Комплекс К 32 (*PcHf(C₉H₁₉COO)L27*). Вихід 740 мг, 90%. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 9.59 – 9.14 (м, 8H), 8.42 – 7.95 (м, 8H), 7.52 – 7.24 (м, 4H), 7.01 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.76 – 6.51 (м, 1H), 6.25 (д, $J = 15.5$ Гц, 2H), 5.92 (дд, $J = 14.7, 11.2$ Гц, 1H), 5.15 (д, $J = 14.6$ Гц, 1H), 3.76 (д, $J = 5.8$ Гц, 2H), 3.46 – 3.26 (м, 2H), 2.92 (с, 3H), 2.78 – 2.65 (м, 1H), 2.67 – 2.52 (м, 1H), 2.52 – 2.42 (м, 1H), 1.60 (с, 2H), 1.47 – 1.34 (м, 1H), 1.34 – 0.99 (м, 6H), 0.96 – 0.76 (м, 6H), 0.70 – -0.02 (м, 6H).

Висновки до розділу 2

У розділі наведено фізико-хімічні методи аналізу, дослідження, і основні технічні характеристики приладів які використовували в роботі. Описано розроблені методи синтезу вихідних речовин, лігандів, що містять хромофорну систему, а також синтезу фталоціанінатів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими лігандами.

Наведено методики синтезу та дані фізико-хімічних методів аналізу для 39 лігандів, 10 модельних комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV), а також 22 позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з хромофорними лігандами.

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ДЕГІДРАЦЕТОВОЇ КИСЛОТИ З ХЕЛАТУЮЧИМ ФРАГМЕНТОМ

3.1 Синтез та будова халконів на основі дегідрацетової кислоти

Як зазначалось у огляді літератури, дегідрацетова кислота та її конденсовані похідні – халкони, можуть бути використані як ліганди у координаційній хімії. Це обумовлено тим, що ацетильна група, яка знаходиться у третьому положенні піранового циклу та 4-гідроксигрупа утворюють β -дикарбонільний (β -кетоенольний) фрагмент, який здатен до координації з металами.

3.1.1 Конденсація дегідрацетової кислоти з альдегідами за реакцією Кневенагеля

У літературі описано дві поширені модифікації реакції Кневенагеля конденсації дегідрацетової кислоти з альдегідами:

- за першою модифікацією [105] ацетильну групу дегідрацетової кислоти активують шляхом утворення борфторидного комплексу дегідрацетової кислоти. Далі проводять реакцію конденсації, а потім у лужному середовищі знімають борфторидну групу (рис. 3.1, схема А);

- за другою модифікацією в реакцію вводять вільну дегідрацетову кислоту з альдегідами з використанням основного каталізу [106] (рис. 3.1, схема Б).

Нами досліджено обидві модифікації реакції Кневенагеля, та на широкому ряді прикладів (табл. 3.1) встановлено, що у випадку простих альдегідів, таких як, кротоновий, коричний альдегіди та заміщені арилальдегіди, проводити реакцію конденсації за першою модифікацією не доцільно. Загалом, тристадійна реакція (рис. 3.1, схема А) за кінцевими виходами не дає переваг у порівнянні з одностадійною. Прямий синтез, як правило, проводять однотипно, змінюючи каталізатори та розчинники. Типовими каталізаторами виступають піридин, піперидин та інші основи,

розчинниками – хлороформ, толуол спирти. У випадку хлороформу та толуолу часто використовують азеотропну відгонку води.

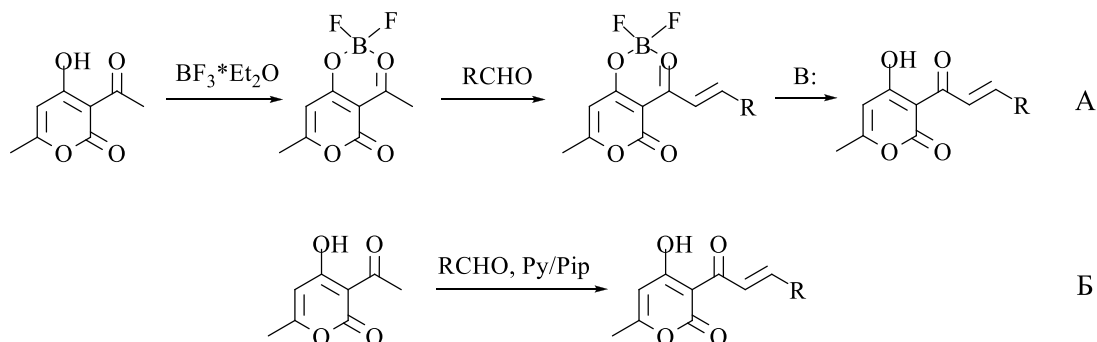


Рисунок 3.1 – Схема синтезу халконів – похідних дегідрацетової кислоти шляхом активації ацетильної групи (А) та за прямим синтезом (Б)

Ми визначили оптимальні умови проведення цієї реакції. На нашу думку, найліпшим розчинником для проведення реакції є бутанол, а каталізатором суміш піридину та піперидину (1:1). Підвищення температури реакційної суміші призводить до скорочення часу реакції, у більшості випадків кінцевий продукт з бутанолу добре кристалізується. Використання диметилформаміду як розчинника дає гірші результати [107, 108].

3.1.2 Будова та спектральні властивості халконів – похідних дегідрацетової кислоти

Таким чином, нами було синтезовано барвники на основі похідних дегідрацетової кислоти (рис. 3.2) шляхом її взаємодії з кротоновим, коричним та заміщеними ароматичними альдегідами [109].

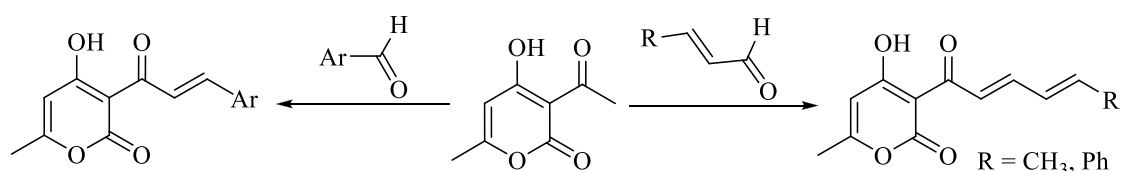


Рисунок 3.2 – Схема синтезу халконів на основі дегідрацетової кислоти виходячи з кротонового, коричневого та заміщених ароматичних альдегідів

Одержані халкони являють собою гетероциклічні β -кетоенольні системи, що містять хелатний вузол та супржений ненасичений ланцюг. Тому ці сполуки є забарвленими та поглинають у видимій області спектра в діапазоні 300 – 450 нм.

Будову одержаних сполук підтверджено даними ПМР спектроскопії. ПМР спектри характеризуються наявністю характеристичних піків протонів метильної групи в області 2.25-2.30 м.д., –СН протону піранового циклу в області 5.9-6.3 м.д., –ОН груп β -кетоенольного фрагмента у області 17.3-18.6 м.д., та інших характеристичних сигналів. Положення сигналу –ОН групи у таких слабких полях свідчить про наявність внутрішньомолекулярного водневого зв'язку у β -кетоенольному фрагменті молекул.

Для прикладу на рисунку 3.3 наведено ПМР спектр (Е)-3-(3-(бензо[d][1,3]діоксол-5-іл)акролоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-ону (халкон L19, табл. 3.1).

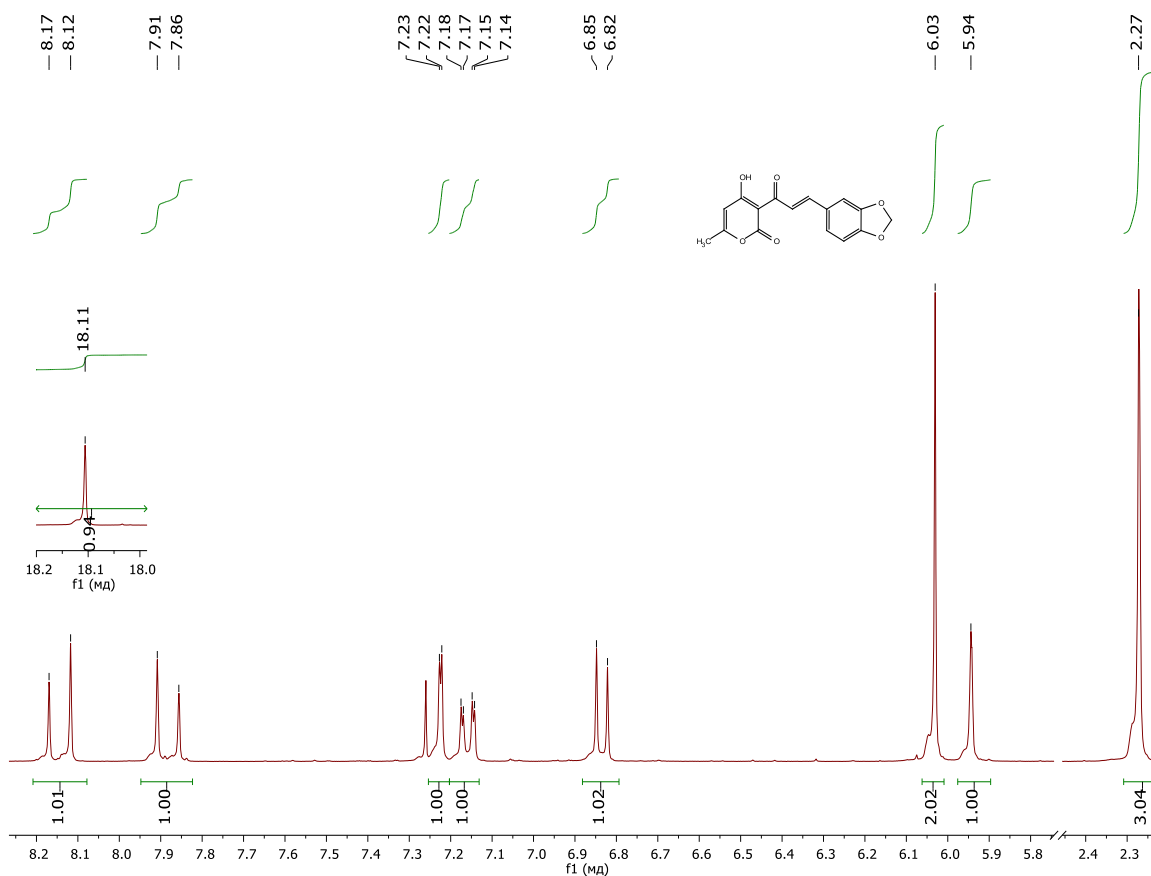


Рисунок 3.3 - ПМР спектр (Е)-3-(3-(бензо[d][1,3]діоксол-5-іл)акролоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-ону (L19) у дейтерохлороформі

Слід зауважити, що всі характеристичні сигнали піранового гетероциклу знаходяться в одній області незалежно від природи ароматичних замісників. Сигнали $-CH$ протону піранового гетероциклу при переході від дейтерохлороформу до дейтеродиметилсульфоксиду зміщуються на приблизно 0.3 м.д. в область сильного поля (табл. 3.1). Також характерним при переході від дейтерохлороформу до дейтеродиметилсульфоксиду є уширення $-OH$ сигналу протону β -кетоенольного фрагменту.

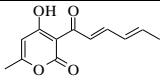
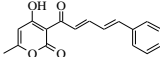
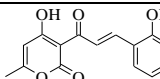
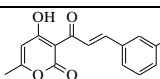
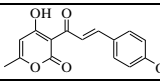
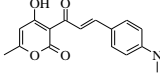
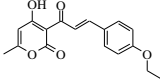
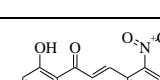
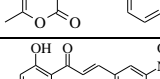
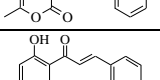
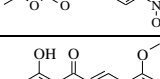
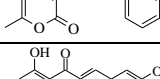
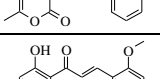
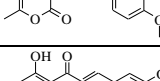
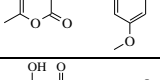
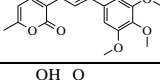
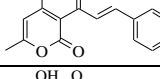
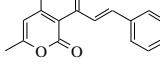
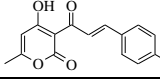
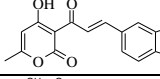
Будову халконів (E)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-ону та (E)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл) акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-ону також підтверджено методом РСА (Рис. 3.4).

За даними РСА обидва халкони являють собою пласкі молекули, арильний фрагмент розташований в транс положенні відносно піранового гетероциклу. Протон β -кетоенольного фрагменту утворює шестичленний цикл за рахунок внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.

Кристалічну будову (E)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл) акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-ону (рис. 3.4, Б) встановлено вперше, його основні кристалографічні параметри наведено у таблиці 3.2. Відстань між атомами кисню O3 та O4, що формують кетоенольний фрагмент становить 2.396(1) Å.

Отримані похідні дегідрацетової кислоти характеризуються поглинанням світла в видимій області (300-450 нм) [108, 109]. Акцепторні замісники у ароматичному ядрі, такі як нітрогрупа, фтор зсувають максимум поглинання у синю область; донорні замісники, наприклад диметил-, диетиламіногрупа – у червону область спектру. Типові спектри поглинання представлені на рис. 3.5.

Таблиця 3.1 – Положення сигналів –ОН, –СН та –СН₃ груп піранового фрагменту у ПМР спектрах одержаних халконів (σ м.д)

№	Халкон	Розчинник	–ОН	–СН	–СН ₃
L1		CDCl ₃	18.08	5.93	2.26
L2		CDCl ₃	18.09	5.95	2.28
L3		(CD ₃) ₂ CO	17.98 ш	6.28	2.26
L4		(CD ₃) ₂ CO	17.63 ш	6.29	2.26
L5		(CD ₃) ₂ CO	18.08 ш	6.25	2.25
L6		(CD ₃) ₂ CO	18.58 ш	6.22	2.25
L7		CDCl ₃	18.24	5.94	2.27
L8		CDCl ₃	17.44	6.00	2.30
L9		CDCl ₃	17.48	6.01	2.31
L10		CDCl ₃	17.42	6.01	2.32
L11		(CD ₃) ₂ CO	17.78 ш	6.29	2.26
L12		CDCl ₃	17.85	5.90	2.22
L13		CDCl ₃	18.37	5.86	2.19
L14		(CD ₃) ₂ CO	17.34 ш	6.29	2.29
L15		(CD ₃) ₂ CO	17.64 ш	6.31	2.28
L16		CDCl ₃	17.94	5.97	2.29
L17		CDCl ₃	18.07	5.95	2.27
L18		(CD ₃) ₂ CO	17.54 ш	6.33	2.28
L19		CDCl ₃	18.11	5.94	2.27
L20		(CD ₃) ₂ CO	18.59 ш	6.23	2.26

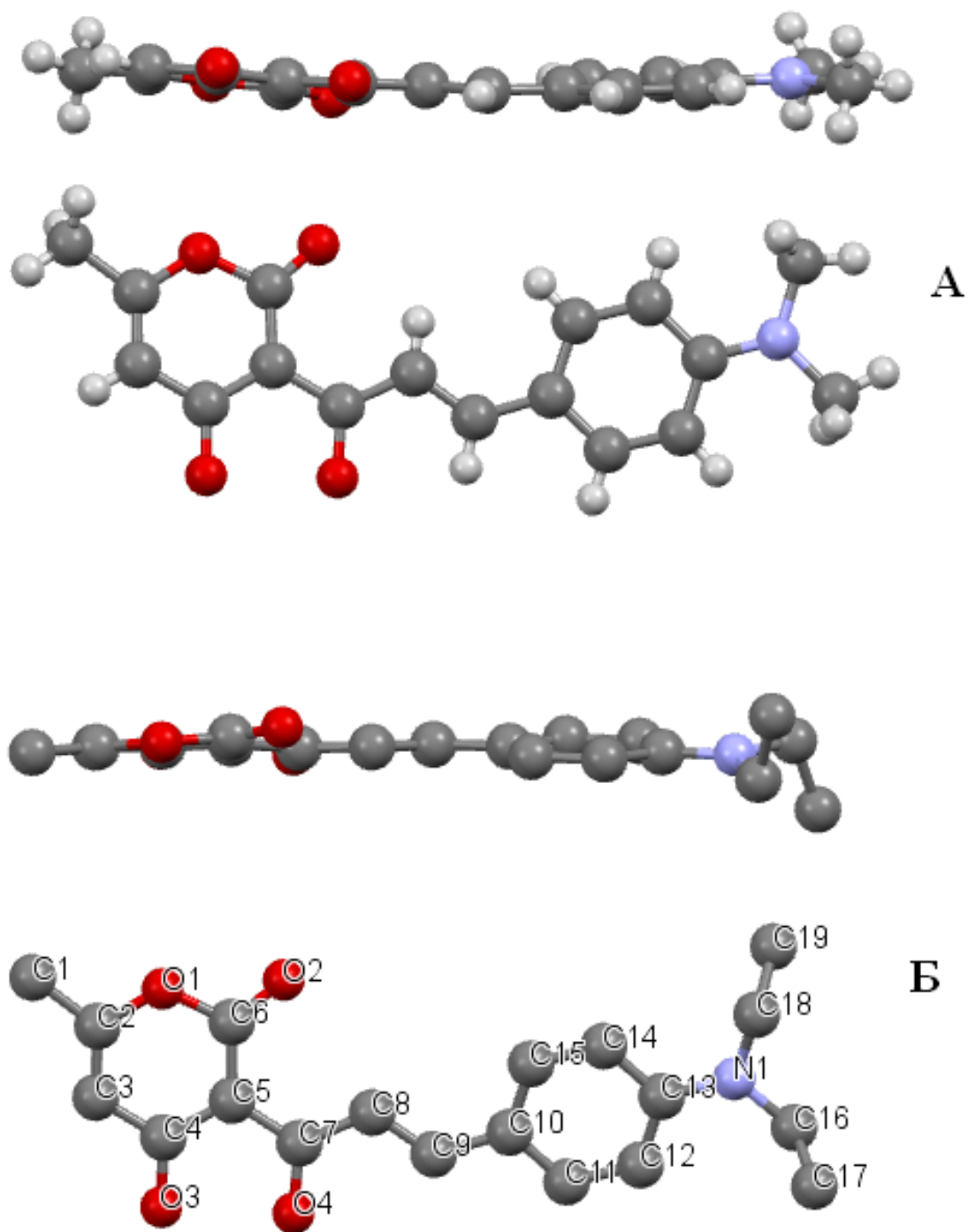


Рисунок 3.4 – Будова халконів (Е)-3-(3-(4-(диметиламіно)феніл)акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-ону (L6) (А) та (Е)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл) акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2Н-піран-2-ону L20 (Б)

Таблиця 3.2 – Основні кристалографічні параметри (E)-3-(3-(4-(диетиламіно)феніл) акрилоїл)-4-гідрокси-6-метил-2H-піран-2-ону L20

Зв'язок	Відстань (Å)	Кут	(°)
O1-C6	1.398(1)	C6-O1-C2	122.6(1)
O1-C2	1.362(1)	C7-C5-C6	122.6(1)
O2-C6	1.214(1)	C7-C5-C4	118.3(1)
O4-C7	1.292(1)	C6-C5-C4	119.1(1)
O3-C4	1.288(1)	C9-C8-C7	120.8(1)
N1-C13	1.366(2)	C8-C9-C10	127.1(1)
N1-C18	1.463(1)	O4-C7-C5	117.6(1)
N1-C16	1.460(2)	O4-C7-C8	118.5(1)
C5-C4	1.423(2)	C5-C7-C8	123.9(1)
C8-C9	1.353(2)	C12-C13-C14	116.9(1)
C8-C7	1.441(2)	O1-C6-O2	114.2(1)
C10-C9	1.442(2)	O1-C6-C5	116.9(1)
C10-C11	1.404(2)	O2-C6-C5	128.9(1)
C10-C15	1.408(2)	O3-C4-C5	121.1(1)
C13-C12	1.413(2)	O3-C4-C3	119.6(1)
C13-C14	1.421(2)	C5-C4-C3	119.2(1)
C4-C3	1.426(2)	O1C2-C3	121.8(1)
C12-C11	1.378(2)	O1-C2-C1	111.2(1)
C2-C3	1.334(2)	C3-C2-C1	126.9(1)
C2-C1	1.486(2)	C4-C3-C2	120.0(1)

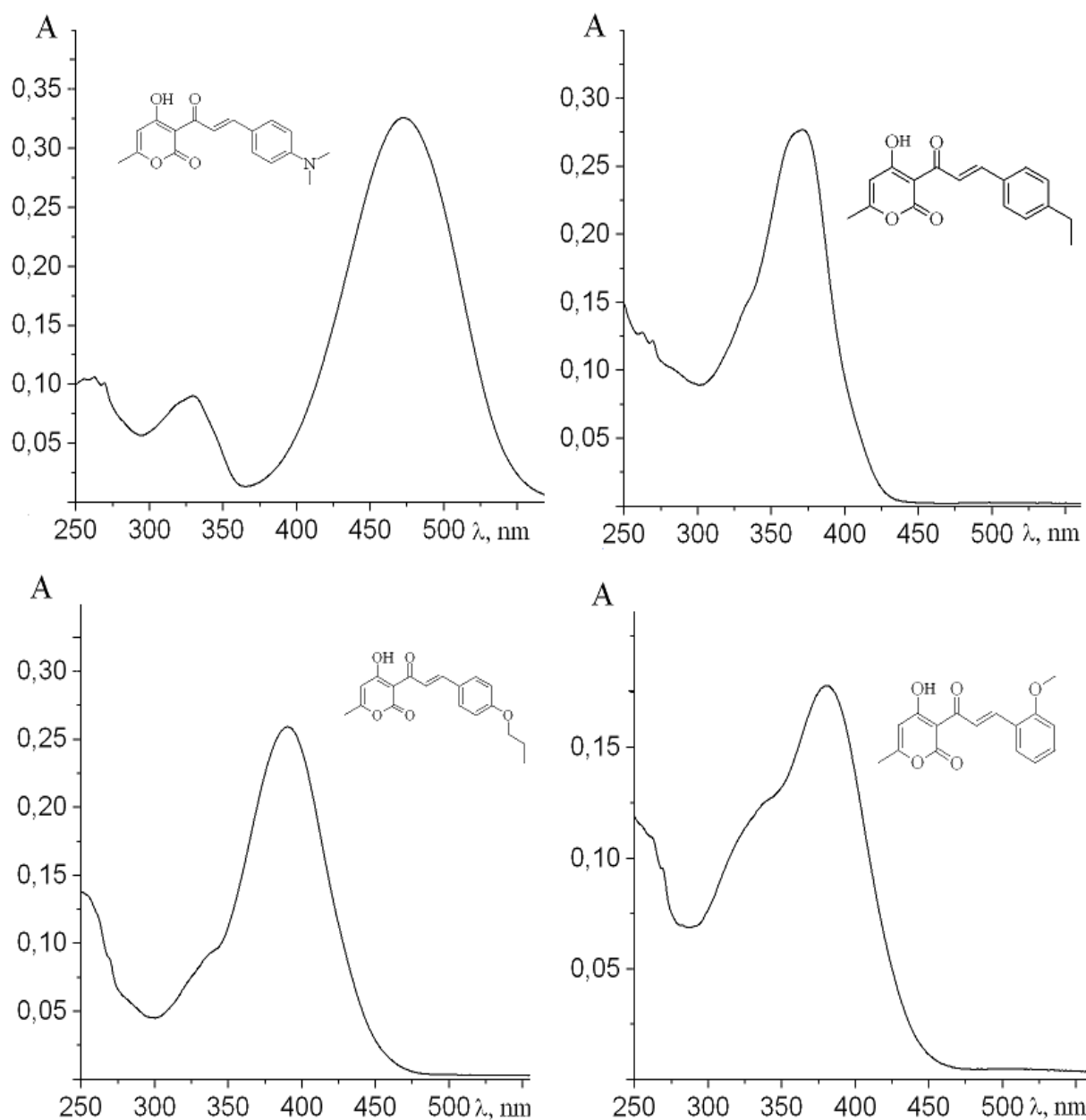


Рисунок 3.5 - Електронні спектри поглинання конденсованих похідних дегідрацетової кислоти в толуолі

3.2 Синтез та будова алкіламіно-β-кетоснольних сполук

Дегідрацетова кислота при взаємодії з амінами та гідрازیдами кислот приводить до утворення основ Шифа [110-115] (Рис. 3.6), а з гідразинами, в залежності від умов, до більш складних продуктів [116].

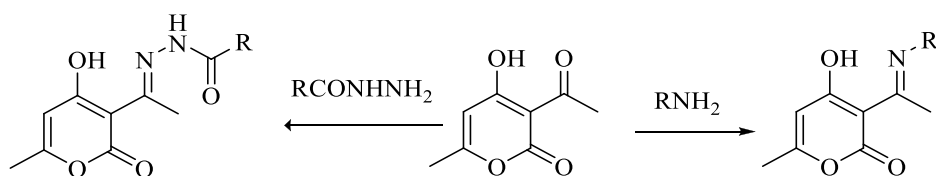


Рисунок 3.6 – Реакція утворення основ Шифа з дегідрацетової кислоти

Конденсовані похідні дегідрацетової кислоти (халкони) в умовах подібних реакцій ведуть себе зовсім іншим чином. Наприклад, при їх взаємодії з первинними амінами утворюються не основи Шифа, а алкіламіно- β -кетоснольні похідні. Ця реакція, і продукти що за нею утворюються практично не описані в літературі. Властивості цих сполук також мало досліджені, тому вони були досліджені більш детально [117, 118].

3.2.1 Розмикання піранового циклу похідних дегідрацетової кислоти з утворенням алкіламіно- β -кетоснолів

Синтез алкіламіно- β -кетоснолів ((2E, 5Z, 7E, 9E) -6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онів) (рис. 3.7) відбувається при взаємодії 4-гідрокси-6-метил-3-((2E,4E)-5-фенілпента-2,4-дієноіл)-2H-піран-2-ону (продукт конденсації коричневого альдегіду з дегідрацетовою кислотою) з аліфатичними амінами шляхом розмикання піранового циклу халкону, хелатуючий фрагмент при цьому зберігається. Подібним чином ведуть себе халкони на основі конденсованих похідних дегідрацетової кислоти з заміщеними бензальдегідами [117-119].

Механізм цієї реакції вивчався в [120, 121], вона відбувається через нуклеофільну атаку 6-вуглецевого атома піранового циклу, що веде до його наступного відкриття та декарбоксілювання. Ми виявили, що на першому етапі цієї реакції взаємодія 4-гідрокси-6-метил-3-((2E, 4E)-5-фенілпента-2,4-дієноіл -2H-піран-2-ону з амінами (рис. 3.7) призводить до утворення відповідної солі. При нагріванні вона дисоціює і одночасно аміногрупа атакує атом вуглецю метильної групи в пірановому кільці, що викликає розмикання циклу та наступне декарбоксілювання [120, 121].

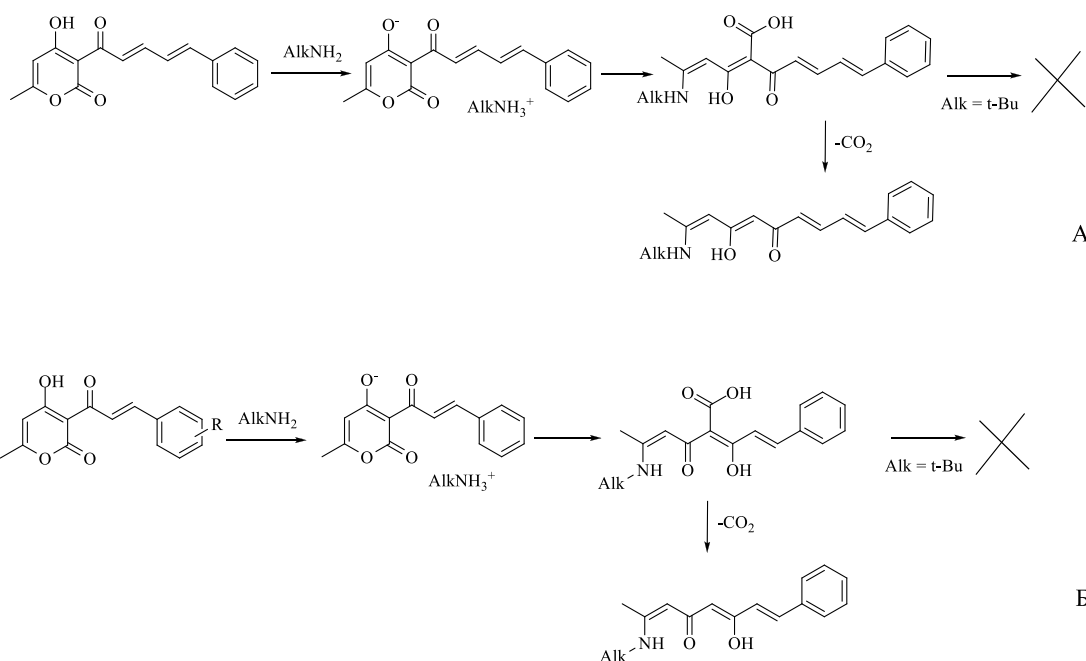


Рисунок 3.7 - Схема реакції розмикання піранового циклу халконів на основі дегідрасетової кислоти і коричного (А) та заміщених бензальдегідів (Б) при взаємодії з алкіламінами

У випадку *n*-алкіламінів утворення відповідних солей, розкриття кільця та декарбоксілювання відбувається досить легко, але ізоаміни реагують значно гірше і вимагають більш високої температури реакції. Конденсовані з ароматичними альдегідами похідні дегідрасетової кислоти ведуть себе подібним чином.

Нами встановлено залежність перебігу даної реакції від будови аліфатичного аміну. За даними ПМР спектроскопії встановлено, що взаємодія 4-гідрокси-6-метил-3-((2E,4E)-5-фенілпента-2,4-дієноїл)-2H-піран-2-ону з третбутиламіном приводить до утворення відповідної третбутиламінової солі, наступне розмикання піранового циклу не відбувається. Менш стерично ускладнені аміни утворюють кінцеві продукти з виходами близько 60%. На рис. 3.8, А представлено структурні формули алкіламіно- β -кетоенолів одержаних шляхом розмикання піранового циклу 4-гідрокси-6-метил-3-((2E,4E)-5-фенілпента-2,4-дієноїл)-2H-піран-2-ону, а на рис. 3.8, Б –

заміщених (2Z, 5Z, 7E) -6-гідрокси-2-(алкіламіно)-8-арилокта-2,5,7-трієн-4-онів.

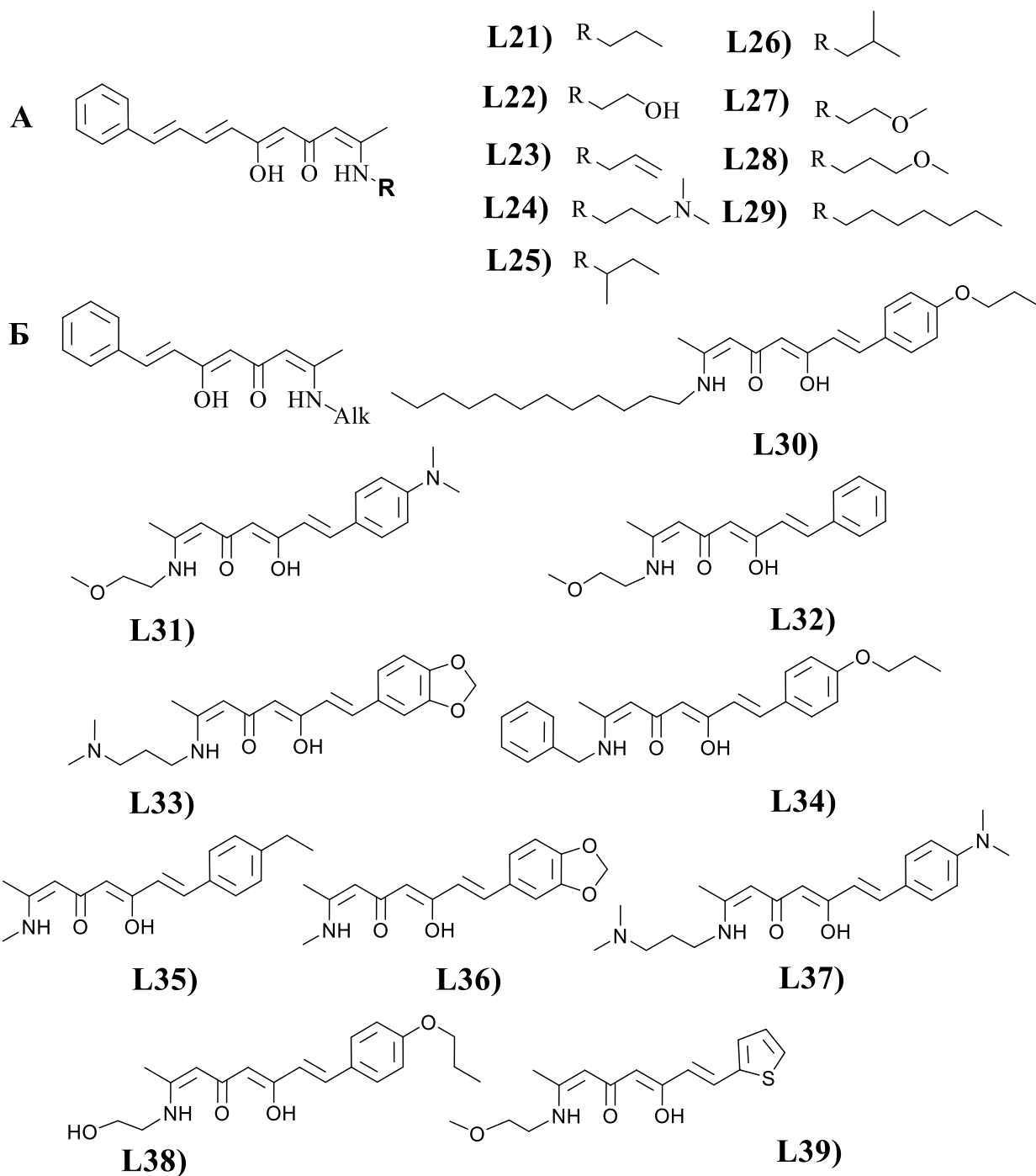


Рисунок 3.8 – Структурні формули синтезованих алкіламіно- β -кетоенолів: А - (2E, 5Z, 7E, 9E)-6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-они, Б - (2E,5Z,7E)-6-гідрокси-8-феніл-2-(алкіламіно)окта-2,5,7-трієн-4-они

3.2.2 Будова алкіламіно- β -кетосенів

β -Кетосені, які у літературі часто називають β -дикетонами, або β -дикарбонілами є кон'югованими системами, у яких вміст енольної форми досить високий. Наприклад, ацетилацетон містить близько 75-80% енольної форми як у чистій речовині, так і у газовій фазі [122]. У випадку несиметричних β -кетосенів можуть існувати два структурно ізомерних еноли. Ці конформації стабілізуються внутрішньомолекулярним водневим зв'язком, проте β -кетосені також можуть існувати у менш стабільних цис-, або транс- конформаціях відносно енольного подвійного зв'язку (рис.3.9). Така поведінка значно ускладнює аналіз цих сполук.

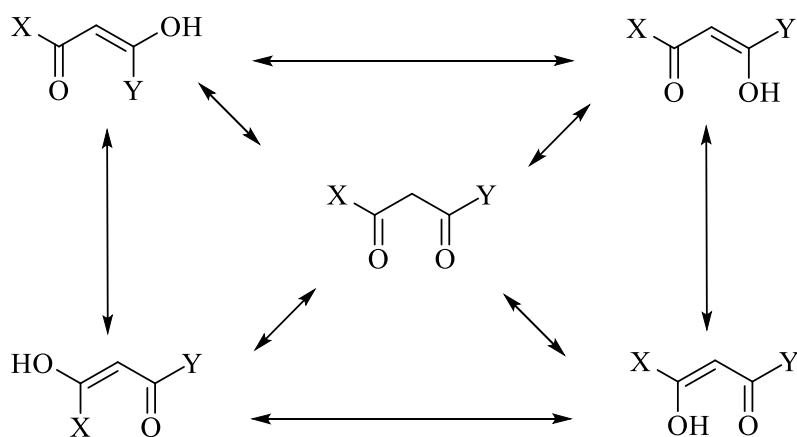


Рисунок 3.9 – Таутомерні переходи у β -дикарбонільних сполуках

Будову одержаних нами алкіламіно- β -кетосенів встановлено методами ІЧ, ЯМР та хромато-маспектрометрії. Їх ІЧ спектри виглядають типовими для β -кетосенів, в них присутні смуги коливань -OH груп в області 3000 cm^{-1} , валентних коливань карбонільної C=O групи що знаходиться в кон'югації з подвійним вуглець – вуглецевим C=C зв'язком. Такі коливання є характерними для кетосенільних форм β -дикетонів.

За даними ПМР спектроскопії сполуки у розчині знаходяться у декількох ізомерних формах [123]. Спектри досить складні для інтерпретації, більшість основних сигналів містить сателіти. На рис. 3.10 наведено ПМР спектр (4),

сателіти спостерігаються як в аліфатичній, так і в ароматичній частинах спектру. Також вони містяться в сигналах метинових протонів поліметинового ланцюга в області 4.5-5.5 м.ч. Особливо помітно наявність таутомерних форм у слабких полях спектру, де знаходяться сигнали протонів –ОН та –NH груп (рис. 3.10, Б).

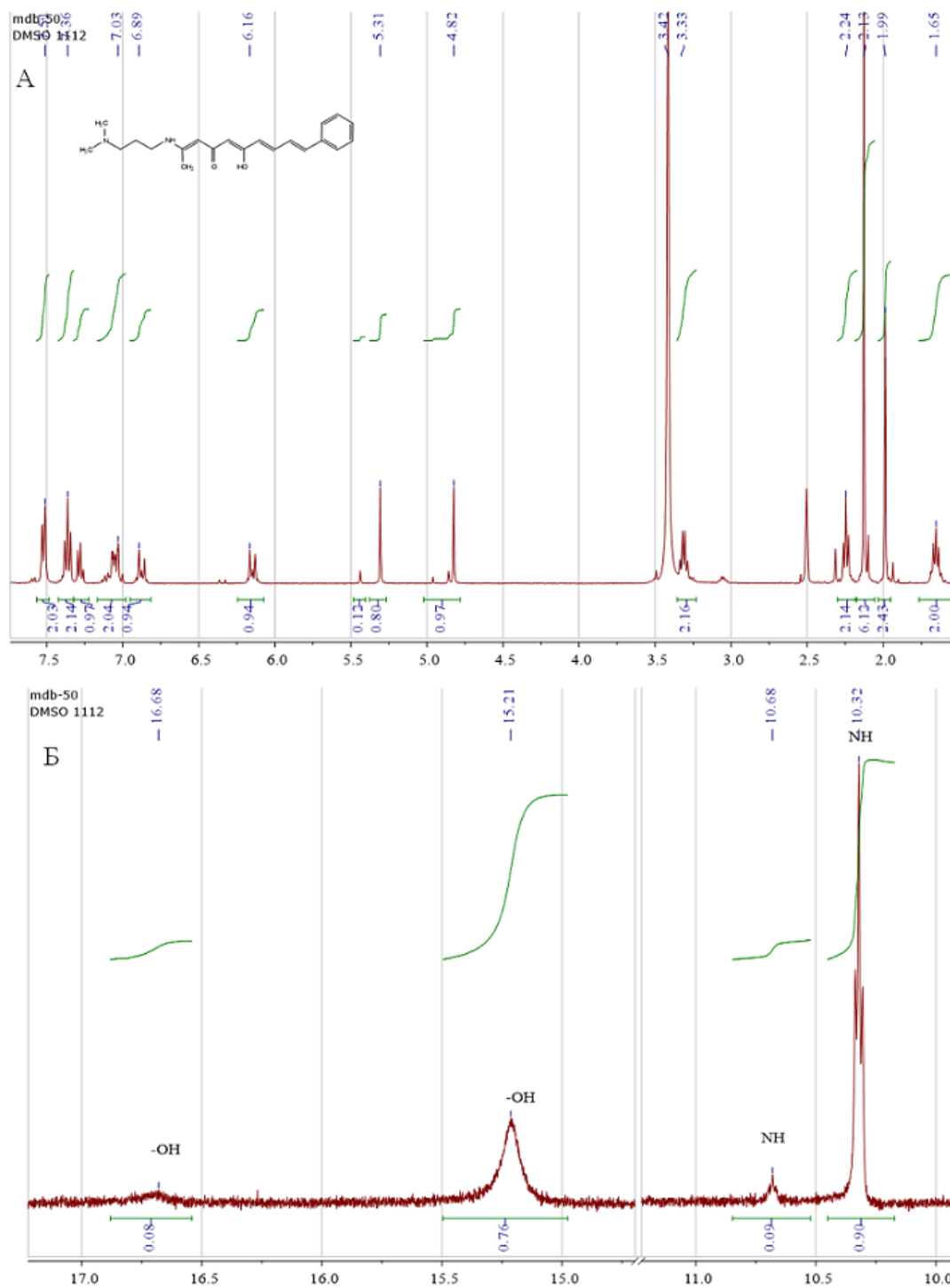


Рисунок 3.10 – ПМР спектр L24 - А, та сигнали –ОН, –NH протонів його таутомерних форм - Б в ДМСО d-6

Аналізуючи відношення інтегральних інтенсивностей сигналів основної форми та сателітних сигналів можна зробити висновок, що основної форми у розчині близько 90%, а таутомерної 10%.

На нашу думку ці форми у розчині є високостабільними, вони не переходять одна в одну. Доказом цього є їх ПМР спектри записані у різноманітних дейтерованих розчинниках [123]. На рис. 3.11 приведено ПМР спектри у області сигналів протонів –ОН та –NH груп для L29

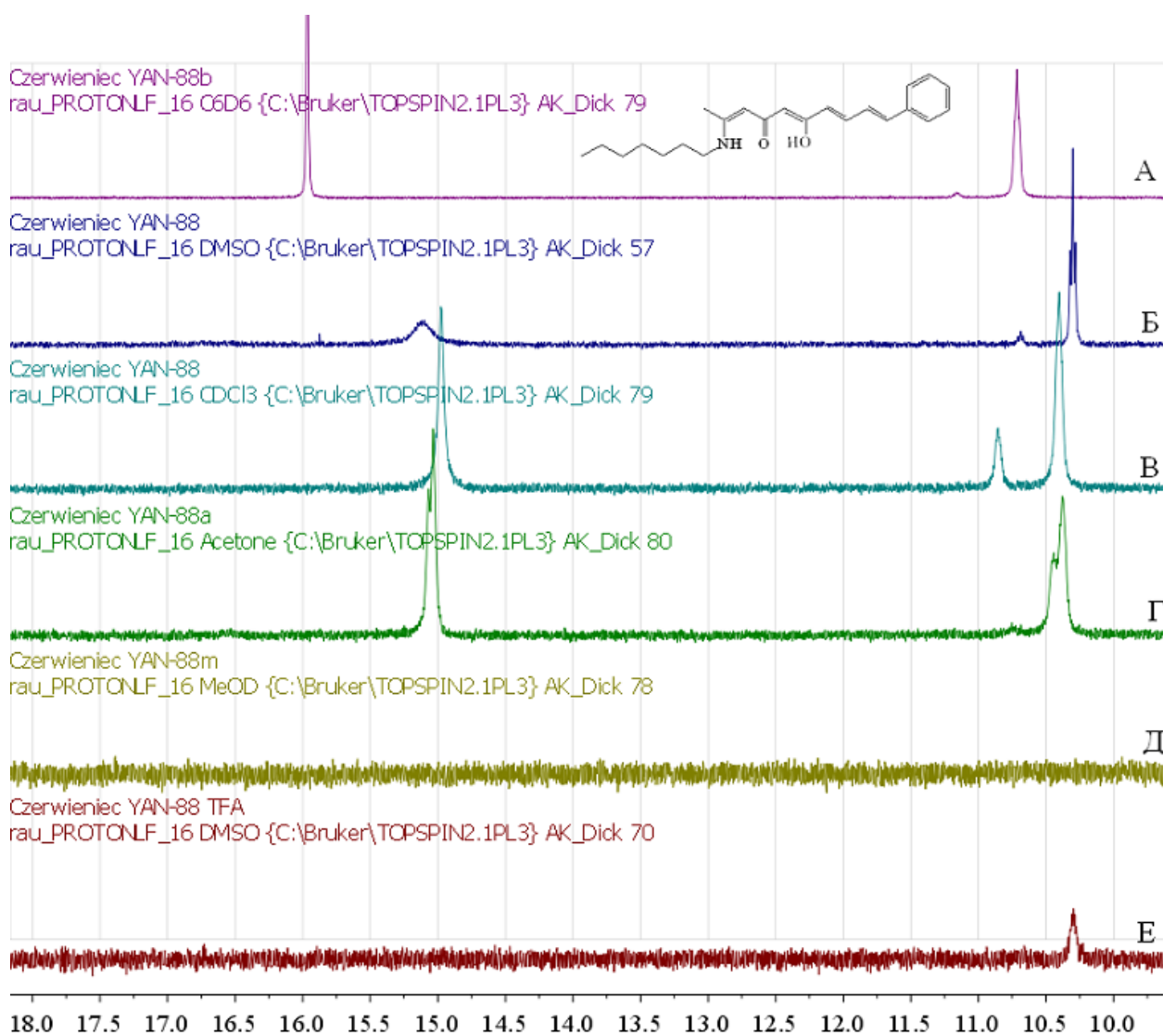
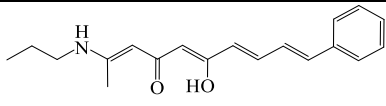
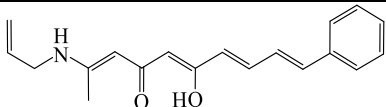
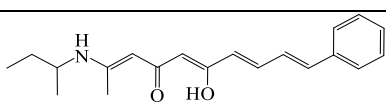
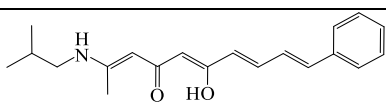
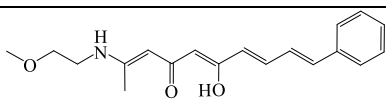
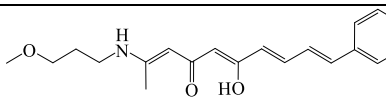
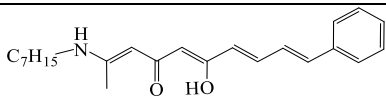


Рисунок 3.11 – Фрагменти ПМР спектрів у області сигналів протонів –ОН та –NH груп (2E,5Z,7E,9E)-2-(гептиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону (L29): А – бензол, Б – ДМСО, В – хлороформ, Г – ацетон, Д – метанол, Е – трифтороцтова кислота

З цих спектрів видно, що у таких розчинниках, як бензол, ДМСО, хлороформ та ацетон (2E,5Z,7E,9E)-2-(гептиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он (L29) знаходиться у вигляді двох таутомерних форм. У випадку метанолу сигнали –ОН та –NH протонів відсутні, а для трифтороцтової кислоти спостерігається лише сигнал протону –NH групи. Але це свідчить тільки про те, що лабільні –ОН та –NH протони знаходяться у обміні з розчинником, сателітні сигнали у основній частині спектру зберігаються.

Таблиця 3.3 – Положення та інтегральні інтенсивності сигналів –NH та –ОН протонів (2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онів у ПМР спектрах в різних дейтерованих розчинниках (σ м.д, (інтегральна інтенсивність))

№	Алкіламіно- β -кетоенол	Розчинник				
		CDCl ₃		DMCO		CF ₃ CO ₂ D
		-NH	-OH	-NH	-OH	-NH
L21		10.4 (0.7) 10.9 (0.3)	15.0 (0.8)	10.3 (0.8) 10.7 (0.2)	15.1 (0.5)	10.3 (0.8) 10.7 (0.2)
L23		10.4 (0.8) 10.9 (0.2)	13.8 (0.2) 14.9 (0.7)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	13.6 (0.1) 15.1 (0.5)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
L25		10.4 (0.8) 10.8 (0.2)	15.0 (0.8)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	15.0 (1.0)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
L26		10.5 (0.7) 11.0 (0.3)	15.0 (0.8)	10.4 (0.8) 10.8 (0.2)	15.1 (0.6)	10.4 (0.9) 10.8 (0.1)
L27		10.5 (0.7) 10.9 (0.3)	15.0 (0.7)	10.3 (0.8) 10.7 (0.2)	15.2 (0.5)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
L28		10.4 (0.8) 10.9 (0.2)	15.0 (0.7)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	15.2 (0.6)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)
L29		10.4 (0.7) 10.9 (0.3)	15.0 (0.7)	10.3 (0.9) 10.7 (0.1)	15.2 (0.6)	10.3 (1.0)

Аналіз інтегральних інтенсивностей лабільних протонів у ПМР спектрах не дає змоги одержати точні результати щодо співвідношення таутомерів у

розчині, проте для серії (2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онів нами було встановлено їх приблизне співвідношення у хлороформі, ДМСО та трифтороцтовій кислоті (табл. 3.3).

З результатів наведених в таблиці 3.3 видно, що сигнали протонів –NH та –OH груп досліджених алкіламіно- β -кетоенолів близькі між собою та практично не залежать від природи розчинника. Їх інтегральні інтенсивності також виглядають подібним чином і дають співвідношення таутомерів від 70:30 у дейтерохлороформі до 90:10 у ДМСО та CF₃CO₂D.

Ще одним доказом стабільності таутомерів у розчині є дані хромато-маспектрометрії проведені для (2E,5Z,7E,9E)-2-(гептиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону (L29) (рис. 3.12).

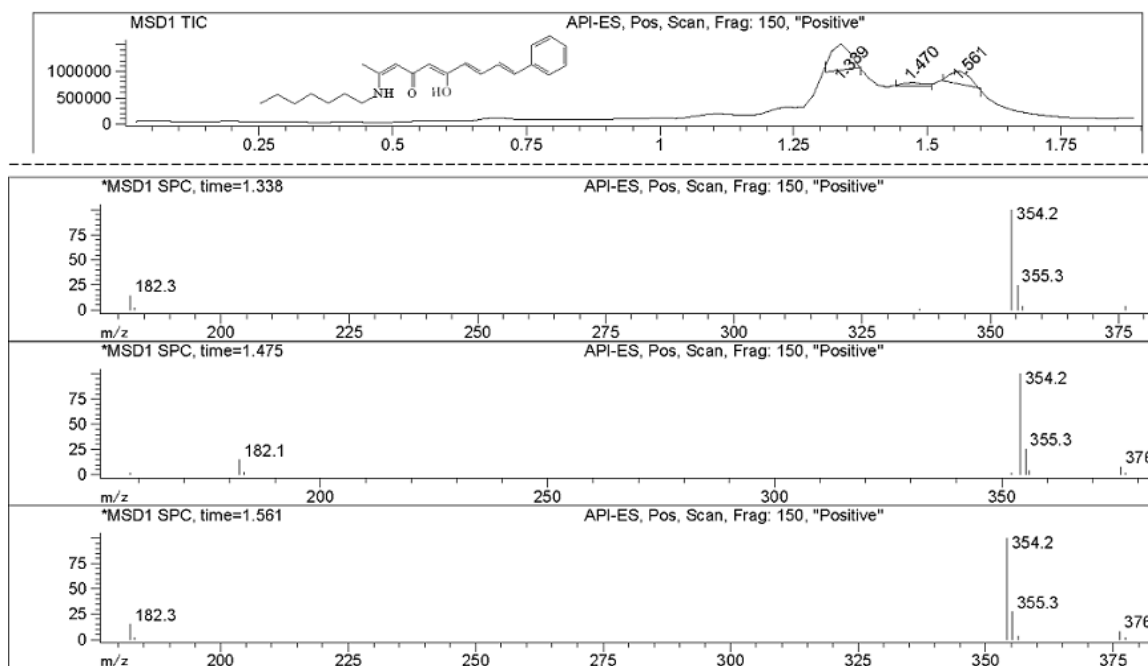


Рисунок 3.12 – Хроматограма та мас спектр (2E,5Z,7E,9E)-2-(гептиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону (L29)

З хроматограми видно, що у системі присутні три основні піки. Близькість часу виходу (1.40-1.56 хв) не дає змоги визначити їх співвідношення. Мас спектри всіх трьох речовин містять молекулярний іон з масою 354.2 Да та фрагмент з масою близькою до 182 Да, тобто є практично ідентичними.

За даними мас-спектрометрії фрагментація всіх трьох таутомерних форм відбувається за схемою, представленою на рис. 3.13.

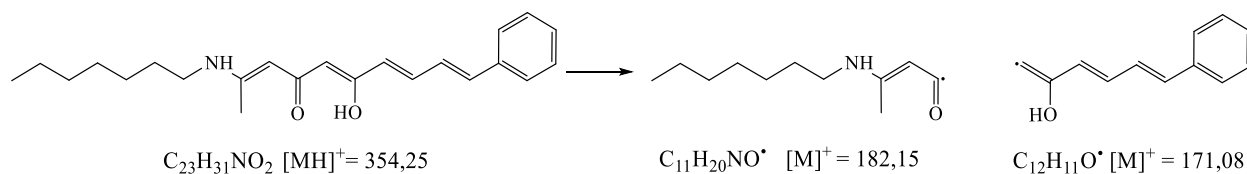


Рисунок 3.13 – Схема фрагментації таутомерів (2E,5Z,7E,9E)-2-(гептиламіно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону (L29)

Таким чином, за даними ПМР та хромато-масспектрометрії дані сполуки у розчині знаходяться у декількох стабільних таутомерних формах. Спроби виділити таутомери у індивідуальному вигляді нами не проводились.

3.2.3 РСА алкіламіно-β-кетоенолів

Будову трьох алкіламіно-β-кетоенолів було встановлено та підтверджено методом РСА (рис. 3.14).

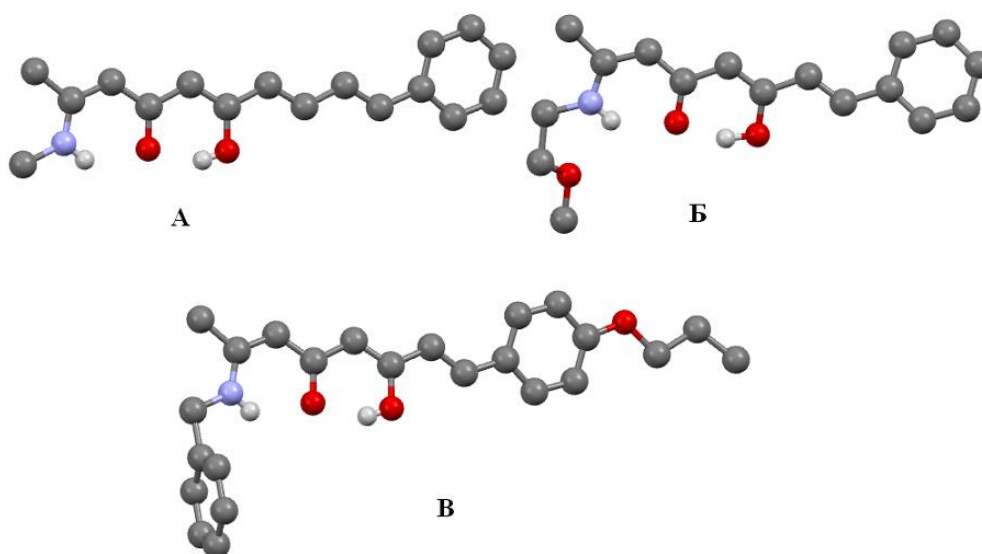
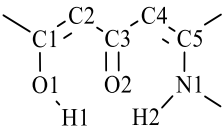
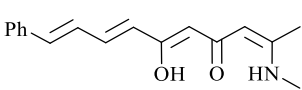
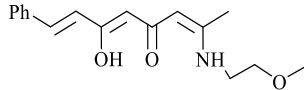
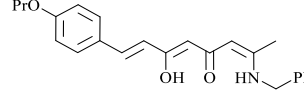


Рисунок 3.14 – Кристалічна будова алкіламіно-β-кетоенолів: (2Z,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-(метиламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он (А), (2E,5Z,7E)-6-гідрокси-2-(2-метоксиетиламіно)-8-фенілокта-2,5,7-триєн-4-он (L32) (Б), та (2E,5Z,7E)-2-(бензиламіно)-6-гідрокси-8-(4-пропоксифеніл)-окта-2,5,7-триєн-4-он (L34) (В)

Всі ці сполуки кристалізуються у вигляді жовтих пластин в моноклінній кристалічній системі (просторова група $P2_1/n$), вони мають планарне розташування полієнового ланцюга та фрагменту β -кетоенолу, що кон'югований з ароматичним кільцем [117, 119].

Таблиця 3.4 – Основні кристалографічні параметри алкіламіно- β -кетоенолів

Нумерація атомів	Структурна формула		
			
Довжина зв'язку (Å)			
O1-H1	0.820	0.97(3)	0.8198
N1-H2	0.860	0.86(3)	0.8607
O1-C1	1.342(3)	1.348(2)	1.339(1)
O2-C3	1.289(3)	1.289(2)	1.291(1)
N1-C5	1.332(3)	1.336(2)	1.338(1)
Відстань між атомами (Å)			
O1-O2	2.469(2)	2.506(2)	2.478(1)
N1-O2	2.671(2)	2.681(2)	2.655(1)
H1-O2	1.733	1.60(3)	1.7386
H2-O2	2.007	2.00(3)	2.0057
Кут (°)			
O1-C1-C2	121.1(2)	121.4(2)	120.9(1)
C1-C2-C3	121.4(2)	122.1(2)	121.1(1)
C2-C3-O2	118.2(2)	118.4(1)	118.99(9)
O2-C3-C4	122.3(2)	122.1(2)	121.5(1)
C3-C4-C5	123.8(2)	124.4(2)	123.9(1)
N1-C5-C4	122.8(2)	122.2(2)	122.4(1)

Планарна конфігурація β -кетоснольної групи також стабілізується Н-зв'язками між гідрокси- і кетогрупами. Аналогічно, водневий зв'язок існує між аміно- і кето групою (Табл. 3.4). β -Кетоснольний фрагмент подібний до класичних β -кетоснолів. З таблиці 3.4 можна зробити висновок, що довжини поліметинового ланцюга, природа замісників у ароматичній та аліфатичній частині молекули суттєво не впливають на розміри та геометрію алкіламіно- β -кетоснолятного фрагменту. Приблизно рівні довжини зв'язків, відстані між атомами та кути свідчать про те, що всі ці сполуки мають подібні хелатуючі властивості [117, 119].

3.3 Спектрально-люмінесцентні властивості вільних алкіламіно- β -кетоснолів у розчинах та у присутності нативних і фібрилярних білків

Одним з найбільш зручних методів аналізу біомолекул є використання зовнішніх флуоресцентних зондів, які нековалентно зв'язані з ними за допомогою електростатичної, ван-дер-ваальсової та гідروفобної взаємодій [124]. Флуоресцентні барвники завдяки їх різній специфічності та селективності використовуються для виявлення нативних, денатурованих та агрегованих білків, для контролю складання білків [125]. Спонтанна агрегація білків, що веде до утворення нерозчинних бета-складчатих агрегатів (амілоїдних фібрил), є однією з актуальних цілей в біомедичних дослідженнях, оскільки з цими агрегатами пов'язано широке коло захворювань людини, включаючи нейродегенеративні [126]. Це викликає зацікавленість у розробці нових аналітичних інструментів, які будуть використовуватися при вивченні цього процесу.

Нами встановлено, що алкіламіно- β -кетоснольні сполуки, отримані шляхом розмикання піранового циклу конденсованих похідних дегідрацетової кислоти з коричним або заміщеними ароматичними альдегідами з різноманітними алкіламінами, можуть бути використані як зонди для детекції амілоїдних агрегатів білків [127]. Детально поведінку цих сполук описано в [117, 119], в цьому розділі представлено тільки деякі типові приклади.

3.3.1 Спектрально-люмінесцентні властивості вільних алкіламіно- β -кетоснолів та в присутності білків

Для встановлення флуоресцентного відгуку одержаних алкіламіно- β -кетоснольних барвників до амілоїдних агрегатів білків було досліджено їх спектральну поведінку в буферному розчині, в присутності інсуліну, лізоциму і БСА в їх нативній формі [117, 119]. Ці дані представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Спектрально-люмінесцентні властивості алкіламіно- β -кетоснольних барвників у присутності нативних білків (нумерація згідно рис. 3.8, схема А)

№	Вільний барвник			З інсуліном	З лізоцимом	з БСА
	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	I_0 , в.о.	I^M , в.о.	I^M , в.о.	I^M , в.о.
L21	427	542	1.7	3.7	17.7	1
L22	426	539	1.3	1.6	10	7
L23	415	545	2.6	4.7	1.9	5
L24	414	523	0.8	2	7.7	0.8
L25	417	554	5.5	6.8	10	3.8
L26	407	500	4.1	6.2	9.3	5
L27	415	535	3	4.3	2.6	4
L28	418	518	3	3.4	17.7	2
L29	413	549	10.9	11.5	17.2	15.5

Максимуми збудження досліджених барвників у вільному стані знаходяться в межах 414-427 нм, а максимуми випромінювання - в діапазоні

500–554 нм. Додавання інсуліну, лізоциму та БСА може призводити до зсуву максимумів спектру збудження та емісії як до більш довгих, так і до коротших довжин хвиль до 35 нм. Максимуми збудження в присутності білків знаходяться в межах 405-428 нм відповідно, в той час як положення максимумів випромінювання - 510-571 нм. Така поведінка характерна як для похідних (2E, 5Z, 7E, 9E)-6-гідрокси-2-(алкіламіно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онів так і для (2E,5Z,7E)-6-гідрокси-8-феніл-2-(алкіламіно)окта-2,5,7-трієн-4-онів.

З даних наведених в таблиці 3.5 можна зробити висновок, що вільні алкіламіно- β -кетоеноли у водному розчині показують дуже низьку флуоресценцію (інтенсивність випромінювання 0.8-10.9 в.о.), а їх підвищення у присутності нативних білків не перевищує 10 разів. Дещо більше випромінювання спостерігались для нативного лізоциму. Це пояснюється тим, що лізоцим містить велику кількість заряджених амінокислот (8 негативно заряджених залишків і 18 позитивно заряджених) і, таким чином, можливе зв'язування молекул барвника з лізоцимом за рахунок електростатичних взаємодій [117, 119].

3.3.2 Спектрально-люмінесцентні властивості алкіламіно- β -кетоенолів в присутності фібрилярних білків

Для більшості досліджених алкіламіно- β -кетоенольних барвників додавання фібрилярного інсуліну призводить до довгохвильового зсуву максимуму довжини хвилі збудження до 28 нм (за винятком барвника L29 з 2 нм короткохвильовим зсувом) [117, 119]. Короткохвильові зсуви максимальної довжини хвилі випромінювання до 17 нм також спостерігались для більшості барвників, за винятком L24 - майже без змін, L26 і L28 - 35 нм і 19 нм довгохвильовий зсув відповідно (нумерація барвників згідно рис. 3.8, схема А). Присутність фібрилярного інсуліну призводить до підвищення

інтенсивності флуоресценції барвника порівняно з інтенсивністю як вільного барвника, так і барвника в присутності нативного інсуліну (рис. 3.15).

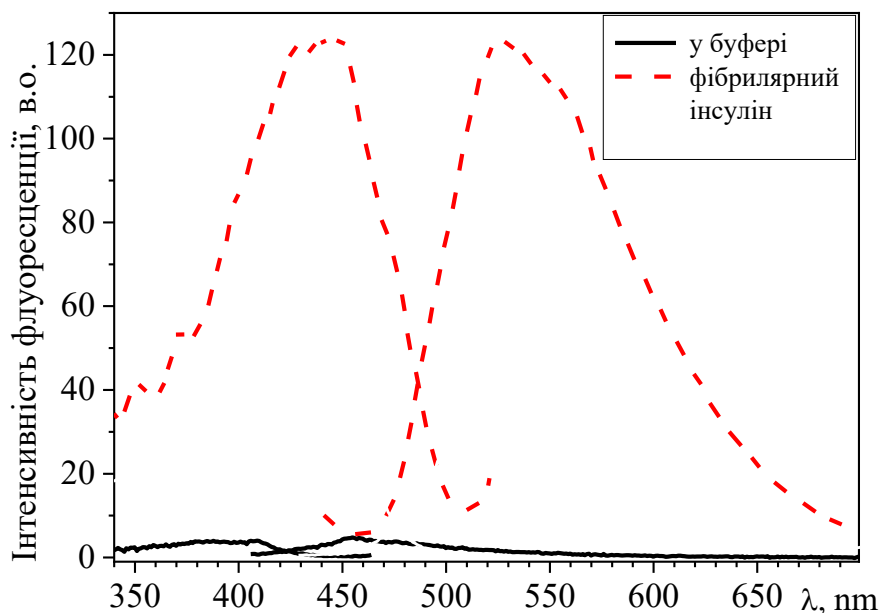


Рисунок 3.15 – Спектри збудження (ліворуч) та випромінювання флуоресценції (праворуч) барвника 2 ((2E,5Z,7E,9E)-6-гідрокси-2-((2-гідроксиетил)аміно)-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он) (L22) у TRIS-HCl буфері (суцільна крива) та у присутності фібрилярного інсуліну (пунктирна крива)

Найбільші значення відношення I^F/I^M спостерігалися для барвників L21 і L22, що містять «короткі» нерозгалужені пропіламіно- і гідроксиетиламіногрупи (відповідно 22 і 61 разів), а також для барвника L28 з метоксипропіламіногрупою (26 разів). Досить високу флуоресцентну відповідь I^F/I^M (у 10 - 13 разів) також спостерігали для барвників L23, L24 і L27 з алліламіно-, диметиламінопропіламіно- і метоксиетиламіногрупами. Інші барвники не демонстрували високих значень I^F/I^M (табл. 3.6). Слід також зазначити, що величина квантового виходу флуоресценції для барвників L22 і

L24 у присутності фібрилярного інсуліну досить висока і становить 0.12 та 0.15 відповідно [117, 119].

Таблиця 3.6 – Спектрально-люмінесцентні властивості алкіламіно- β -кетоенольних барвників у присутності фібрилярних (агрегованих) білків

№	З фібрилярним інсуліном				З фібрилярним лізоцимом			
	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	I^F , в.о.	I^F/I^M	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	I^F , в.о.	I^F/I^M
L21	441	528	80	21.6	441	517	10	0.6
L22	430	531	97	60.6	427	540	37	3.7
L23	436	528	49.7	10.6	426	532	5.9	3.1
L24	436	524	25	12.5	426	522	27.7	3.6
L25	437	528	20.9	3.1	415	543	8.5	0.8
L26	435	535	17	2.7	408	555	9.2	1.0
L27	434	525	45.8	10.7	440	526	22.7	8.7
L28	436	537	89	26.2	441	517	10	0.6
L29	411	538	16.7	1.5	413	532	15.8	0.9

У випадку фібрилярного лізоциму відбувається довгохвильовий зсув смуги у спектрах збудження до 25 нм, за винятком барвників L22, L25, L26 і L29, які практично не змінюють положення максимумів. У той же час, для барвника 1 спостерігався зсув довжини хвилі максимуму випромінювання у короткохвильову область до 25 нм. Що до інтенсивності випромінювання, то тільки для барвників L22, L23, L24 і L27 чутливість флуоресценції до фібрилярного лізоциму перевищує чутливість до нативного білка. Значення I^F/I^M для цих чотирьох барвників незначні: найбільше значення для барвника

L27 (8,7 рази), а для барвників L22 - L24 - близько 3,1-3,7 (табл. 3.6). Інші сполуки показують флуоресцентну чутливість до агрегатів лізоциму, таку саму, або нижчу, ніж до нативного білка. Така низька величина I^F/I^M частково пов'язана з флуоресцентною чутливістю цих барвників до нативного лізоциму.

У випадку (2E,5Z,7E)-6-гідрокси-8-феніл-2-(алкіламіно)окта-2,5,7-трієн-4-онів (рис. 3.8, схема Б) також було встановлено можливість їх використання як зондів для детекції фібрилярного інсуліну [117]. Так (2Z,5Z,7E)-8-(4-(диметиламіно)феніл)-6-гідрокси-2-((2-метоксиетил)аміно)окта-2,5,7-трієн-4-он (L31) показав ефективність на рівні Тіофлавіну-Т, який використовується як “золотий стандарт” для детекції амілоїдних фібрил. Нами зафіксовано збільшення флуоресцентного відгуку у 55 раз на фібрилярний інсулін.

Висновки до розділу 3

В розділі представлений синтез серії халконів за реакцією Кневенагеля на основі дегідрацетової кислоти та ароматичних альдегідів, що містять у структурі молекули хелатний β -кетоенольний фрагмент здатний до координації з іонами металів. Створено підхід до синтезу нового класу лігандних систем, а саме N-алкіламіно- β -кетоенолів, на основі одержаних похідних дегідрацетової кислоти. Встановлено, що при взаємодії з аліфатичними амінами відбувається розкриття піранового циклу цих сполук з утворенням відповідних -алкіламіно- β -кетоенолів. Показано, що конверсія реакції залежить від природи замісників при аміногрупі: у випадку ізоамінів кінцеві продукти отримано з низькими виходами, а при використанні *трет*-бутиламіну реакція припиняється на стадії утворення солі з дегідрацетовою кислотою.

Продемонстровано вплив ауксохромних замісників в ароматичному кільці, спряженим з поліметиновим ланцюгом, на спектральні властивості хромофорних лігандів. Встановлено, що N-алкіламіно- β -кетоеноли можуть

бути використані як зонди на білкові агрегати – фібрили. Виявлена висока вибіркова флуоресцентна чутливість N-алкіламіно- β -кетоснолів до фібрилярних агрегатів білків (інсуліну, лізоциму). Показано, що лігандні системи цього класу в присутності фібрилярних агрегатів у декілька разів підвищують інтенсивність флуоресценції. Максимальне збільшення інтенсивності флуоресценції встановлено для речовини, що містить гідроксиетиламіно структурний фрагмент. N-алкіламіно- β -кетосноли вперше було запропоновано до використання в якості специфічних сенсорів для виявлення фібрилярних агрегатів та моніторингу процесів фібрилоутворень.

Будова отриманих сполук доведена ПМР-, масс-спектрометричним дослідженнями та методом РСА.

РОЗДІЛ 4

ФТАЛОЦІАΝІНОВІ КОМПЛЕКСИ ЦИРКОНІЮ(IV) ТА ГАФНІЮ(IV) З ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНИМИ ХРОМОФОРНИМИ ЛІГАНДАМИ

Як зазначалось в літературному огляді більшість застосувань фталоціанінових комплексів пов'язано з їх унікальними оптичними, фотофізичними, та біологічними властивостями. Тому синтез нових комплексів з перспективними спектрально-люмінесцентними характеристиками має як теоретичне так і практичне значення. Відомо, що фотофізичні властивості в значній мірі залежать від хімічної будови комплексів (центрального атома металу, природи лігандів, способу їх координації) а також від розчинника, температури та інш. факторів.

Фталоціаніни цирконію та гафнію досить легко утворюють позаплощинно координовані комплекси з різноманітними лігандами, такими як β -дикетони та кетоефіри, пірокатехіни, карбонові кислоти [128-132]. Тому для створення сполук з можливістю варіювання спектральних параметрів, що можуть знайти застосування в пристроях молекулярної електроніки, фотоперетворювачах, сенсорах, нами було обрано шлях введення до цих комплексів хромофорних лігандів, описаних в розділі 3. Крім того, введення позаплощинних лігандів підвищує розчинність фталоціанінових комплексів у загальноживаних полярних/неполярних органічних розчинниках. Для визначення взаємозв'язку між природою позаплощинних лігандів та спектрально-люмінесцентними властивостями було синтезовано низку модельних сполук як раніше описаних (з дибензоїлметаном [133, 134]) так і нових, а саме фталоціаніни цирконію та гафнію з протокатеховим альдегідом [135], 8-оксихіноліном [136], дегідрацетовою кислотою [137, 138].

4.1 Синтез, будова та оптичні властивості, модельних позаплощинно координованих фталоціанінів цирконію та гафнію

4.1.1 Біс-(добензоїлметанато)фталоціанінати Zr та Hf (PcM(Dbm)₂)

За раніше описаними методиками [139] було синтезовано біс-(добензоїлметанато)фталоціанінати Zr та Hf та охарактеризовано їх спектроскопічні та фотофізичні параметри в порівнянні з вихідними PcMCl₂ при температурах 293 та 77К. Незважаючи на те, що електронне поглинання молекули Dbm розташоване в УФ-області і перекривається зі смугою Core фталоціаніну, цей ліганд був використаний завдяки значному поліпшенню розчинності PcM(Dbm)₂ в порівнянні з PcMCl₂.

Результати фотофізичних досліджень представлено в таблиці 4.1, а спектри збудження, флуоресценції та поглинання PcHfCl₂ показані на рисунку 4.1. У видимій частині спектру спостерігається лише дві смуги: довгохвильова (близько 685 нм) відповідає електронному переходу між подвійно виродженим основним електронним станом та найнижчим збудженим електронним станом. Наступний діапазон близько 620 нм відповідає переходам між подвійно виродженим основним електронним станом та вібронними підрівнями найнижчого збудженого електронного стану. У спектрі флуоресценції смуга в області 690 нм відповідає 0-0 переходам із збудженого електронного стану в основний електронний стан, а наступна смуга - переходи у вібронні підрівні цього стану.

Значення квантових виходів флуоресценції та часу життя збуджених станів зменшуються зі збільшенням атомного номеру центрального атома металу, що відповідає літературним даним [133]. Як видно з таблиці 4.1 квантовий вихід флуоресценції зменшується приблизно на порядок при переході від комплексів цирконію до комплексів гафнію. Така поведінка підтверджує значне підвищення константи швидкості внутрішньосистемних переходів через ефект важкого атома (спін-орбітальне зв'язування) [140, 141].

В той же час обмін двох іонів хлору на дві молекули дибензоїлметанату не призводить до значних змін фотофізичних параметрів (табл. 4.1).

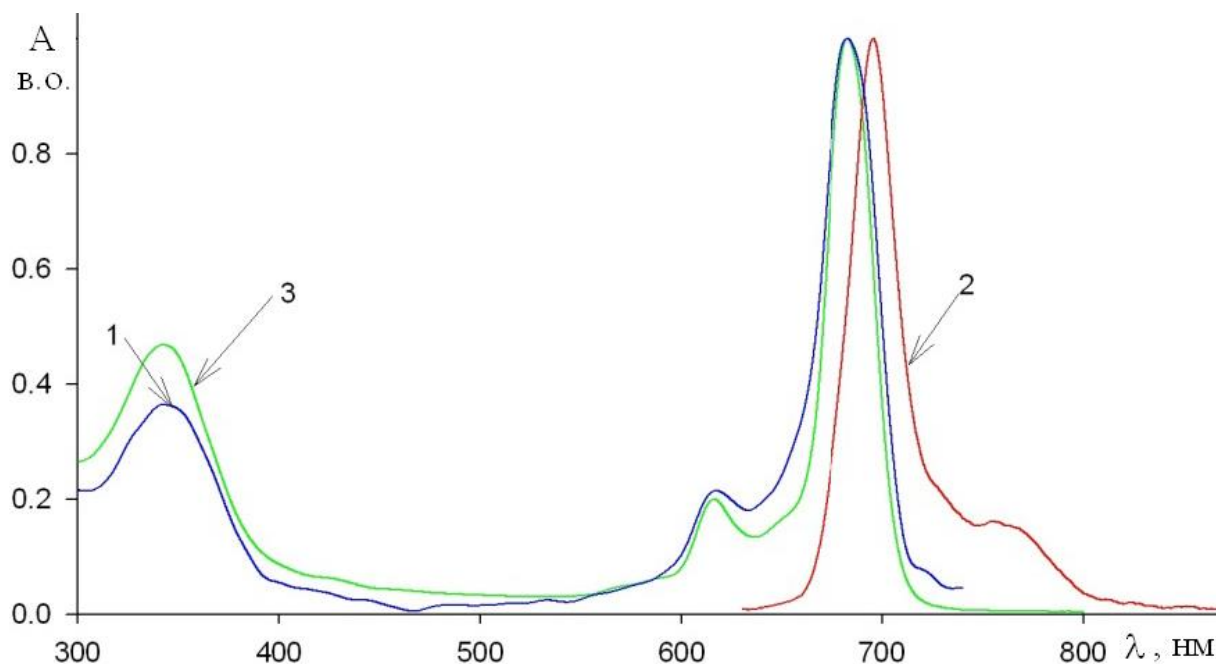


Рисунок 4.1 – Спектри збудження флуоресценції (1), флуоресценції (2) та поглинання (3) $PscHfCl_2$ у ДМСО при 293 К

Нами було зафіксовано ефект розщеплення довгохвильових смуг у спектрах збудження та флуоресценції комплексів фталоціанінів Zr (IV) та Hf (IV) при низьких температурах [133], що співпадає з попередніми дослідженнями [142] (рис. 4.2). Порівняння експериментальних даних з результатами квантово-хімічних розрахунків [142] показало, що розщеплення смуг поглинання обумовлено типом центрального іону металу фталоціанінового макроциклу, спотворенням планарного макроциклу і, відповідно, втратою макроциклом високої симетрії. Встановлено що, фотофізичні характеристики досліджених сполук більш чутливі до впливу важкого атома, ніж до ефекту заміщення позаплощинними лігандами (табл. 4.1). Зі збільшенням атомної маси зменшується не тільки квантовий вихід, а і час життя збуджених станів.

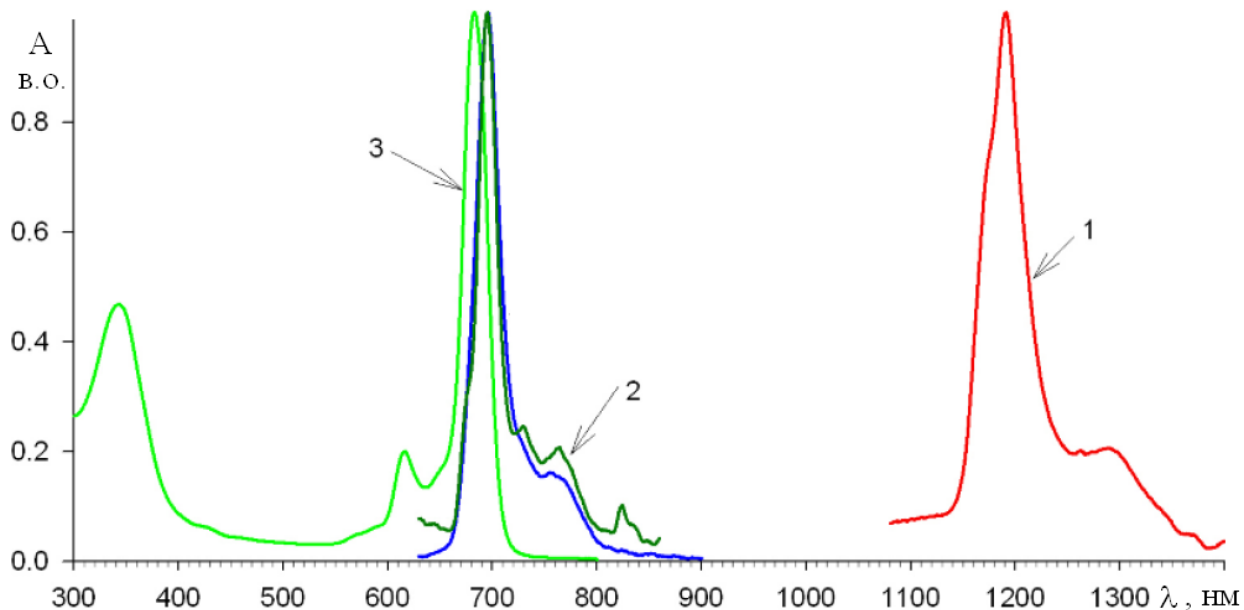


Рисунок 4.2 – Спектри фосфоресценції (1), флуоресценції (2) та поглинання (3) $PcHfCl_2$ в ДМСО при 77К

Координація позаплощинних лігандів фталоціанінами цирконію та гафнію забезпечує непланарну «купольну» конформацію фталоціаніновому макроциклу [143], що приводить до втрати симетрії макроциклу і розщеплення довгохвильових смуг в спектрах поглинання. Основна смуга фосфоресценції локалізована при 1191 нм для $PcHfCl_2$, що добре корелює із раніше опублікованими даними [144].

Таблиця 4.1 – Фотофізичні та спектральні характеристики фталоціанінових комплексів у ДМСО при 293 К та 77 К

Комплекс	Поглинання, нм		Флуоресценція, нм		Квантовий вихід, %	Час життя, нс		Фосфоресценція, нм
	293К	77К	293К	77К		293К	77К	
$PcZrCl_2$	343, 689	688,5	700.5	703	11	1.02	-	
$PcHfCl_2$	343, 683	686	696	695.5	1.4	<0,1	1191	
$PcZrDbm_2$	342, 690	687.5	701.5	701,5	10	0.9	-	
$PcHfDbm_2$	338, 686	686.5	696.5	695	0.9	<0.1	-	

4.1.2 Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з протокатеховим альдегідом

Для дослідження впливу біидентатних позаплощинних лігандів на спектральні властивості фталоціанінових комплексів було обрано протокатеховий альдегід [135]. Дані комплекси було отримано шляхом реакції лігандного обміну згідно схеми реакції, представленої на рисунку 4.3. Вони представляють собою дрібнокристалічні речовини темно-синього кольору.

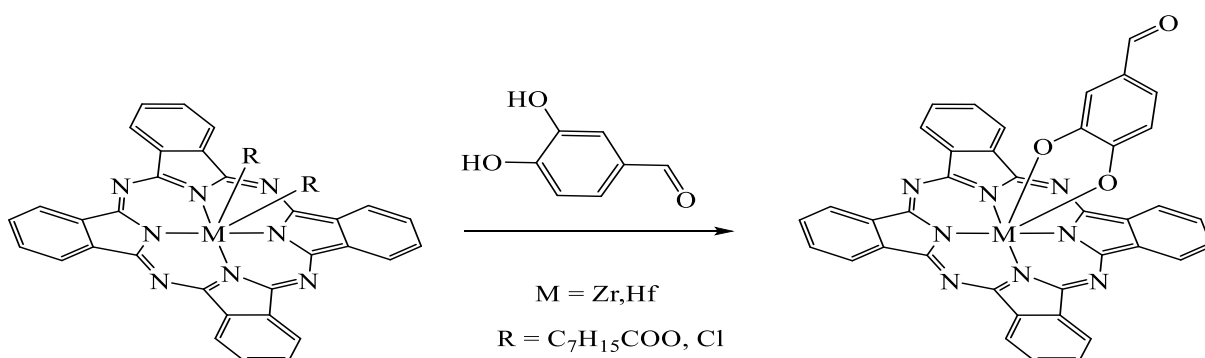


Рисунок 4.3 – Схема синтезу фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з протокатеховим альдегідом

Основною проблемою аналізу даних сполук є їх низька розчинність в органічних розчинниках, що ускладнює визначення їх точного складу і будови. Їх концентрація у насичених розчинах занадто низька для об'єктивної реєстрації ПМР спектрів (рис. 4.4).

Більш розчинні домішки, що знаходяться у системі сильно впливають на вигляд спектру навіть у випадках, коли їх кількість незначна. Також існує проблема фазування спектрів та визначення інтегральних інтенсивностей сигналів, оскільки сигнали розчинника та води мають в багато разів більшу інтенсивність, ніж сигнали досліджуваного комплексу.

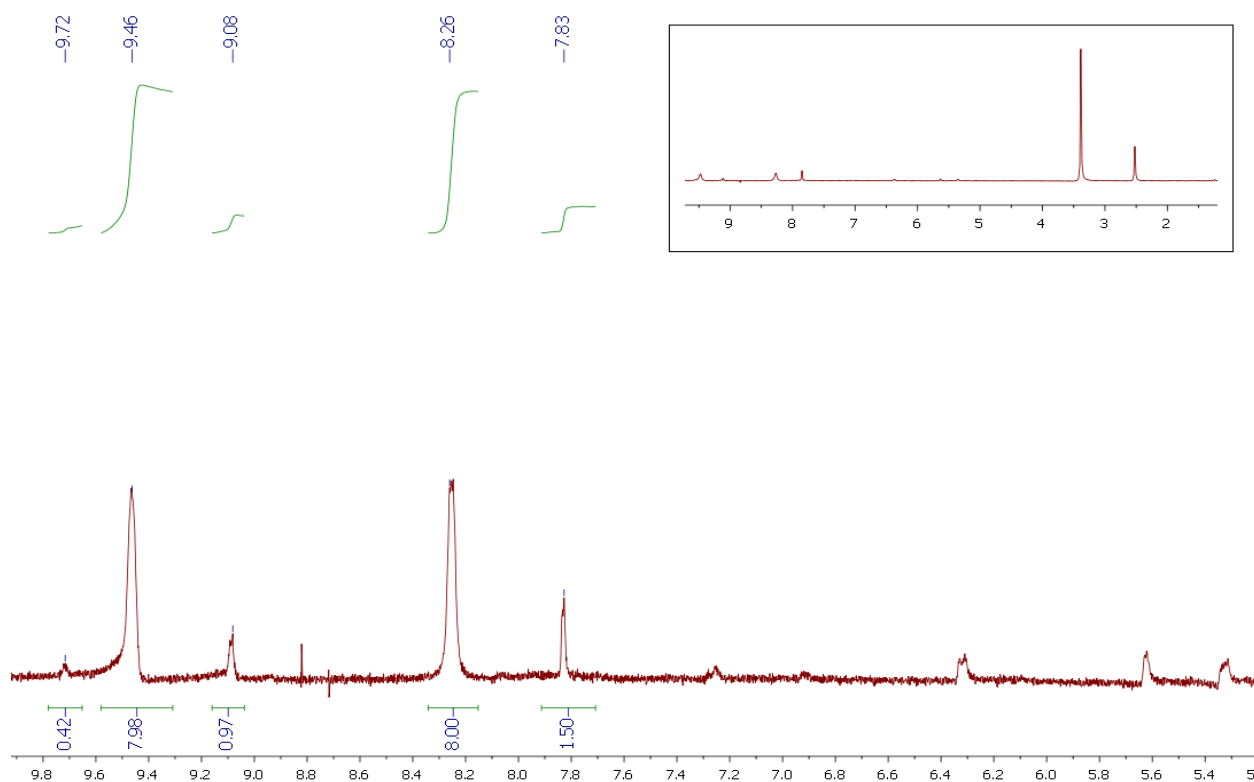


Рисунок 4.4 – ПМР спектр протокатехового комплексу фталоціаніну гафнію (на вставці представлено загальний вигляд спектру)

Для підтвердження складу отриманих комплексів нами було проведено їх мас-спектрометричне дослідження методом MALDI і GALDI [135]. Отримані мас-спектри обох сполук містять найбільш інтенсивні піки, що відповідають молекулярним іонам складу $[\text{PcML}]^+$, а також піки іонів $[\text{PcM=O}]^+$ з відносно меншою інтенсивністю. Недоліком цього методу дослідження є те, що у спектрах присутня велика кількість сигналів, які не вдається інтерпретувати. На рис. 4.5 наведено приклад такого спектру. Окрім молекулярного іону $[\text{PcZrL}]^+$, та фрагменту, що відповідає іону фталоціаніну цирконілу $[\text{PcZr=O}]^+$ ідентифікувати всі інші фрагменти не вдалось.

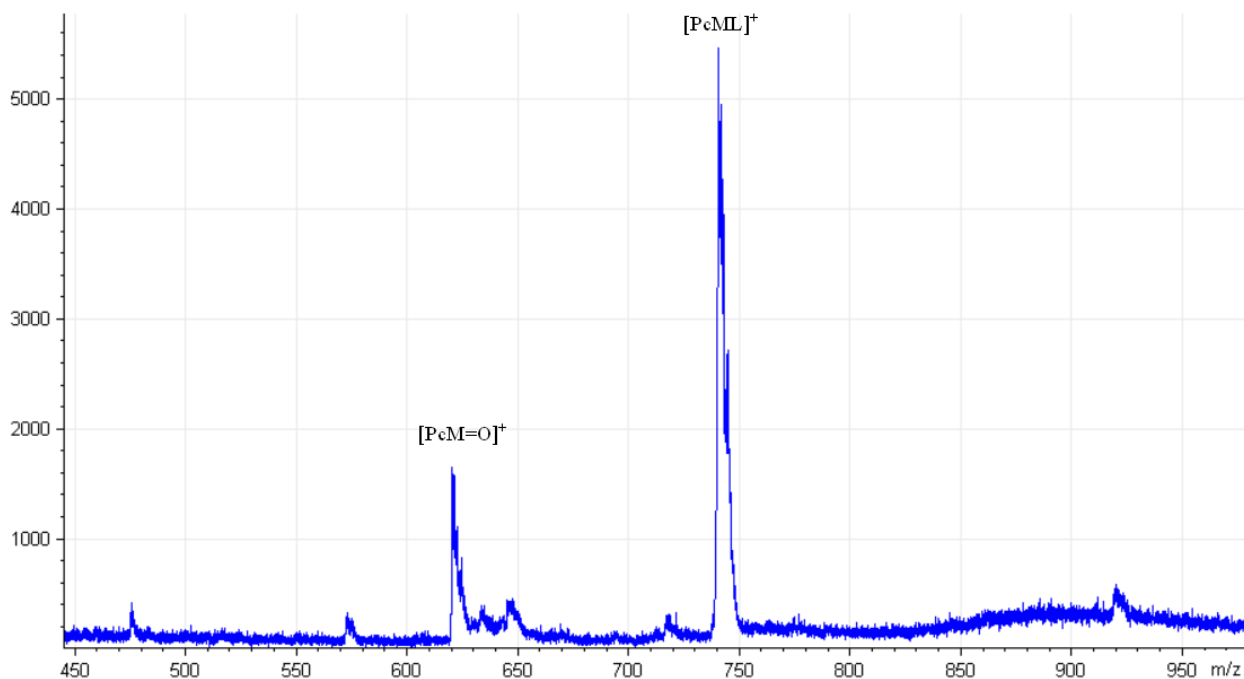


Рисунок 4.5 – MALDI мас-спектр протокатехового комплексу фталоціаніну цирконію

Таким чином, фталоціанінові комплекси Zr та Hf з протокатеховим альдегідом через їх низьку розчинність виявилися не перспективними для дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей.

4.1.3 Біс(8-оксихінолінато)фталоціаніни цирконію і гафнію

Як згадувалось вище, фталоціаніни цирконію і гафнію утворюють позаплощинно координовані комплекси з досить широким колом кисеньвмісних лігандів. Комплекси з азотовмісними хелатуючими лігандами на момент постановки завдань даної дисертаційної роботи описані не були. Здатність 8-оксихіноліну утворювати з багатьма катіонами металів хелати дозволила використати його як позаплощинний ліганд для синтезу нових фталоціанінових комплексів. На рисунку 4.6 наведена схема синтезу біс(8-оксихінолінато)фталоціанінів цирконію і гафнію [136].

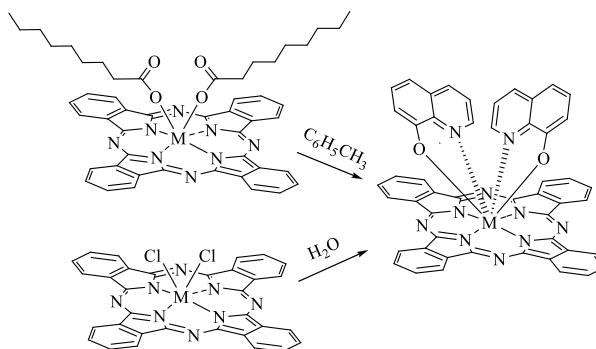


Рисунок 4.6 – схема синтезу біс(8-оксіхінолімато)фталоціанінатів цирконію та гафнію

Дані комплекси були отримані шляхом реакцій обміну пеларгонатних позаплощинних лігандів в апротонному середовищі та дихлоридних комплексів - у водному. Утворення цих комплексів у водному середовищі свідчить про їх високу гідролітичну стійкість. При цьому виходи кінцевих продуктів реакції були досить близькі. Так у толуолі комплекси було отримано з виходом 77% для цирконієвого та 75% для гафнієвого. У випадку проведення синтезу у водному середовищі виходи цирконієвого і гафнієвого комплексів становили 64% та 54% відповідно.

Біс(8-оксіхінолімато)фталоціаніни цирконію і гафнію є дрібнокристалічними речовини темно-синього кольору. Їх склад і будова встановлені елементним аналізом та ПМР спектроскопією. За даними ПМР спектроскопії два ліганди приєднуються в цис-положення до центрального атому металу фталоціанінового макроциклу. Слід зазначити, що в порівнянні з біс- β -дикетонатними комплексами фталоціанінів цирконію і гафнію, ПМР спектри отриманих комплексів мають більш складну морфологію в області сигналів ароматичних протонів (рис. 4.7). Це може бути пов'язано з наявністю взаємодії між двома ароматичними системами - фталоціанінового макрокілля і двох 8-оксіхінолінатних позаплощинних лігандів.

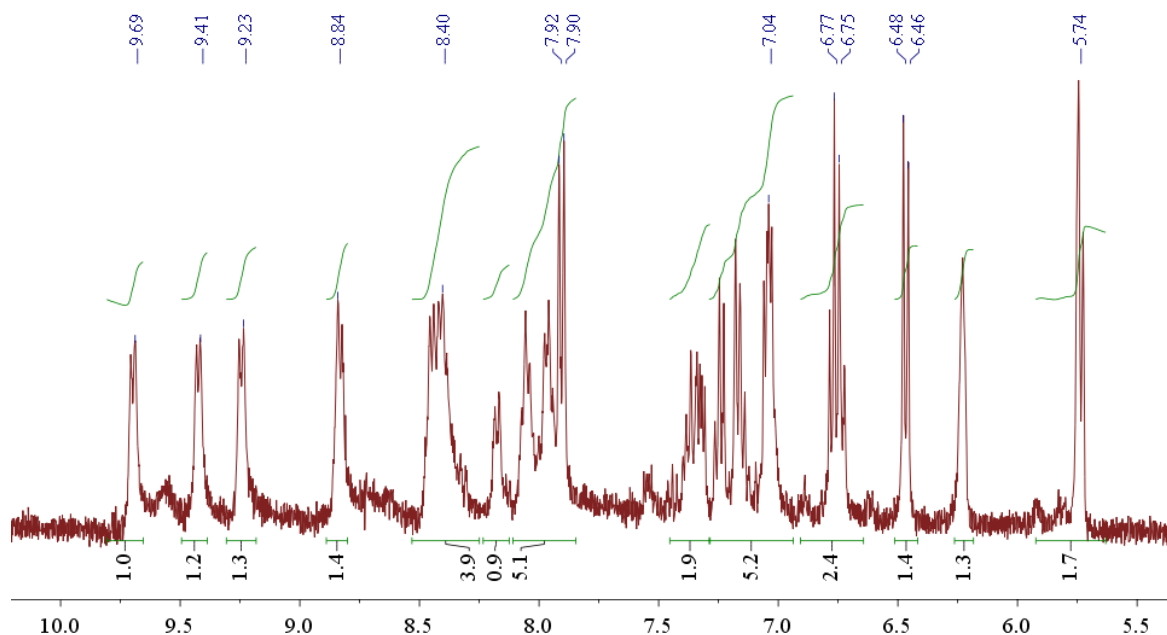


Рисунок 4.7 – ПМР біс(8-оксіхінолімато)фталоціанінату гафнію в ДМСО-*d*6

Електронні спектри поглинання отриманих комплексів є типовими для фталоціанінових комплексів. Вони характеризуються В- смугами в області 342 нм, Q-смугами в області 682 нм і її сателітами - 616 нм. Q-смуги дещо уширені, що свідчить про зниження симетрії молекули в результаті приєднання двох 8-оксіхінолінатних лігандів в цис-положення до фталоціанінового макроциклу [136].

У групі проф. Lin Mei-Jin виходячи з дихлориду фталоціаніну цирконію та 8-оксіхіноліну при кімнатній температурі в середовищі тетрагідрофурану також було отримано біс(8-оксіхінолімато)фталоціанінат цирконію [145]. Його спектральні характеристики співпадають з одержаними нами, проте вихід комплексу був дещо нижчим і становив близько 63%. Авторам даної роботи вдалось встановити кристалічну будову даного комплексу (рис. 4.8).

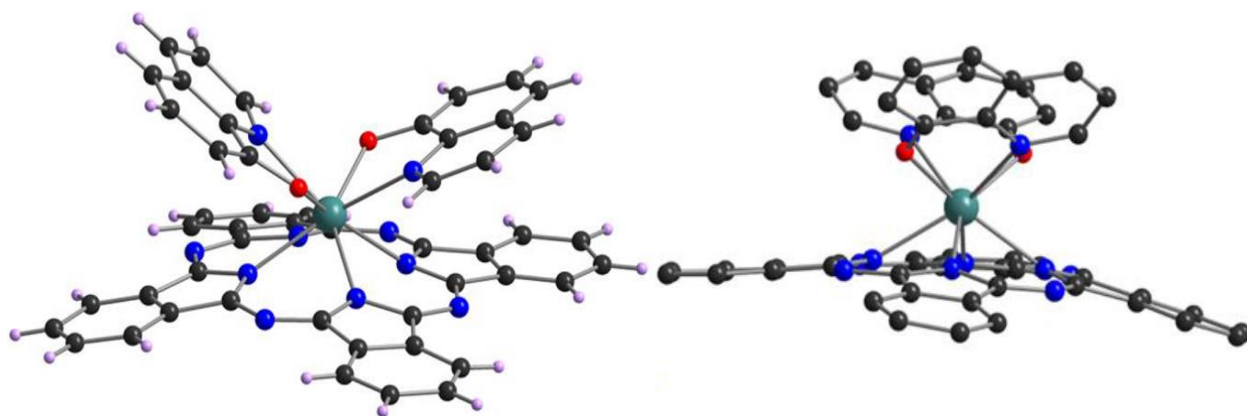


Рисунок 4.8 – Кристалічна будова біс(8-оксіхінолінато)фталоціанінату цирконію (рисунок взято з роботи [145])

Як видно з рисунку 4.8 фталоціаніновий макроцикл не планарний, центральний атом металу та 8-оксіхінолінатні ліганди знаходяться над площиною макроциклу. При цьому ліганди розташовані у транс- положенні один відносно одного. Така будова молекули може пояснити складну морфологію сигналів у ПМР спектрі (рис. 4.7) [136].

4.1.4 Біс(дегідроацетато)фталоціанінати цирконію та гафнію

Доступність методів синтезу фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з ацетилацетонатними і кетоефіратними лігандами [128-132], дозволила припустити можливість отримання комплексів з іншими представниками β -дикарбонільних сполук, наприклад, дегідроацетовою кислотою та її похідними халконами, які також є “замаскованими” β -дикарбонільними сполуками.

Комплекси фталоціанінів цирконію і гафнію з дегідроацетовою кислотою отримані двома різними способами, які відрізняються використанням дихлоридо- (PcMCl_2 , де $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) або диалканоато фталоціанінів цирконію і гафнію ($\text{PcM}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$) в якості вихідних сполук. На рис. 4.9 представлена схема синтезу фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з дегідроацетовою кислотою [137, 138].

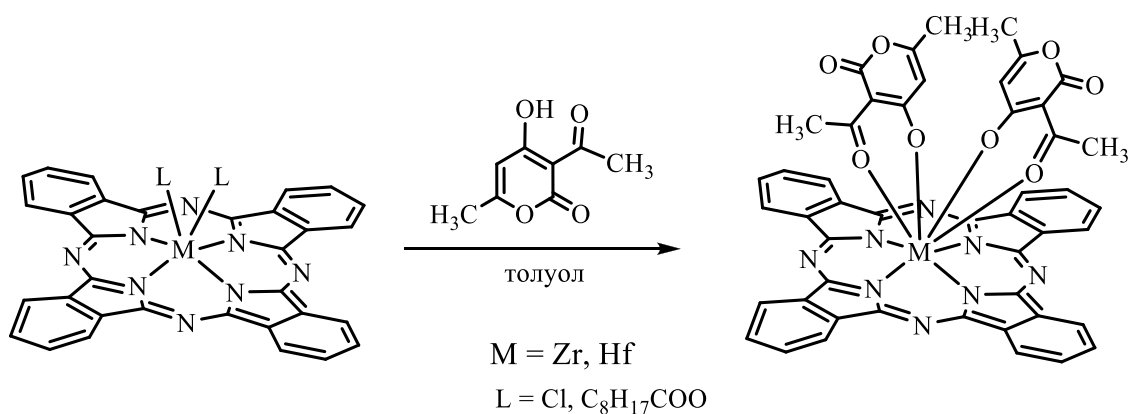


Рисунок 4.9 – Схема синтезу біс(дегідроацетато)фталоціанінатів цирконію та гафнію

На відміну від PcMCl_2 фталоціанінові комплекси цирконію і гафнію з карбоксилатними позаплощинними лігандами ($\text{PcM}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2$), де $n = 7-12$, добре розчиняються в толуолі, ксилолі, ДМСО і ін. органічних розчинниках. Таким чином, другий спосіб синтезу $\text{PcM}(\text{dha})_2$ полягає в використанні карбоксилатних комплексів в якості вихідних сполук, що дозволило проводити синтез в гомогенних умовах. Це призвело до скорочення часу проведення реакцій, а також підвищенню виходів кінцевих продуктів (табл. 4.2).

Отримані комплекси є кристалічними речовинами насиченого синього кольору, які розчиняються в більшості органічних розчинників (бензол, толуол, хлороформ та ін.). Вони охарактеризовані даними мас-спектрометрії, ПМР, електронної спектроскопії та елементного аналізу.

Таблиця 4.2 – Умови синтезу $\text{PcZr}(\text{dha})_2$ та $\text{PcHf}(\text{dha})_2$ і виходи реакцій у толуолі

Вихідний комплекс	Продукт	Час, год	Вихід, %
PcZrCl_2	$\text{PcZr}(\text{dha})_2$	3	50
$\text{PcZr}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$		1	75
PcHfCl_2	$\text{PcHf}(\text{dha})_2$	3	55
$\text{PcHf}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$		1	85

У мас-спектрах досліджених сполук спостерігаються інтенсивні добре розподілені піки що відповідають масам молекулярних іонів $[\text{PcM}(\text{dha})_2]^+$ (з m/z 936 і 1026 Да, для комплексів Zr і Hf, відповідно) і піки, що відповідають масам фрагментів з одним відщепленим лігандом $[\text{PcM}(\text{dha})]^+$ (з m/z 769 і 859 Да, для комплексів Zr і Hf, відповідно) (табл. 4.3, рис. 4.10). В області нижчих мас виявлені піки з масами що відповідають фрагментам складу $[\text{PcM}=\text{O}]^+$ (m/z 619 і 709 Да, відповідно).

Таблиця 4.3 – Експериментально отримані і теоретично розраховані маси фрагментів комплексів

Фрагмент	m/z отримано (розраховано, Да)	
	Zr	Hf
$[\text{PcM}(\text{dha})_2]^+$	936.05 (936.12)	1026.20 (1026.17)
$[\text{PcM}(\text{dha})]^+$	768.90 (769.09)	859.10 (859.13)
$[\text{PcM}=\text{O}]^+$	619.10 (618.05)	709.10 (708.09)

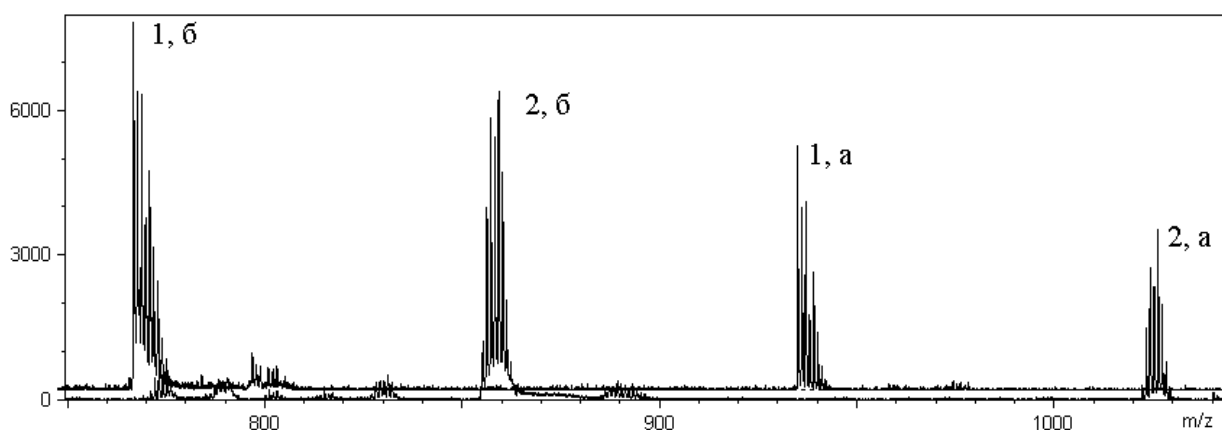


Рисунок 4.10 - Фрагменти мас-спектрів $\text{PcZr}(\text{dha})_2$ (1) та $\text{PcHf}(\text{dha})_2$, (де 1а і 2а молекулярні іони $[\text{PcM}(\text{dha})_2]^+$, 1б і 2б - фрагменти складу $[\text{PcM}(\text{dha})]^+$)

Положення сигналів в ПМР спектрах (рис. 4.11) $\text{PcZr}(\text{dha})_2$ та $\text{PcHf}(\text{dha})_2$, їх морфологія в області фенільних протонів фталоціанінових макроциклів і $\text{CH}=\text{}$ протонів позаплщинних лігандів подібні до спектрів

біс(ацетилацетонато)фталоціанінів $PcM(acac)_2$ і біс (трифторацетилацетонато) фталоціанінів $PcM(CF_3acac)_2$ (табл. 4.4).

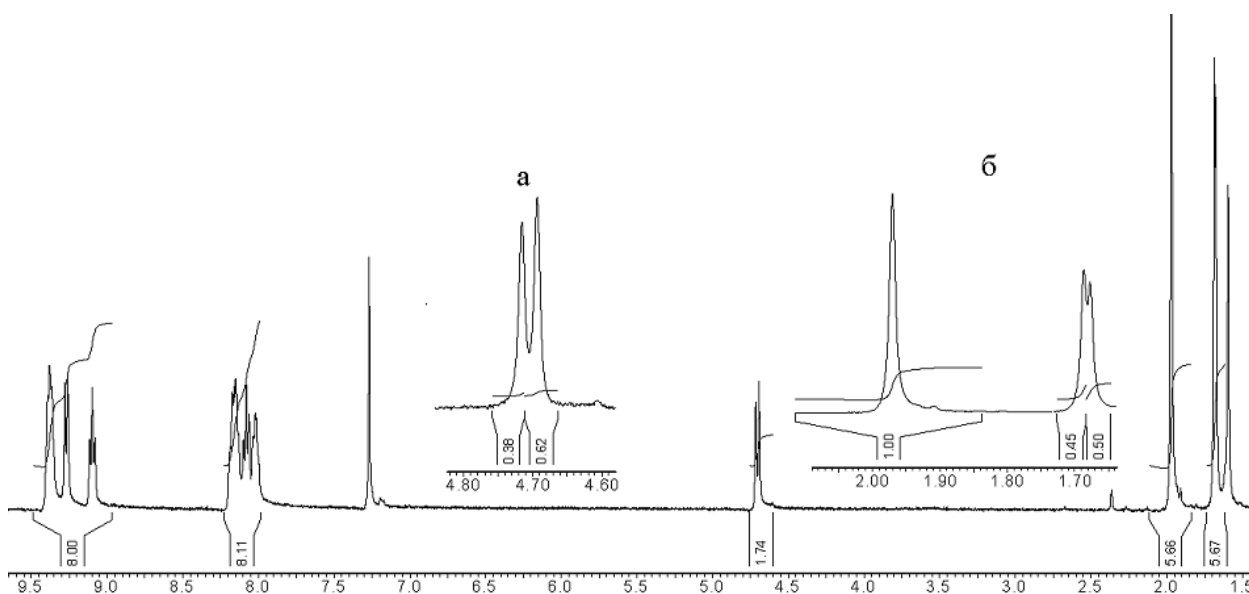


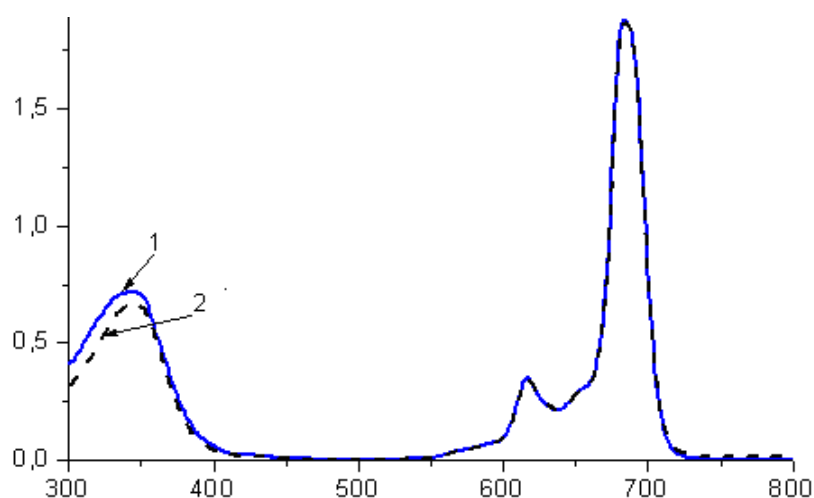
Рисунок 4.11 - ПМР спектр $PcZr(dha)_2$. На вставках – області піранового (а) і метильних (б) протонів, які в симетричних комплексах проявляються у вигляді синглетів

Морфологія метинового протону у позаплощинно координуваних фталоціанінових комплексів залежить від симетрії ліганду і можливості утворення цис і транс ізомерів. У випадку симетричного ацетилацетонатного ліганду сигнал метинового протону проявляється у вигляді синглету, а у випадку асиметричного β -дикетонатного ліганду розщеплюється. У ПМР спектрах $PcM(dha)_2$ спостерігається розщеплення сигналів $CH=$ протонів лігандів (співвідношення інтегральних інтенсивностей 2:3), а також розщеплення сигналів протонів метильних груп з приблизно таким же співвідношенням інтегральних інтенсивностей (Рис. 4.11, вставка). З цього можна зробити висновок, що $PcM(dha)_2$ існують у вигляді двох ізомерів (мається на увазі положення позаплощинних лігандів один відносно одного).

Таблиця 4.4 – Дані ПМР спектроскопії комплексів $PcM(dha)_2$

Комплекс	σ, м.д.				Література
	Pc ліганд		β-дикарбонільний ліганд		
	H ^α (м., 8H)	H ^β (м., 8H)	-CH=	-CH ₃ ,	
	(м., 16H)				
$PcZr(acac)_2$	9.46	8.16	4.25с.	1.23 (12H, с.)	[22]
$PcHf(acac)_2$	9.47	8.18	4.19с.	1.19 (12H, с.)	[22]
$PcZr(CF_3acac)_2$	9.46	8.19	4.57 д.	1,36 (6H, д.)	[18]
$PcHf(CF_3acac)_2$	9,37	8,13	4,44 д.	1,19 (6H, д.)	[18]
$PcZr(dha)_2$	9,39-9,01	8,37-8,08	4,70 д.	2,07 (6H, с.); 1,68 (6H, д.)	
$PcHf(dha)_2$	9,41-9,01	8,21-8,01	4,67 д.	1,96 (6H, с.); 1,66 (6H, д.)	

Електронні спектри поглинання $PcM(dha)_2$ практично збігаються і є типовими для фталоціанінових комплексів. Вони характеризуються В- смугою в області 346 нм, Q-смугою в області 684 нм та її сателітами - 616 нм (рис. 4.12). Уширення Q-смуги в ЕСП комплексів складу $PcM(dha)_2$, порівнянно з Q-смугами в ЕСП комплексів складу $PcM(acac)_2$ та $PcM(CF_3acac)_2$, свідчить про зниження симетрії молекули в результаті приєднання двох дегідрацетових лігандів, а також додатково підтверджує наявність в системі цис- і транс-ізомерів [128-132].

Рисунок 4.12 - ЕСП: 1 - $PcZr(dha)_2$, 2 - $PcHf(dha)_2$ у ДМСО

Таким чином спектральна поведінка $PcM(dha)_2$ ($M=Zr, Hf$) подібна до раніше описаних комплексів з ацетилацетонатними і кетоефіратними лігандами [130, 132].

4.2 Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими хромофорними лігандами

Одним з завдань даної роботи була розробка нових типів фталоціанінових комплексів з електронним поглинанням, розширеним в видимому спектральному діапазоні за рахунок введення в молекулу додаткових хромофорних лігандів для більш ефективного поглинання та перетворення світла. Нові знання, отримані в результаті фотофізичних досліджень цих сполук, можуть бути використані як основа для розробки систем для фотоніки.

4.2.1 Фталоціаніни цирконію та гафнію з куркуміном

Як ліганд для одержання позаплощинно координованих комплексів цирконію та гафнію нами було обрано природну сполуку - куркумін, виділений з рослини *Curcuma longa*. Вперше він був отриманий і охарактеризований Vogel і Pelletier [146] в 1815 році, його будову було встановлено Milobedecka, Kocstanecki і Lampe в 1910-1913 роках [147, 148]. На даний момент куркумін привертає підвищену увагу дослідників в області медицини і біохімії, в першу чергу, в якості перспективного протипухлинного препарату [149]. Також добре вивчені його антиоксидантні, протизапальні та інші властивості [150, 151]. Куркумін, його металокомплекси та структурні аналоги розглядаються як перспективні речовини для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань [152, 153]. Вивченню оптичних і фотофізичних властивостей куркуміну присвячена велика кількість робіт, досить повно вони узагальнені в огляді [153].

Також вибір куркуміну як позаплощинного ліганду обумовлений тим, що він є класичним здатним до координації з металами β -кетоенолом, та має

високий коефіцієнт екстинкції і квантовий вихід флуоресценції, його смуги поглинання не перекриваються з смугами поглинання фталоціанінової системи. Такі спектральні властивості можуть бути корисними при вивченні фотодинамічних ефектів і при створенні фотовольтаїчних пристроїв - перетворювачів сонячної енергії.

Позаплощинно координовані комплекси фталоціанінів цирконію і гафнію біс-куркумінати були отримані реакцією обміну між біс(деcanoато)фталоціанінатами цирконію або гафнію і куркуміном (рис. 4.13).

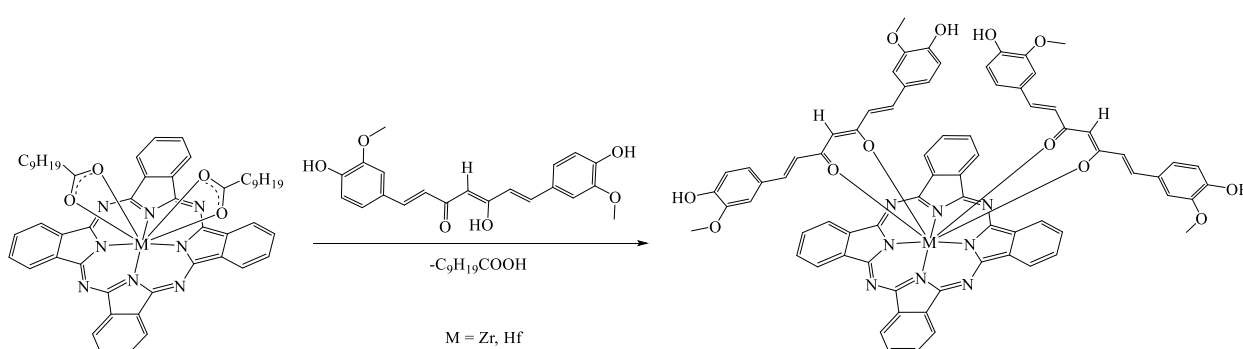


Рисунок 4.13 – Схема синтезу позаплощинно координованих комплексів фталоціанінів цирконію і гафнію біс-куркумінатів

ІЧ - спектри отриманих комплексів подібні між собою і містять основні смуги, характерні як для фталоціанінових, так і куркумінових лігандів. В ІЧ-спектрах спостерігаються валентні коливання карбонільної групи $C=O$, що знаходиться в кон'югації з подвійним вуглець-вуглецевим зв'язком $C=C$, характерним для енольної форми β -дикетонів. Це свідчить про утворення М- або Н- хелатних кілець з еквівалентними $C-O$ і $C-C$ зв'язками [154]. Для $PcZr(curc)_2$ знайдена частота поглинання коливань при $\nu_{C=O}=1637\text{ см}^{-1}$. Така ж смуга при $\nu_{C=O}=1630\text{ см}^{-1}$, відповідно, присутня і в ІЧ-спектрі вільного куркуміну. Це пояснюється тим, що він знаходиться в формі β -кетоенолу.

Виходячи з даних елементного аналізу та ПМР спектроскопії встановлено, що в результаті реакції лігандного обміну відбувається заміщення двох координованих decanoатних лігандів при центральному атомі

металу макроциклу на куркумінатні (рис. 4.13). Так в спектрі ПМР куркуміну (рис. 4.14) сигнал при 6.06 м.ч. свідчить про наявність метинового протону кетоенольного фрагменту, а в області 16.5 м.ч. - про утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між β -карбонільними групами вільного куркуміну [155].

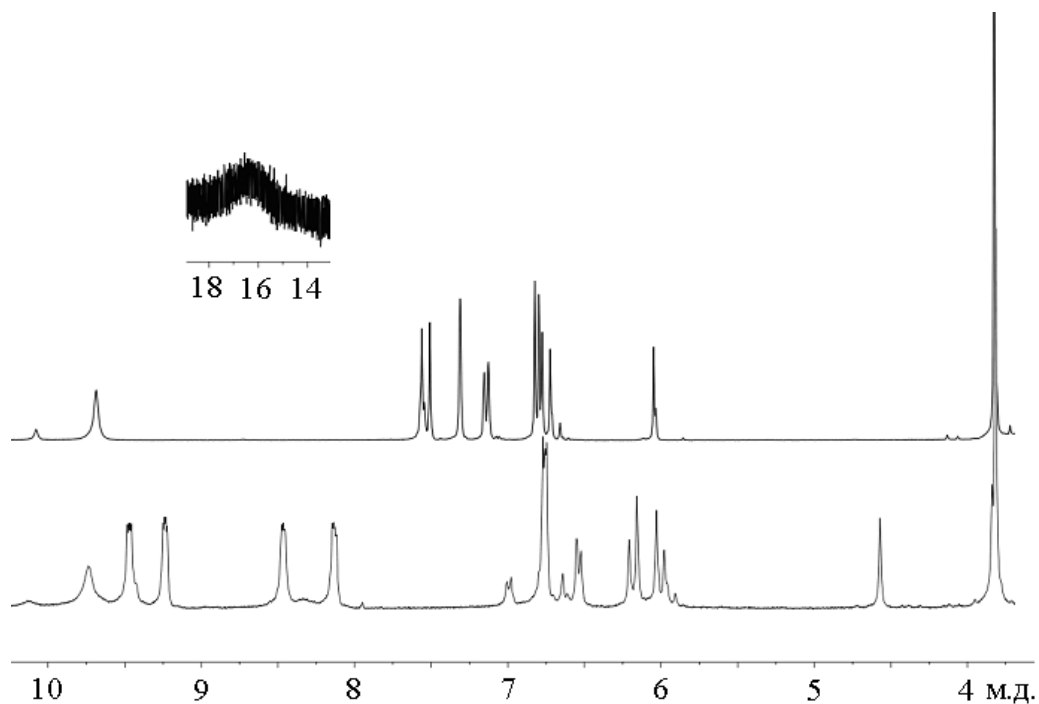


Рисунок 4.14 – ПМР-спектри куркуміну (зверху) і $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ (знизу)

Метинові протони β -дикетонатного фрагменту отриманих комплексів (рис. 4.14) проявляються у вигляді синглетів, зміщених в більш сильне поле, а саме при 4.57 та 4.51 м.ч., для комплексів цирконію та гафнію відповідно, відносно сигналів вихідного куркуміну [139, 156] (табл. 4.5). В спектрах ПМР у випадку несиметричних β -дикарбонільних сполук сигнал метинового протону, як правило, розщеплюється. Це пов'язано з утворенням суміші ізомерів фталоціанінів з цис- і транс- координованими лігандами один відносно одного. Положення сигналів, а також морфологія AA'BB' мультиплетів фенільних протонів фталоціанінової системи (рис. 4.14, табл. 4.5) подібні наведеним в літературі для ацетилацетонатних і дибензоїлметанатних фталоціанінових комплексів цирконію, гафнію і торію [139, 154, 156].

Сигнали протонів 3-метоксигрупи в області 3.82 м.ч. для $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ ($\text{PcHf}(\text{curc})_2$ - 3.80 м.ч.) і 4-гідроксіфенільних груп в області 9.74 м.ч. $\text{PcZr}(\text{curc})_2$ ($\text{PcHf}(\text{curc})_2$ - 9.72 м.ч.) практично не зміщуються в порівнянні з вихідним куркуміном (3.83 і 9.70 м.ч, відповідно) (рис. 4.14). Вони знаходяться на досить великій відстані від металохелатного вузла і, на відміну від метинових протонів куркуміну (табл. 4.5) виходять за межі конуса анізотропії фталоціанінового макроциклу [155].

Таблиця 4.5 - Положення сигналів протонів фталоціанінового макроциклу та метинових протонів в комплексах і в вільному ліганді в ПМР-спектрах ($L = \text{curc}$, acac або dbm) (σ , м.ч.)

Комплекс	Pc-ліганд		-CH=		Літ.
	H ^α (8H)	H ^β (8H)	PcML ₂	L	
$\text{PcZr}(\text{curc})_2$	9.48-9.46, 9.25-9.22	8.48-8.45; 8.14-8.12	4.57	6.06	
$\text{PcHf}(\text{curc})_2$	9.50-9.48, 9.27-9.25	8.49-8.46; 8.17-8.14	4.51	6.06	
$\text{PcZr}(\text{acac})_2$	9.46	8.16	4.25	5.52	[132]
$\text{PcHf}(\text{acac})_2$	9.47	8.18	4.19	5.52	[132]
$\text{PcZr}(\text{dbm})_2$	9.39-9.36, 9.14-9.11	8.31-8.29; 8.05-8.03	5.72	6.88	[139]
$\text{PcHf}(\text{dbm})_2$	9.38-9.36, 9.14-9.12	8.31-8.29; 8.06-8.04	5.67	6.88	[139]
$\text{PcTh}(\text{acac})_2$	9.61	8.29	4.45	5.52	[156]

Електронні спектри поглинання синтезованих комплексів (рис. 4.15) характеризуються типовими для монофталоціанінових комплексів В- і Q-смугами в області 330-350 і 680-690 нм, а також смугою поглинання позаплощинних лігандів в області 430-460 нм. Слід зазначити, що отримані сполуки, так само, як і куркумін, практично не проявляють сольватохромного ефекту, максимуми поглинання основних смуг зміщуються всього на кілька нанометрів в різних розчинниках (табл. 4.6).

Флуоресценція в цих комплексах значно погашена. Виміряні квантові виходи в ацетонітрилі склали 1% для $PcZr(circ)_2$, і 0.6% для $PcHf(circ)_2$, що значно нижче квантових виходів, наведених в літературі для фталоціанінів цинку (28%) або титану (26%) [133]. Цей факт може бути обумовлений ефектом важкого атому (цирконію або гафнію) у фталоціаніновому макроциклі. Цікаво, що виміряні квантові виходи також значно нижче квантового виходу (10%) для подібного дибензоїлметанатного фталоціанінового комплексу цирконію $PcZr(dbm)_2$ (10%) [133]. Малі величини квантових виходів і їх близькість для цирконієвого і гафнієвих комплексів припускають не тільки швидкий міжсистемний перехід в триплетний стан, а і присутність каналу швидкої безвипромінювальної релаксації першого збудженого синглетного стану (S_1), можливо, пов'язаного з впливом двох позаплощинних лігандів куркуміну [155].

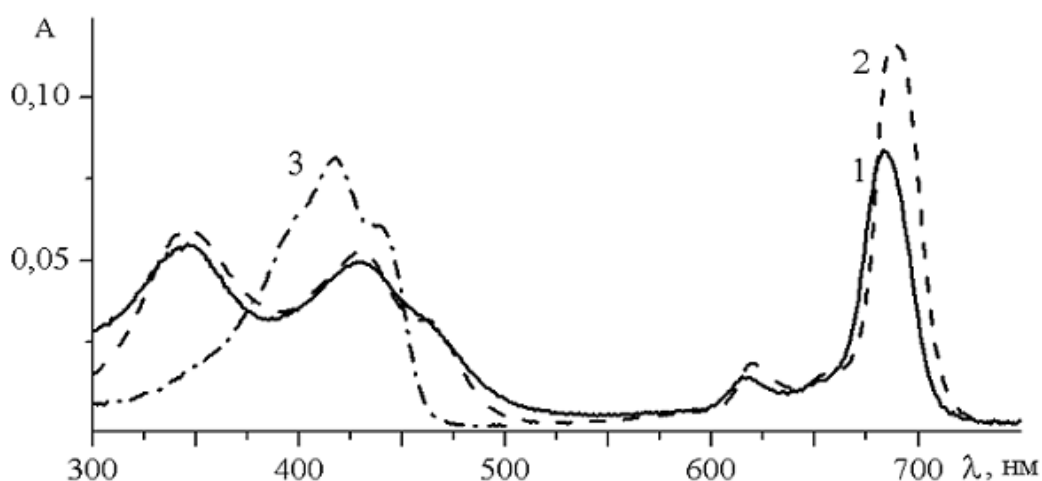


Рисунок 4.15 – ЕСП комплексу $PcZr(circ)_2$ в метанолі (1), толуолі (2) та куркуміну в толуолі (3)

Присутність каналів швидкої безвипромінювальної релаксації призводить до скорочення часу життя збудженого стану S_1 і труднощів у вимірі часу життя. Виміряні часи життя флуоресценції склали в ацетонітрилі менш 0.1 нс. Спектри збудження флуоресценції і спектри електронного поглинання залежать від природи розчинника. У ацетонітрилі спектри збудження флуоресценції і поглинання сильно відрізняються (рис. 4.16, а),

особливо в області поглинання куркумінових лігандів і частково в області В смуги, тоді як в толуолі спектри з хорошою точністю збігаються (рис. 4.16, б).

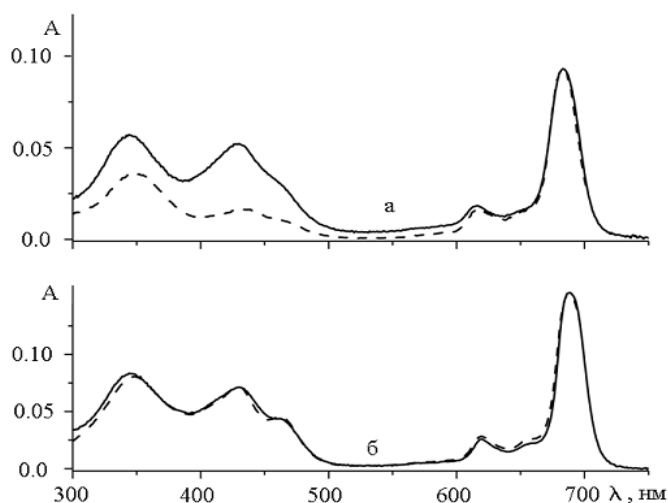


Рисунок 4.16 – ЕСП (суцільна) і збудження флуоресценції (пунктир) комплексу $\text{PcZr}(\text{circ})_2$ в ацетонітрилі (а) і толуолі (б)

Таблиця 4.6 - Максимуми поглинання куркуміну і комплексів PcML_2 , де М - Zr або Hf, L - куркумін в різних розчинниках (λ , нм), (в.о.)

	Розчинник	B-	L	Сател. Q-	Q-
L	MeCN		418, 440, пл		
Zr		345 (1.00)	429 (0.95), 464, пл (0.52)	615 (0.34)	683 (1.79)
Hf		342 (1.00)	428 (0.84), 459, пл (0.53)	616 (0.32)	684 (1.59)
L	CHCl ₃		417, 439, пл		
Zr		344 (1.00)	428 (0.81), 456, пл (0.55)	622 (0.28)	689 (1.40)
Hf		345 (1.00)	427 (0.79), 458, пл (0.48)	620 (0.27)	689 (1.70)
L	Me ₂ CO		419, 443, пл		
Zr		344 (1.00)	431 (0.95), 462, пл (0.59)	620 (0.25)	685 (1.78)
Hf		341 (1.00)	428 (0.88), 458 (0.57)	615 (0.29)	685 (1.70)
L	DMCO		424, 451, пл		
Zr		346 (1.00)	437 (0.66), 469, пл (0.55)	618 (0.81)	689 (1.78)
Hf		347 (1.00)	436 (0.57), 464, пл (0.49)	615 (0.72)	688 (1.60)
L	MeOH		422		
Zr		346 (1.00)	431 (0.90)	617 (0.26)	683 (1.51)
Hf		346 (1.00)	429 (0.88), 459, пл (0.57)	616 (0.24)	683 (1.95)
L	PhMe		418, 438, пл		
Zr		346 (1.00)	430 (0.89), 462 (0.53)	619 (0.31)	688 (1.96)
Hf		343 (1.00)	427 (0.83), 460 (0.51)	619 (0.31)	689 (1.83)

Таку поведінку можна пояснити різною ефективністю процесу перенесення енергії з куркумінових лігандів на фталоціаніновий макроцикл в процесі збудження комплексів до вищих електронних станів. Проте, для кількісного опису процесу переносу енергії для даних комплексів і їх аналогів необхідні додаткові дослідження фотофізичних характеристик в залежності від полярності розчинника і квантово-хімічні розрахунки.

4.2.2 Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими халконами – похідними дегідрацетової кислоти

Оскільки у модельних експериментах було показано, що дегідрацетова кислота утворює позаплощинно координовані комплекси з фталоціанінами цирконію та гафнію [137, 138] нами досліджено можливість синтезу більш складних систем – фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з позаплощинно координованими халконами – похідними дегідрацетової кислоти [109]. Основною особливістю халконів на основі дегідрацетової кислоти є наявність гетероциклічної β -кетоенольної системи, з хелатуючим вузлом та супряженим ненасиченим ланцюгом.

Нами одержано низку комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію з халконами – похідними дегідрацетової кислоти за схемою (рис. 4.17). Практично всі одержані комплекси, за винятком $PcZr(L7)_2$ (рис. 4.18) мають досить низьку розчинність для проведення коректних ЯМР досліджень та встановлення кількісних аналітичних характеристик [109].

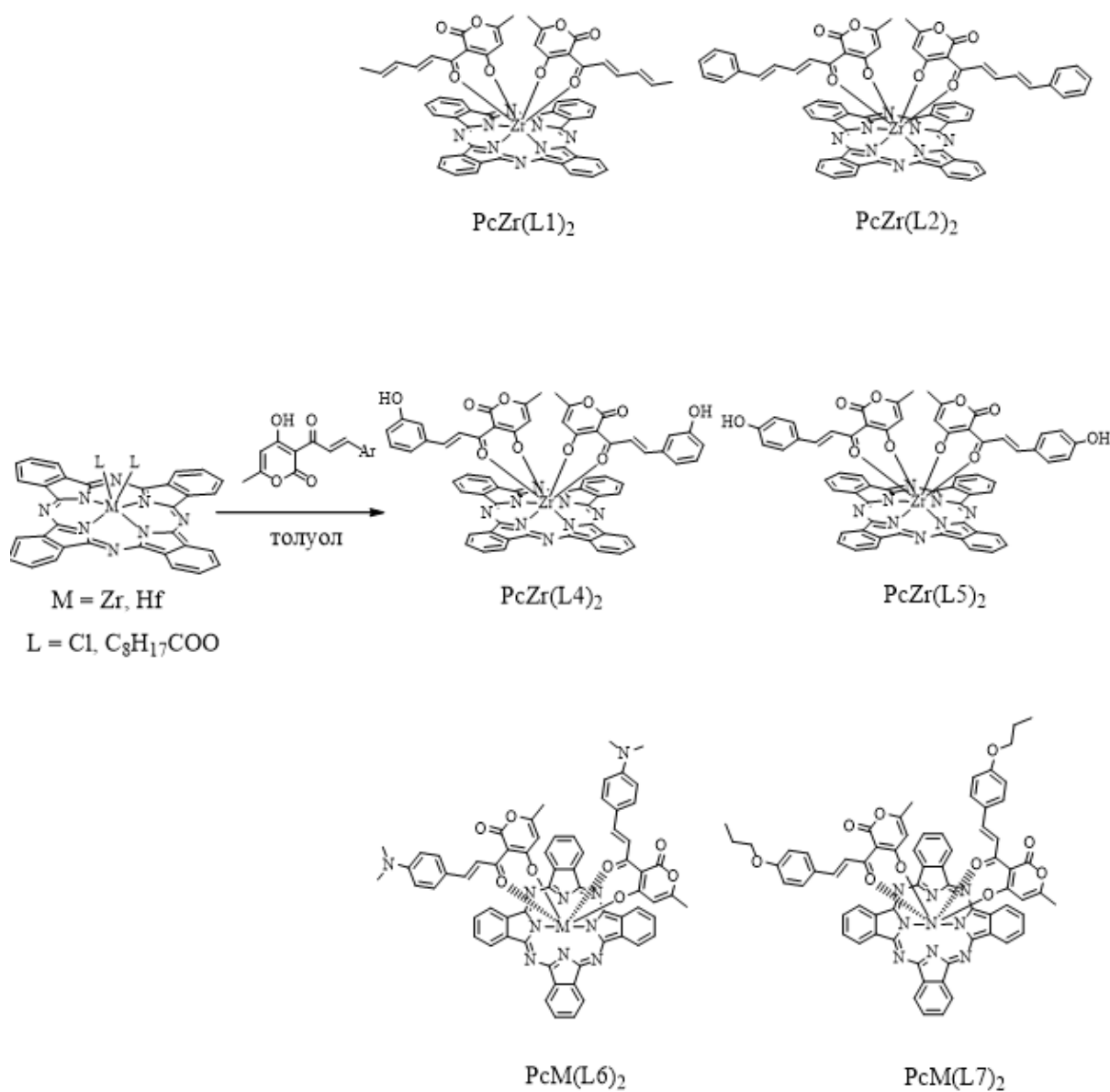


Рисунок 4.17- Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з халконами – похідними дегідрасетової кислоти потрібно додати PcM(L17)_2 PcM(L20)_2

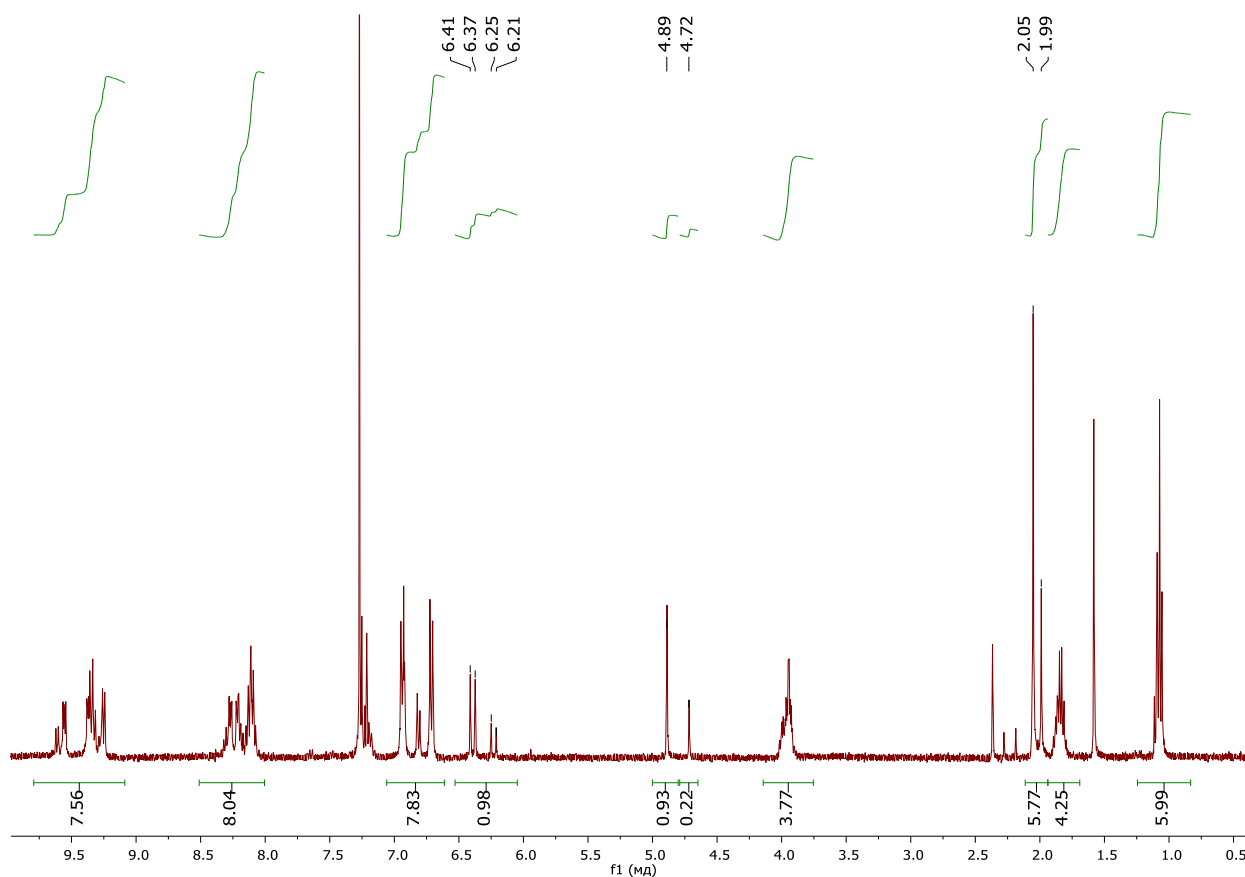


Рисунок 4.18 - ПМР спектр комплексу $\text{PsHf}(\text{L7})_2$ в дейтеродиметилсульфоксиді

Згідно даних ПМР спектроскопії $\text{PsM}(\text{L7})_2$ (рис. 4.18) існує у вигляді двох ізомерних форм: цис-цис та цис-транс координованих лігандів один відносно одного (рис. 4.19).

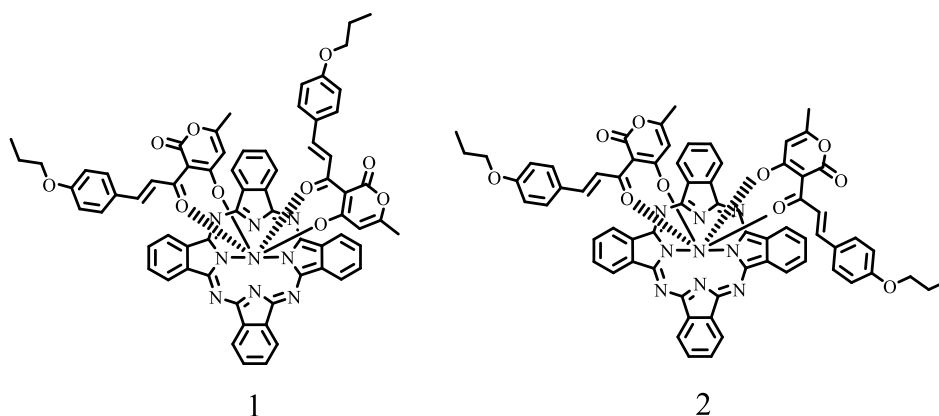


Рисунок 4.19 - Цис-цис (1) та цис-транс (2) координація позаплощинних лігандів один відносно одного у комплексах $\text{PsM}(\text{L7})_2$

Комплекси $PcZr(L1)_2$, $PcZr(L2)_2$, $PcZr(L4)_2$, $PcZr(L5)_2$ також досліджувались за допомогою ПМР спектроскопії. Їх спектральні характеристики подібні до характеристик комплексів $PcM(L7)_2$, але низька розчинність призводить до інтенсивних базових ліній, що не дозволяє зробити якісну інтерпретацію спектрів [109].

Комплекси $PcM(L20)_2$ не розчинні ні в дейтеродиметилсульфоксиді ні в дейтерохлороформі. Їх будову підтверджено методом ЕСІ мас-спектрометрії (рис.4.20).

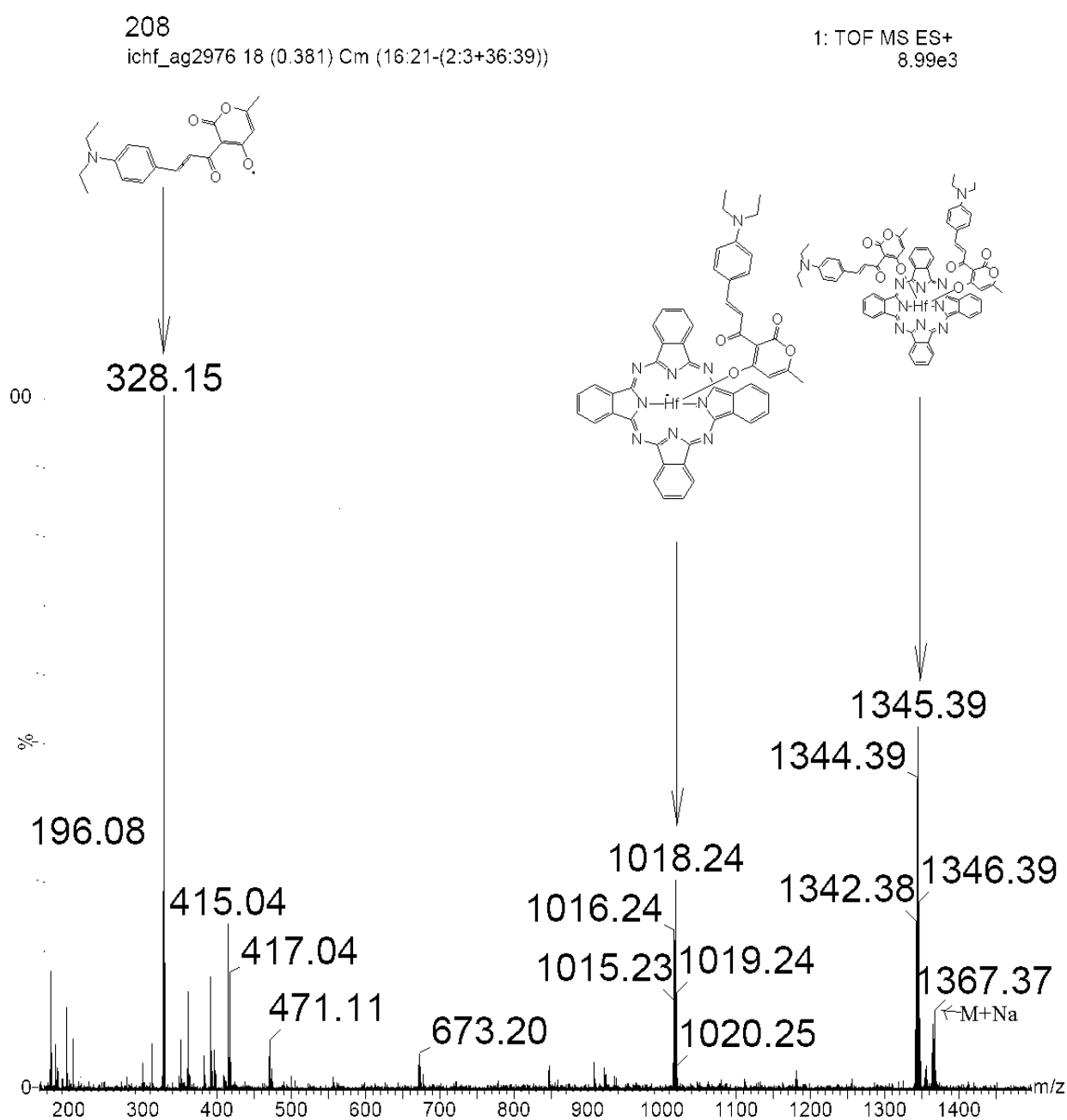
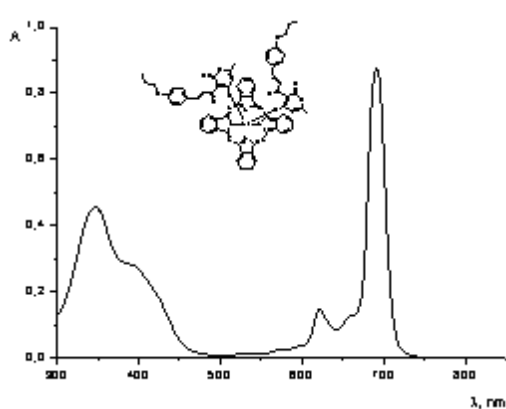


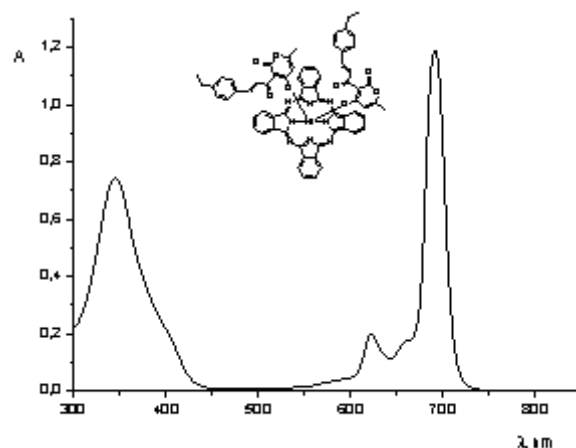
Рисунок 4.20 - ЕСІ мас-спектр комплексу $PcHf(L20)_2$

У мас спектрах комплексів $PcHf(L20)_2$ (Рис. 4.20) присутні піки молекулярних іонів, а також піки фрагментів – комплексу з одним координуваним лігандом та ліганду.

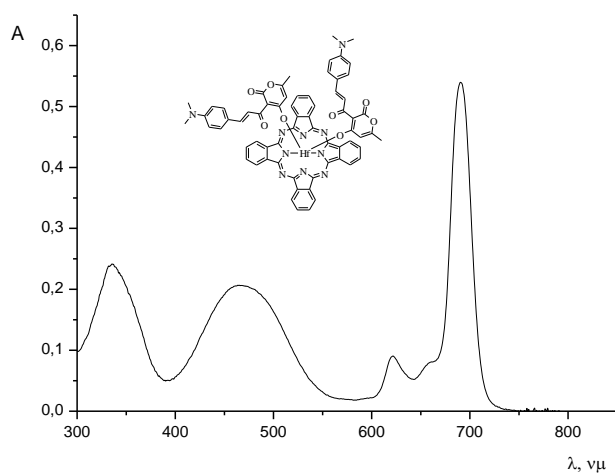
Смуги поглинання характерні для фталоціанінових сполук присутні в електронних спектрах поглинання фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з похідними дегідрацетової кислоти (рис. 4.21) в області 350 і 690 нм.



а)



б)



в)

Рисунок 4.21 – Електронні спектри поглинання фталоціанінових комплексів цирконію з похідними дегідрацетової кислоти в толуолі: а) L6; б) L17; в) L7

Положення смуги Core комплексів з халконами характерне для фталоціанінових систем, але у випадку PcZr(L1)_2 смуга Core значно розширюється внаслідок суперпозиції максимумів поглинання смуги Core фталоціанінової системи та смуги поглинання L1. У спектрах комплексів PcZr(L2)_2 - PcZr(L4)_2 смуга Core має плече в червоній області спектра (Таблиця 4.7). Застосування методу розкладання спектральних смуг на гауссові компоненти дозволило розрізнити максимуми поглинання лігандів у комплексах. Положення максимумів поглинання координованих лігандів у комплексах (крім PcZr(L1)_2) батохромно зміщені на 20 - 40 нм у порівнянні зі смугами поглинання вільного ліганду.

Таблиця 4.7 - Дані ЕСП для похідних дегідрацетової кислоти L1-L5 ($C=1 \cdot 10^{-4}$ М) і комплексів PcZr(L1-L5)_2 ($C=5 \cdot 10^{-5}$ М) в ДМСО (λ_{max} , нм, (lg ϵ)).

	L	PcZrL ₂		
		смуга вільного ліганду	смуга Core	смуга коорд. ліганду
L1	350 (4.24)	340 (4.56)		690 (4.75)
L2	379 (4.29)	346 (4.53)	417 (4.21)	690 (4.75)
L4	366 (4.23)	345 (4.54)	410 (3.60)	690 (4.74)
L5	395 (4.25)	348 (4.54)	413 (4.05)	689 (4.75)

З серії отриманих фталоціанінових комплексів цирконію з халконами найбільш цікаві оптичні властивості (додаткова широка смуга поглинання в видимій області спектру з максимумом при 470 нм) мають комплекси PcM(L6)_2 та PcM(L20)_2 .

4.2.3 Змішанолігандні фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію з деканоатним та акіламіно- β -кетоснолятним-лігандами

Раніше нами встановлено, що взаємодія дихлоридних чи біс(алканоатних) комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію з β -дикарбонільними сполуками, навіть такими просторово ускладненими як дипивалоїлметан, завжди приводить до утворення біс-заміщених продуктів (Рис. 4.22, а) [130-132, 139, 157]. Проте, у випадку взаємодії фталоціанінів цирконію та гафнію деканоатів навіть з надлишками алкіламіно- β -кетосенілів спостерігається інша картина. За даними ЯМР спектроскопії та хромато-мас спектрометрії комплексів $PcZr(C_9H_{19}COO)L33$ та $PcHf(C_9H_{19}COO)L33$ у результаті реакції на алкіламіно- β -кетосенільний ліганд заміщується тільки один деканоатний фрагмент (Рис. 4.22, б) [158-160].

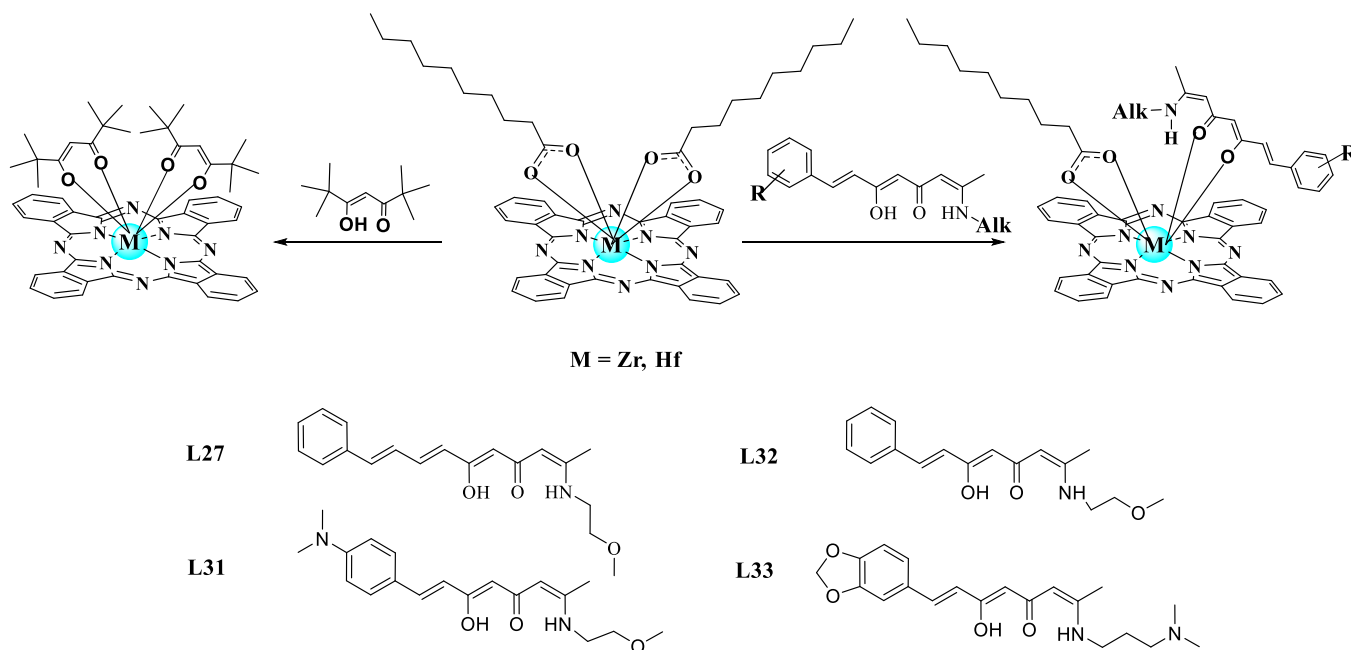


Рисунок 4.22 – Схема синтезу дипивалоїлметанатних (а) та деканоато-алкіламіно- β -кетосенілатних (б) комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію ($PcM(C_9H_{19}COO)L$ L32, L33, L31, L27)

У ПМР спектрах одержаних сполук (Рис. 4.23) спостерігаються сигнали фталоціанінового макроциклу в області 9.5-8.1 м.ч. Основні сигнали алкіламіно- β -кетосенільного ліганду знаходяться в області 7.2-5.5 м.ч. Сигнали

деcanoатного ланцюга спостерігаються при 2.6-0.2 м.ч. Аналіз інтегральних інтенсивностей свідчить про утворення саме змішанолігандних декааноато-алкіламіно- β -кетоенолатних комплексів фталоціанінів цирконію та гафнію [158-160].

Спектри поглинання отриманих комплексів цирконію та гафнію в полярному ацетонітрилі є дуже близькими. У спектрах флуоресценції спостерігається подібна картина. В спектрах поглинання обох сполук спостерігаються смуги, що відповідають поглинанню фталоціанінового фрагмента (смуга Соре з максимумом на 340 нм та Q-смуга з максимумом на 680 нм), а також смуга, пов'язана з поглинанням кетоенольного ліганда (близько 440 нм) (Рис. 4.24).

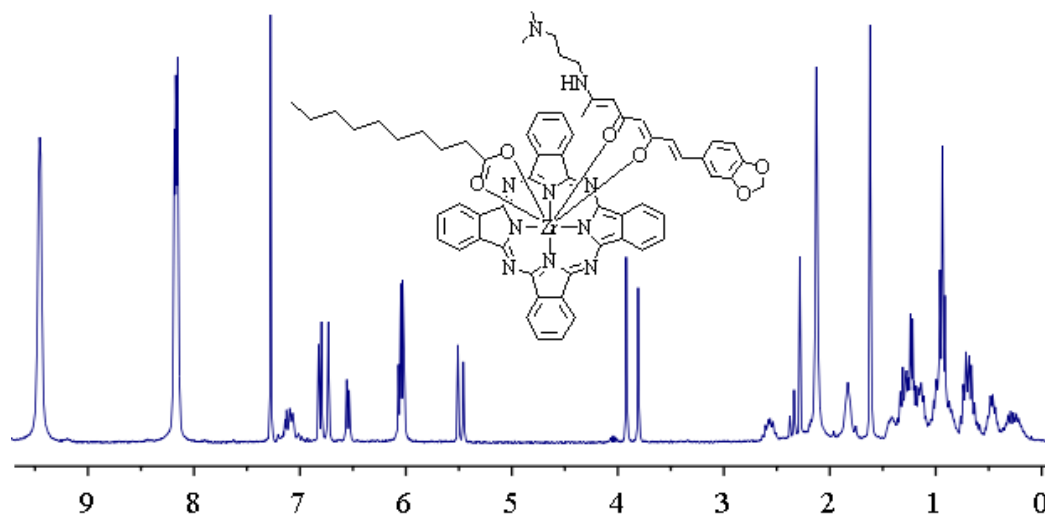


Рисунок 4.23 – ПМР спектр змішанолігандного декааноато-алкіламіно- β -кетоенолатного комплексу фталоціаніну цирконію

Спектри флуоресценції цих сполук характеризуються максимумом на 685 та 688 нм для Zr- та Hf-вмісних сполук, відповідно, який відповідає випромінюванню фталоціанінового макроциклу, в той час як випромінювання кетоенольного ліганду не спостерігається. Спектри поглинання та флуоресценції досліджених сполук в толуолі містять смуги, зсунуті до 10 нм в довгохвильовий бік відносно відповідних смуг в ацетонітрилі [158-160].

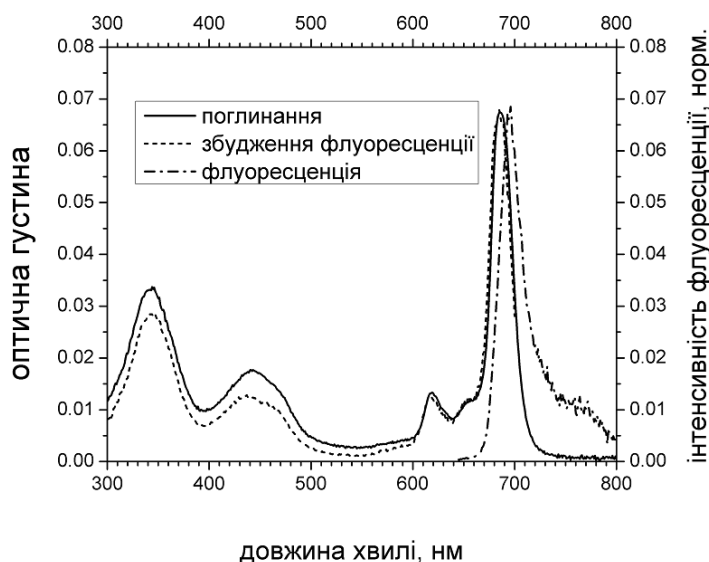


Рисунок 4.24 – Спектри поглинання, флуоресценції та збудження флуоресценції змішанолігандного деканоато-алкіламіно- β -кетоенолатного комплексу фталоціаніну цирконію в толуолі (спектри флуоресценції та збудження флуоресценції нормовані до спектра поглинання).

Разом з тим, розчинник суттєво впливає на спектри збудження флуоресценції. Так, спектри збудження і спектри поглинання обох сполук в толуолі, містять смугу кетоенольного ліганда (Рис. 4), проте в спектрах збудження в ацетонітрилі ця смуга відсутня [158-162]. Це означає, що для обох сполук в толуолі має місце перенесення енергії збудження з кетоенольного ліганду на фталоціанін, тоді як в ацетонітрилі цей процес не відбувається. Ми вважаємо, що це пов'язано зі швидкою безвипромінювальною релаксацією збудження кетоенольного фрагменту в ацетонітрилі.

Висновки до розділу 4

Посилення ефекту важкого атома на флуоресцентні властивості спостерігається при переході від фталоціанінових комплексів Zr (IV) до Hf (IV). Ефект забезпечує збільшення швидкості внутрішньосистемних переходів і, як наслідок, згасання флуоресценції та скорочення часу життя флуоресценції. Вплив позаплощинних лігандів (молекула Dbm або атоми хлору) на фотофізичні параметри $PcML_2$ значно слабший, ніж ефект важкого атому.

На основі виявлених спектральних особливостей, літературних даних РСА для $PcZrDbm_2$, $PcHfDbm_2$ та $PcZr(8\text{-оксихінолінато})_2$, розрахунків геометрії основного стану вищезазначених сполук показано, що розщеплення смуг електронного поглинання спричинене спотворенням фталоціанінового макроциклу при координації лігандів поза його площиною до центрального іону металу. Непланарна куполоподібна конформація макроциклу призводить до втрати 4-кратної симетрії молекули фталоціаніну.

ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано наукову та практичну задачу синтезу нових β -кетоенольних хромофорних лігандів та фталоціанінових комплексів цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами на їх основі.

1. Розроблено умови проведення конденсації Кневенагеля між дегідрацетовою кислотою та альдегідами. Отримано 20 халконів, здатних до комплексоутворення за рахунок β -кетоенольного фрагменту. Шляхом розкриття піранового циклу цих сполук у реакції з первинними амінами синтезовано 19 нових N-алкіламіно- β -кетоенолів. Показано, що ця реакція є чутливою до природи замісників при аміногрупі: у випадку ізоамінів кінцеві продукти отримано з низькими виходами, а при використанні *трет*-бутиламіну реакція припиняється на стадії утворення солі з дегідрацетовою кислотою. Всі отримані сполуки поглинають світло в області 350-450 нм.

2. Одержано модельні змішанолігандні комплекси фталоціанінів цирконію(IV) та гафнію(IV) з 8-оксихіноліном, 3,4-дигідроксибензальдегідом та дегідрацетовою кислотою, встановлено їх склад та будову, досліджено спектральні властивості. Для отриманих комплексів з 8-оксихінолінатними та дегідрацетовими лігандами встановлено існування цис-цис та цис-транс ізомерів позаплощинно координованих лігандів один відносно одного.

3. Шляхом реакції лігандного обміну одержано 21 фталоціаніновий комплекс цирконію(IV) та гафнію(IV) з позаплощинно координованими лігандами з хромофорними функціями: куркуміном, конденсованими похідними дегідрацетової кислоти, N-алкіламіно- β -кетоенолами. Встановлено, що комплекси з похідними дегідрацетової кислоти та куркуміном мають склад $PcML_2$. Вперше було отримано фталоціанінові комплекси Zr(IV) та Hf(IV) з карбоксилатним та N-алкіламіно- β -кетоенолатним позаплощинними лігандами.

4. Показано, що введення до складу молекул комплексів додаткових лігандів, що містять хромофорні групи, призводить до появи додаткової смуги поглинання в області 350-480 нм в ЕСП відповідних сполук. Встановлено, що положення цієї смуги залежить від хімічної природи хромофорної функції: 427-469 нм для комплексів з куркуміном, 410-470 для комплексів з похідними дегідрацетової кислоти, 420-480 нм для змішанолігандних карбоксилато-N-алкіламіно- β -кетоенолатних комплексів. ЕСП цирконієвих та гафнієвих комплексів з однаковими лігандами подібні.

5. Встановлено, що N-алкіламіно- β -кетоеноли виявляють високу флуоресцентну чутливість до фібрилярних агрегатів білків (інсуліну, лізоциму). N-алкіламіно- β -кетоеноли підвищують інтенсивність флуоресценції у присутності фібрилярних агрегатів у декілька разів. Максимальне збільшення інтенсивності флуоресценції встановлено для речовини, що містить гідроксиетиламіно структурний фрагмент (60 разів). Цей клас сполук вперше було запропоновано до використання як специфічні сенсори для виявлення фібрилярних агрегатів та моніторингу процесів фібрилоутворень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Braun, A.; Tcherniac, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 2709 – 2713.
2. Венкатараман К. *Химия синтетических красителей*; Ленгосхимиздат: Ленинград 1957.
3. Linstead, R.P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters. *J. Chem. Soc.* **1934**, 9, 1016 – 1028.
4. Robertson, J.M. An X-Ray study of the structure of the Phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper and platinum compounds. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1935**, 1, 615 – 621.
5. Bradbrook, E.F.; Linstead, R.P. The preparation of the ten dicyanonaphthalenes and the related naphthalenedicarboxylic acids. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1936**, 1739 – 1744.
6. Linstead, R.P.; Rowe, G.A. Phthalocyanines and related compounds. Part XVII. Intermediates for the preparation of tetrabenzporphins: Acids derived from phthalimidine. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1940**, 1070 – 1076.
7. Barrett, P.A.; Linstead, R.P.; Leavitt, J.J.; Rowe, G.A. Phthalocyanines and related compounds. Part XVII. Intermediates for the preparation of tetrabenzporphins: The thorpe reaction with phthalonitrile. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1940**, 1076 – 1079.
8. Coe, D.G.; Gale, M.M.; Linstead, R.P.; Timmons, C.J. The cis- and trans- $\alpha\beta$ -dicyanostilbenes. Part I. The geometrical configuration and cyclisation of the trans-isomer, the previously alleged diphenylmaleidinitrile. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1957**, 123 – 130.
9. Dent, C.E.; Linstead, R.P. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1934**, 1027 – 1031.

10. Byrne, G.T.; Linstead, R.P.; Lowe, A.R. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1934**, 1017 – 1022.

11. Barrett, P.A.; Dent, C.E.; Linstead, R.P. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1936**, 1719 – 1736.

12. Barrett, P.A.; Frye, D.A.; Linstead, R.P. Phthalocyanines and associated compounds. Part XIV. Further investigations of metallic derivatives. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1938**, 1157 – 1163.

13. Bradbrook, E.F.; Linstead, R.P. Phthalocyanines. Part VIII. 1 : 2-Naphthalocyanines. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1936**, 1744 – 1748.

14. Barrett, P.A.; Bradbrook, E.F.; Dent, C.E.; Linstead, R.P. Phthalocyanines and related compounds. Part XVI. The halogenation of phthalocyanines. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1939**, 1820 – 1828.

15. Bilton, J.A.; Linstead, R.P. Phthalocyanines. Part X. Experiments in the pyrrole, isooxazole, pyridazine, furan, and triazole series. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1937**, 922 – 929.

16. Cook, A.H.; Linstead, R.P. Phthalocyanines. Part XI. The preparation of octaphenylporphyrines from diphenylmaleinitrile. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1937**, 929 – 932.

17. Linstead, R.P.; Noble, E.G. Phthalocyanines. Part XII. Experiments on the preparation of tetrabenzporphyrins. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1937**, 933 – 936.

18. Linstead, R.P.; Noble, E.G.; Wright, J.M. Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, pyrazine, and a note on the nomenclature. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1937**, 911 – 921.

19. Barrett, P.A.; Linstead, R.P.; Tuey, G.A.P.; Robertson, J.M. Phthalocyanines and related compounds. Part XV. Tetrabenztriazaporphin: Its

preparation from phthalonitrile and a proof of its structure. With a note on a preliminary X-ray investigation. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1939**, 1809 – 1820.

20. Barrett, P.A.; Linstead, R.P.; Rundall, F.G.; Tuey, G.A.P. Phthalocyanines and related compounds. Part XIX. Tetrabenzporphin, tetrabenzmonazaporphin and their metallic derivatives. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1940**, 1079 – 1092.

21. Clark, P.F.; Elvidge, J.A.; Linstead, R.P. Conjugated macrocycles. Part XXV. Cross-conjugated macrocycles with inner great rings of 16, 20, and 24 atoms. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1954**, 2490 – 2497.

22. Elvidge, J.A.; Golden, J.H.; Linstead, R.P. Conjugated macrocycles. Part XXIX. Tribenzotetrazaporphin metal derivatives and dibromotribenzotetrazaporphin. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1957**, 2466 – 2472.

23. Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. *The Porphyrin Handbook*; Amsterdam: Elsevier, 2003.

24. Березин, Б.Д. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов*; Наука: Москва, 1978.

25. Loutfy, R.O.; Cheng, Y.C. Investigation of energy levels due to transition metal impurities in metal free phthalocyanine. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2902 – 2910.

26. Silver, J.; Frampton, C.S.; Fern, G.R.; Davies, D.A.; Miller, J.R.; Sosa-Sanchez, J.L. Novel Seven Coordination Geometry of Sn(IV): Crystal Structures of Phthalocyaninato Bis(undecylcarboxylato)Sn(IV), Its Si(IV) Analogue, and Phthalocyaninato Bis(chloro)silicon(IV). The Electrochemistry of the Si(IV) Analogue and Related Compounds. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5434 – 5439.

27. Beltrán, H.I.; Esquivel, R.; Sosa-Sánchez, A.; Sosa-Sánchez, J.L.; Höpfl, H.; Barba, V.; Zamudio-Rivera, L.S. Microwave Assisted Stereoselective

Synthesis of Cis-Substituted Tin(IV)Phthalocyanine Dicarboxylates. Application as Corrosion Inhibitors. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3555 – 3557.

28. Черній, В.Я. *Синтез, будова, властивості та перспективи застосування фталоціанінових комплексів титану, цирконію та гафнію з позаплощинними лігандами*. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України: Київ, 2012.

29. Taube, R. Über Titanphthalocyanine. *Z. Chem.* **1963**, 3, 194 – 194.

30. Плющев, Л.П.; Шкловер, И.А.; Роздин, В.Е. Синтез фталоцианинов циркония и гафния. *Журн. Неорг. Химии.* **1964**, 9, 125 – 127.

31. Томачинська, Л.А., Черній, В.Я., Волков, С.В. *Спосіб синтезу металофталоціанінів з ортодинітрилів та кислот Льюїсу*. Пат. 38908 А, 7 С07D487/22, С07F19/00. Публ. 15.05.2001, Бюл. № 4.

32. Томачинская, Л.А.; Черний, В.Я.; Волков, С.В. Синтез фталоцианиновых дихлоридных комплексов титана, циркония и гафния. *Журн. Неорг. Химии.* **2002**, 47, 254 – 257.

33. Черній В.Я. Особливості синтезу і ПМР-спектроскопії фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію. *Ukrainica Bioorganica Acta.* **2010**, 8, 41 – 46.

34. Goedken, V. L.; Dessy, G.; Ercolani, C.; Fares, V. Synthesis, reactivity, and x-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium(IV). *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 991 – 995.

35. Третьякова, И.Н.; Черний, В.Я.; Волков С.В. Синтез разнолигандных комплексов фталоцианинов циркония(IV) и гафния(IV) с внеплоскостнокоординированными N1-(4-метоксифенил)-2-(1-ацетил-2-оксопропил-сульфанил)ацетамидными лигандами. *Материалы V конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и*

родственных соединений; Звенигород, Россия, Сентябрь 16-22, 2002; сс 83–84.

36. Третьякова, И.Н.; Томачинская, Л.А.; Черний, В.Я.; Волков С.В. Бис-(метил 4-ацетил-5-оксогексаноато) гафний(IV) фталоцианин: синтез и изучение реакционной способности сложноэфирной группы внеплоскостного лиганда. *Ukrainian-Polish-Moldavian Symposium on supramolecular chemistry*. Kyiv, Ukraine, November 24-27, 2003; pp 190–191.

37. Шека, И.А.; Карлышева, К.Ф. *Химия гафния*; Наукова думка: Киев, 1973.

38. Томачинська, Л.А. *Синтез та спектроскопія хелато-фталоціанінових комплексів титану(IV), цирконію(IV) та гафнію(IV)*. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: Київ, 2002.

39. Tomachynski, L.A.; Chernii, V.Ya.; Volkov, S.V. Synthesis and spectral characterization of bis(β -diketonato)zirconium (IV) and – hafnium (IV) phthalocyaninates. *J. Porphirins Phthalocyanines*. **2002**, 6, 114 – 121.

40. Guillard, R.; Dormond, A.; Belkalem, M.; Anderson, J. E.; Liu, Y. H.; Kadish, K. M. First example of 1:1 actinide-phthalocyanine complexes: synthesis, electrochemical, and spectral characterization of bis(diketonato)thorium(IV) and -uranium(IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1410 – 1414.

41. Buchler, J.W.; Folz, M.; Habets, H. Achtfach koordinierte Zirkonium(IV)- und Hafnium(IV)-Porphine mit axialen 1,3-Diketonat-Liganden. *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1477 – 1485.

42. Nevin, W.A.; Liu, W.; Lever, A.B.P. Dimerisation of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 855 – 858.

43. Gerasymchuk, Y.S.; Chernii, V.Y.; Tomachynskii, L.A.; Kowalska, M.; Legendziewicz, J.; Radzki, S. Correlation between computer models of structure of 5-sulfosalicylato Zr(IV) phthalocyanine with results obtained by NMR, ESI-MS and UV–Vis spectra. *Optical Materials*. **2010**, 32, 1193 – 1201.

44. Tomachynski, L. A.; Chernii, V. Y.; Gorbenko, H. N.; Filonenko, V. V.; Volkov, S. V. Synthesis, Spectral Properties, and Antitumor Activity of a New Axially Substituted Phthalocyanine Complex of Zirconium (IV) with Citric Acid. *Chemistry & Biodiversity*. **2004**, 1, 862 – 867.

45. Tomachynski, L.A.; Chernii, V.Y.; Kolotilova, Yu.Yu.; Chernega, A.N.; Howard, Ju.A.K.; Volkov, S.V. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis(β -ketoesterato)zirconium (iv) and -hafnium (iv) phthalocyaninates. *Inorg. Chim. Acta*. **2007**, 360, 1493 – 1501.

46. Tomachynski, L.A.; Tretyakova, I.N.; Chernii, V.Y.; Volkov, S.V.; Kowalska, M.; Legendziewicz, J.; Gerasymchuk, Y.S.; Radzki St. Synthesis and spectral properties of Zr(IV) and Hf(IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligand. *Chim. Acta*. **2008**, 361, 2569 – 2581.

47. Chernii, V. Y.; Bon, V. V.; Tretyakova, I. N.; Severinovskaya, O. V.; Volkov, S. V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes and Pigments*. **2012**, 94, 187 – 194.

48. Tretyakova, I. N.; Chernii, V. Y.; Tomachynski, L. A.; Volkov, S. V. (Synthesis and luminescent properties of new zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands. *Dyes and Pigments*. **2007**, 75, 67 – 72.

49. Третьякова, И.Н.; Черний, В.Я.; Томачинская, Л.А.; Волков, С.В. Физико-химические свойства новых смешанно-лигандных комплексов

бис(4-бензоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-онато)фталоцианинатов циркония и гафния. *Теорет. Эксперим. Хим.* **2006**, 42, 162 – 167.

50. Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P. *Phthalocyanines: properties and applications*; VCH: New-York, 1989.

51. Шапошников, Г.П.; Кулинич, В.П.; Майзлиш, В.Е. Электрофизические, фотоэлектрические и оптические свойства модифицированного фталоцианина. *Успехи химии порфиринов*; НИИ химии СПбГУ: Санкт-Петербург, 1999.

52. Давиденко, Н.А.; Ищенко, А.А.; Кувшинский, Н.Г. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей*; Наукова думка: Киев, 2005.

53. Kasuga, K.; Fujita, A.; Miyazako, T.; Handa, M.; Sugimori T. Photocatalytic decomposition of trichlorophenol by zinc (II) phthalocyanine derivatives in aerated organic solvents. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 634 – 636.

54. Wrobel D. Organic photovoltaic solar cells: spectroscopic and photoelectric properties of photoactive dyes. *C.R. Chimie.* **2003**, 6, 417 – 429.

55. Al, H.; van Lier, J.E. Metal complexes as photo- and radiosensitizers. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2379 – 2450.

56. Лакович, Дж. *Основы флуоресцентной спектроскопии*; Мир: Москва, 1986.

57. Liu, M.O.; Tai, C.; Sain, M.; Hu, A.T.; Chou, F. Photodynamic applications of phthalocyanines. *J. Photochem. Photobiol.* **2004**, 165, 131 – 136.

58. Tokumaru, K. Photochemical and photophysical behaviour of porphyrins and phthalocyanines irradiated with violet or ultraviolet light. *J. Porph. Phthalocyan.* **2001**, 5, 77 – 86.

59. Tabata, K.; Fukushima, K.; Oda, K.; Okura, I. Selective aggregation of zinc phthalocyanines in the skin. *J. Porph. Phthalocyan.* **2000**, 4, 278 – 284.

60. Kobayashi, N.; Ogata, H.; Nonaka, N.; Luk'yanets, E.A. Effect of peripheral substitution on the electronic absorption and fluorescence spectra of metal-free and zinc phthalocyanines. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5123 – 5134.
61. Shen, T.; Yuan, Z.; Xu, H. Fluorescent properties of phthalocyanines. *Dyes and Pigments.* **1989**, *11*, 77 – 80.
62. Bhat, A. N.; Jain, B. D. Analytical applications of 3-acetyl-4-hydroxycoumarin-II. Spectrophotometric determination of iron(II). *Talanta.* **1960**, *5*, 271 – 275.
63. Bhat, A.N.; Jain, B.D. Separation and determination of uranium and thorium with 3-acetyl-4-hydroxy-coumarin. *Talanta.* **1960**, *4*, 13 – 16.
64. Bhat, A.N.; Jain, B.D. Gravimetric determination of cerium(IV) and its separation from rare earths using 3-acetyl-4-hydroxycoumarin. *J. Less Common. Metals.* **1961**, *3*, 259 – 261.
65. Bhat, A.N.; Jain, B.D. Spectrophotometric studies of uranium (VI)-3-acetyl-4-hydroxycoumarin complex in ethanol. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *23*, 136–139.
66. Bhat, A.N.; Jain, B.D. 3-Acetyl-4-hydroxycoumarin as a reagent for the gravimetric determination of zirconium and titanium. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1961**, *53A*, 147 – 150.
67. Hsieh, W.Y.; Zaleski, C. M.; Pecoraro, V.L.; Liu, S. Mn(II) Complexes of Monoanionic Bidentate Chelators: The x-ray Crystal Structures of $\text{Mn}(\text{DHA})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (DHA=Dehydroacetic Acid) and $[\text{Mn}(\text{ema})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Hema= 2-Ethyl-3-Hydroxy-4-Pyrone). *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 228 – 236.
68. Chalaca, M.Z.; Figueroa-Villar, J.D.; Ellena, J.A.; Castellano, E.E. Synthesis and structure of cadmium and zinc complexes of dehydroacetic acid. *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, *328*, 45 – 5.
69. Zouchoune, F.; Zendaoui, S.-M.; Bouchakri, N.; Djedouani, A.;

Zouchoune, B. Electronic structure and vibrational frequencies in dehydroacetic acid (DHA) transition-metal complexes: A DFT study. *J. Molec. Struct. THEOCHEM.* **2010**, 945, 78 – 84.

70. Satish, G. Dehydroacetic Acid–Metal Complexes. Dehydroacetic Acid and its Derivatives Useful Synthons in Organic Synthesis. *Elsevier*, **2017**, 4, 61–79.

71. Strohalm, M.; Kavan, D.; Novák, P.; Volný, M.; Havlíček, V. mMass3: A Cross-Platform Software Environment for Precise Analysis of Mass Spectrometric Data. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 4648 – 4651.

7

2 73. Walker, G.N. Reduction of Enols. New Synthesis of Certain Methoxybenzuberenes via Hydrogenation of Dehydroacetic Acids. *J.A.C.S.* **1956**, 78, 3201 – 3205.

J 74. Rehse, K.; Rüter, D. Einfluß der S-Oxidation auf anticoagulante Wirkungen bei 4-Hydroxycumarinen, 4-Hydroxy-2-pyronen und 1,3-Indandionen. *Archiv der Pharmazie.* **1984**, 317, 262 – 267.

a 75. Yi, Y. Y.; He, J. J.; Su, J. Q.; Kong, S. Z.; Su, J. Y.; Li, Y. C.; Huang, B. H.; Li, C. W.; Lai, X. P.; Su, Z. R. Synthesis and antimicrobial evaluation of pogostone and its analogues. *Fitoterapia.* **2013**, 84, 135 – 139.

t 76. Ait-Baziz, N.; Rachedi, Y.; Chemat, F.; Hamdi, M. Solvent Free Microwave-Assisted Knoevenagel Condensation of Dehydroacetic Acid with Benzaldehyde Derivatives. *Asian Journal of Chemistry.* **2008**, 20, 2610 – 2622.

A 77. Rachedi, Y.; Hamdi, M.; Spéziiale, V. Synthesis of 4-Hydroxy 6-Methyl 3- β -Arylpropionyl 2-Pyrones by Selective Catalytic Hydrogenation of 3-Cinnamoyl 4-Hydroxy 6-Methyl 2-Pyrones. *Synthetic Commun.* **1989**, 19, 3437 – 3442.

A 78. Sundar, P.S.; Gunasheela, D. Synthesis, characterization and determination of antimicrobial activity of novel chalcones of 3-acetyl 4-

-

G

hydroxy-6-methyl-2-hydropyran-2-one. *Europ. J. Pharm. Med. Research.* **2016**, 3, 381 – 384.

79. Patange, V.; Arbad, B. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)-acryloyl]-6-methyl-pyran-2-one. *J. Serb. Chem. Soc.* **2011**, 76, 1237 – 1246.

80. Kashar, T. I.; El-Sehli, A. H. J. Synthesis, characterization, antimicrobial and anticancer activity of Zn(II), Pd(II) and Ru(III) complexes of dehydroacetic acid hydrazone. *Chem. Pharm. Research.* **2013**, 5, 474 – 483.

81. Nechak, R.; Bouzroua, S. A.; Benmalek, Y.; Salhi, L.; Martini, S. P.; Morizur, V.; Dunach, E.; Kolli, B. N. Synthesis and Antimicrobial Activity Evaluation of Novel 4-Thiazolidinones Containing a Pyrone Moiety. *Synthetic Commun.* **2015**, 45, 262 – 272.

82. Swamy, P. G.; Sri, B. R.; Giles, D.; Shashidhar, B.; Das, A. K.; Agasimundin, Y. Synthesis, anticancer, and molecular docking studies of pyranone derivatives. *Med. Chem. Research.* **2013**, 22, 4909 – 4919.

83. Ahmad, F.; Alkahtani, M.D.F.; Taj M.B.; Alnajeebi, A.M.; Alzahrani, S. O.; Babteen, N.A.; Alelwani, W.; Bannunah, A.M.; Noor, S.; Ayub, R.; Tirmizi, S. A.; Alshater, H. Synthesis of New Naphthyl Aceto Hydrazone-Based Metal Complexes: Micellar Interactions, DNA Binding, Antimicrobial, and Cancer Inhibition Studies. *Molecules.* **2021**, 26, 1044.

84. Tambov, K. V.; Voevodina, I. V.; Manaev, A. V.; Ivanenkov, Y. A.; Neamati, N.; Traven, V. F. Structures and biological activity of cinnamoyl derivatives of coumarins and dehydroacetic acid and their boron difluoride complexes. *Russ. Chem. Bul.* **2012**, 61, 78 – 90.

85. S. Thaisrivongs; D. L. Romero; R. A. Tommasi; M. N. Janakiraman; J. W. Strohbach; S. R. Turner; C. Biles; R. R. Morge; P. D. Johnson; P. A. Aristoff; P. K. Tomich; J. C. Lynn; M. M. Horng; K. T. Chong; R. R. Hinshaw; W. J. Howe; B. C. Finzel; Watenpaugh, K. D. Structure-Based Design of HIV

Protease Inhibitors: 5,6-Dihydro-4-hydroxy-2-pyrones as Effective, Nonpeptidic Inhibitors. *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 4630 – 4642.

86. Defant, A.; Mancini, I.; Tomazzolli, R.; Balzarini, J. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Novel 2H-Pyran-2-one Derivatives as Potential HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitors. *Archiv Der Pharmazie.* **2014**, 348, 23 – 33.

87. Hanuza, J.; Ptak, M.; Lisiecki, R.; Janczak, J.; Kwocz, A.; Kucharska, E.; Roszak, S.; Ryba-Romanowski, W.; Mączka, M.; Hermanowicz, K.; Macalik, L. Spectral and energetic transformation of femtosecond light impulses in the Eu^{3+} complex with dehydroacetic acid. *J. Lumines.* **2018**, 198, 471 – 481.

88. Wu, B.; Wang, Y.; Chen, S.; Wang, M.; Ma, M.; Shi, Y.; Wang, X. Stability, mechanism and unique “zinc burning” inhibition synergistic effect of zinc dehydroacetate as thermal stabilizer for poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability.* **2018**, 152, 228 – 234.

89. Malik, B.A.; Mir, J.M. Synthesis, characterization and DFT aspects of some oxovanadium(IV) and manganese(II) complexes involving dehydroacetic acid and β -diketones. *J.Coord. Chem.* **2018**, 71, 104 – 119.

90. Vashisht, D.; Sharma, S.; Kumar, R.; Saini, V.; Saini, V.; Ibhaddon, A.; Sahoo, S.C.; Sharma, S.; Mehta, S.K.; Kataria, R. Dehydroacetic acid derived Schiff base as selective and sensitive colorimetric chemosensor for the detection of Cu(II) ions in aqueous medium. *Microchemical Journal.* **2020**, 155, 1 – 10.

91. Chen, K.-H.; Lin, T.-H.; Hsu, T.-E.; Li, Y.-J.; Chen, G.-H.; Leu, W.-J.; Guh, J.-H.; Lin, C.-H.; Huang, J.-H. Ruthenium (II) complexes containing dehydroacetic acid and its imine derivative ligands. Synthesis, characterization and cancer cell growth anti-proliferation activity (GI50) study. *J. Organometall. Chem.* **2018**, 871, 150 – 158.

92. Kendur, U.; Chimmalagi, G.H.; Patil, S.M.; Gudasi, K.B.; Frampton, C.S. Synthesis, structural characterization and biological evaluation

of mononuclear transition metal complexes of zwitterionic dehydroacetic acid N-arylohydrazone ligand. *Appl. Organometall. Chem.* **2018**, 32, 1 – 21.

93. Emam, S.M.; El-Tabl, A.S.; Ahmed, H.M.; Emad, E.A. Synthesis, structural characterization, electrochemical and biological studies on divalent metal chelates of a new ligand derived from pharmaceutical preservative, dehydroacetic acid, with 1,4-diaminobenzene. *Arabian J. Chem.* **2017**, 10, S3816 – S3825.

94. Devi, J.; Devi, S.; Kumar, A. Synthesis, spectral, and in vitro antimicrobial studies of organosilicon(IV) complexes with Schiff bases derived from dehydroacetic acid. *Monatshefte fur Chemie.* **2016**, 147, 2195 – 2207.

95. Benferrah, N.; Hammadi, M.; Philouze, C.; Berthiol, F.; Thomas, F. Copper(II) complex of a Schiff base of dehydroacetic acid: Characterization and aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, 72, 17 – 22.

96. Mir, J.M.; Rajak, D.K.; Maurya, R.C. Oxovanadium(IV) complex of 8-hydroxy quinoline and 3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione: Experimental, theoretical and antibacterial evaluation. *Journal of King Saud University – Science.* **2019**, 31, 1034 – 1041.

97. Sarhan, A.M.; Elsayed, S.A.; Mashaly, M.M.; El-Hendawy, A.M. Oxovanadium(IV) and ruthenium(II) carbonyl complexes of ONS-donor ligands derived from dehydroacetic acid and dithiocarbamate: Synthesis, characterization, antioxidant activity, DNA binding and in vitro cytotoxicity. *Appl. Organometall. Chem.* **2019**, 33, 1 – 16.

98. Saini, S.; Pal, R.; Gupta, A.K.; Beniwal, V. Synthesis, characterization, DNA photocleavage and antibacterial study of a novel dehydroacetic acid based hydrazone Schiff's base transition metal complexes. *Res. J. Chem. Environ.* **2017**, 21, 49 – 57.

99. Гордон, А.; Форд, Р. *Спутник химика*; Мир: Москва, 1976.

100. Томачинская, Л.А.; Черний, В.Я.; Волков, С.В. Синтез фталоцианиновых дихлоридных комплексов титана, циркония и гафния. Журн. Неорг. Хим. **2002**, 47, 254 – 257.

101. Tretyakova, I.N.; Chernii, V.Y.; Tomachynski, L.A.; Volkov, S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out planed ligands. *Dyes Pigments*. **2007**, 75, 67 – 72.

102. Алексеев В.Н. *Количественный анализ*; Химия: Москва, 1972.

103. Strohalm, M.; Hassman, M.; Kořata, B.; Kodíček, M. mMass data miner: an open source alternative for mass spectrometric data analysis. *Rapid. Commun. Mass. Spec.* **2008**, 22, 905 – 908.

104. Strohalm, M.; Kavan, D.; Novák, P.; Volný, M.; Havlíček, V. mMass3: A Cross-Platform Software Environment for Precise Analysis of Mass Spectrometric Data. *Anal. Chem.* 2010, 82, 4648 – 4651.

105. Kovalska, V.B.; Volkova, K.D.; Manaev, A.V.; Losytskyu, M.Yu.; Okhrimenko, I.N.; Traven, V.F.; Yarmoluk, S.M. 2-Quinolone and coumarin polymethines for the detection of proteins using fluorescence (2010) *Dyes and Pigments*. **2010**, 84, 159 – 164.

106. *Методы получения химических реактивов и препаратов*; ИРЕА: Москва, 1966, вып. 14,

107. Черний В. Я.; Довбий Я.М.; Третьякова И.Н.; Волков С. В. Синтез и спектральные свойства смешанолигандных фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с производными дегидрацетовой кислоты. *Збірник тез доповідей XIX Української конференції з неорганічної хімії*, Одеса, Україна, 7-11 вересня, 2014; с 75.

108. Довбій Я.М.; Черній В. Я.; Третьякова І.М.; Волков С. В. Похідні дегідрацетової кислоти, як ліганди для синтезу нових координаційних сполук, що містять у своєму складі два хромофори. *Збірник тез доповідей*

VII Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання 2015", м. Харків, Україна. 20–22 квітня, 2015; сс 25 – 26.

109. Dovbii, Y.M.; Chernii, V.Y.; Tretyakova, I.M.; Gorski, A.V.; Starukhin, A.S.; Volkov, S.V. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine. *Укр. Хім. Журн.* **2015**, 81, 79 – 82.

110. Goto, S.; Iguchi, S.; Kono, A.; Utsunomiya, H. Kinetics of reaction of dehydroacetic acid I. Reaction with primary amines I. *J. Pharm.Sci.* **1967**, 56, 579 – 582.

111. Wang, C. S.; Easterly, J. P.; Skelly, N. E. Reaction of dehydroacetic acid with ammonia. *Tetrahedron.* **1971**, 27, 2581 – 2589.

112. Mohmed, J.; Palgeddu, R. R.; Boinala, A.; Narsimha, N.; Gunda, S. K.; Ch, S. D. Synthesis, characterization, equilibrium and biological studies of novel 33-(1-(benzo[d]thiazol-2-ylimino)ethyl)-6-methyl-2h-pyran-2,4(3h)-dione and its Cu (II), Ni(II) and Hg(II) metal complexes: an experimental and theoretical approach. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **2016**, 7, 1103 – 1115.

113. Benosmane, N.; Boutemur, B.; Hamdi, S.; Hamdi, M. A convenient synthesis of pyrandione derivatives using P-toluenesulfonic acid as catalyst under ultrasound irradiation. *J. Fundam. Appl. Sci.* **2018**, 8, 826 – 838.

114. Attar, K.; Camara, H.; Benchidmi, M.; Essassi, E. M.; Garrigues, B. Synthèse de nouveaux dérivés du 1-hydroxyindole et du pyrazole. *C. R. Chim.* **2002**, 5, 551 – 557.

115. Benkheiraa, F. Z.; Amari, M. Etude spectroscopique de l'équilibre enamino – iminolo de la réaction de l'acide dehydroacétique avec les amines primaires. *J. Maroc. Chim. Heterocycl.* **2016**, 15, 85 – 91.

116. Gelin, S.; Chantegrel, B.; Nadi, A. I. Synthesis of 4-(acylacetyl)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-ones from 3-acyl-2H-pyran-2,4(3H)-diones. Their

synthetic applications to functionalized 4-oxopyrano[2,3-c]pyrazole derivatives. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4078 – 4082.

117. Kovalska, V.; Chernii, S.; Losytskyu, M.; Tretyakova, I.; Dovbii, Y.; Gorski, A.; Yarmoluk, S. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils. *New J. Chem.* **2018**, 42, 13308 – 13318.

118. Chernii, S.V.; Kovalska, V.B.; Tretyakova, I.M.; Dovbii, Y.; Yarmoluk, S.M.; Volkov, S.V. Study of amino-substituted β -ketoenole dyes as fluorescent probes for amyloid fibril detection. *Збірник тез доповідей IV Міжнародної науково-практичної конференції "Сучасні проблеми біології, екології та хімії"*, Запоріжжя, Україна, 13–15 травня, 2015; сс 101 – 102.

119. Kovalska, V.; Chernii, S.; Losytskyu, M.; Dovbii, Y.; Tretyakova, I.; Czerwieniec, R.; Volkov, S. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates. *Dyes Pigms.* **2016**, 132, 274 – 281.

120. Chergui, D.; Hamdi, M.; Baboulène, M.; Spéziale, V.; Lattes, A. Réactivité des cinnamoyl-3 pyrones-2 vis à vis des amines primaires. *J. Heterocycl. Chem.* **1986**, 23, 1721 – 1724.

121. Aït-Baziz, N.; Rachedi, Y.; Hamdi, M.; Silva, A. M. S.; Balegroune, F.; Thierry, R.; Sellier N. 4-hydroxy-6-methyl-3-(5-phenyl-2E, 4E-pentadien-1-oyl)-2H-pyran -2-one: Synthesis and reactivity with amines *J. Heterocycl. Chem.* **2004**, 41, 587 – 591.

122. Forsen S.; Nilsson M. In *The Chemistry of Carbonyl Group*; John Wiley & Sons Ltd: London, 1970.

123. Черній, В.Я.; Довбій, Я.М.; Червінець, Р.; Третьякова І.М. Кристалічна будова і таутомерія у розчинах алкіламіно - β -кетосенолів. *Укр. Хім. Журн.* 2019, 85, 73 – 82.

124. Hawe, A.; Sutter, M.; Jiskoot, W. Extrinsic Fluorescent Dyes as Tools for Protein Characterization. *Pharm. Res.* **2008**, *25*, 1487 – 1499.

125. Turnell, W.; Finch, J. T. Binding of the dye congo red to the amyloid protein pig insulin reveals a novel homology amongst amyloid-forming peptide sequences. *Original Research Article J. Mol. Biol.* **1992**, *227*, 1205 – 1223.

126. Kovalska, V.; Losytskyu, M. Chernii, V.; Volkova, K.; Tretyakova, I.; Cherepanov, V.; Volkov, S. Studies of anti-fibrillogenic activity of phthalocyanines of zirconium containing out-of-plane ligands. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 330 – 334.

127. Довбій Я.М.; Черній В. Я.; Третьякова І.М.; Коробко С.В.; Ковальська В.Б.; Лосицький М.Ю.; Черній С.В.; Горський А.В. Синтез, будова та спектрально-люмінесцентні властивості похідних аміно- β -кетоенолів. Збірник тез доповідей Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», Житомир, Україна, 17 – 18 травня, 2017; сс 168 – 170.

128. Tomachynski, L.A.; Tretyakova, I.N.; Chernii, V.Ya.; Volkov, S.V.; Kowalska, M.; Legendziewicz, J.; Gerasymchuk, Y.S.; Radzki, St. Synthesis and spectral properties of Zr(IV) and Hf(IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 2569 – 2581.

129. Tretyakova, I.N.; Chernii, V.Y.; Tomachynski, L.A.; Volkov, S.V. Synthesis and luminescent properties of new zirconium(IV) and hafnium(IV) phthalocyanines with various carbonic acids as out-planed ligands. *Dyes Pigms.* **2007**, *75*, 67 – 72.

130. Tomachynski, L.A.; Chernii, V.Ya.; Kolotilova, Y.Yu.; Chernega, A.N.; Howard, J.A.K.; Volkov, S.V. Synthesis, structure, spectroscopic properties, and electrochemical behavior of mixed ligand bis(β -ketoesterato)zirconium (IV) and -hafnium (IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chim. Acta.* **2007**, *360*, 1493 – 1501.

131. Gerasymchuk, Y.S.; Volkov, S.V.; Chernii, V.Ya.; Tomachynski, L.A.; Radzki, St. Synthesis and spectral properties of axially substituted zirconium(IV) and hafnium(IV) water soluble phthalocyanines in solutions. *J. Alloys Compd.* **2004**, 380, 186 – 190.

132. Tomachynski, L.A.; Chernii, V.Ya.; Volkov, S.V. Synthesis and spectral characterization of bis(β -diketonato)zirconium(IV) and -hafnium(IV) phthalocyaninates. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* **2002**, 6, 114 – 121.

133. Starukhin, A.; Gorski, A.; Knyukshto, V.; Kijak, M.; Tretyakova I.; Dovbii, Y.; Chernii, V. Photophysical Features of Phthalocyanines Metallocomplexes with Out-of-Plane Ligands. *Universal J. Phys. Appl.* **2017**, 11, 109 – 114.

134. Severinovskaya, O.V.; Dovbii, Y.M.; Chernii, V.Y.; Tretyakova, I.M.; Gorski, A.V. MALDI and GALDI Mass Spectrometry Investigation of Fragmentation of Zirconium and Hafnium Phthalocyanines with Out-of-plane Ligands. *Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface"*, Kyiv, Ukraine, May 23–24, 2018; p 143.

135. Chernii, V.; Tretyakova, I.; Dovbii, Y.; Korobko, S.; Severynovska, O.; Czerwieniec, R. Synthesis and mass spectrometric fragmentation of the phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium with out-of-plane coordinated protocatechuic aldehyde. *Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface"*, Kyiv, Ukraine, May 17 – 18, 2016; p 54.

136. Черний, В.Я.; Третьякова, И.Н.; Довбий, Я.М.; Волков, С.В. Синтез фталоцианиновых комплексов d- и f-металлов. *Укр. Хім. Журн.* **2015**, 81, 34 – 38.

137. Черний, В.Я.; Третьякова, И.Н.; Довбий, Я.М.; Севериновская, О.В.; Волков, С.В. Синтез и свойства фталоцианиновых

комплексів цирконія і гафнія з дегідрасцевою кислотою. *Укр. Хім. Журн.* **2015**, 81, 3 – 7.

138. Томачинська, Л.А.; Черній, В. Я.; Довбій, Я.М.; Третьякова, І.М.; Волков, С.В. Синтез і спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з дегідрасцевою кислотою та її похідними. *Збірник тез доповідей 6 Українсько-польської науково-практичної конференції "Електроніка та інформаційні технології"(ЕЛІТ-2014)*, Чинадієво, Україна, Серпень 28 – 31,2014; сс 193 – 195.

139. Chernii, V.Y.; Bon, V.V.; Tretyakova, I.N.; Severinovskaya, O.V.; Volkov, S.V. Novel zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with dibenzoylmethane as out-of-plane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigms.* **2012**, 94, 187 – 194.

140. Birks, J.B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley: London, 1970.

141. Rodriguez-Serrano, A.; Rai-Constapel, V.; Daza, M.C.; Doerr, M.; Marian, C. M. Internal heavy atom effects in phenothiazinium dyes: enhancement of intersystem crossing via vibronic spin-orbit coupling. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2015**, 17, 11350 – 11358.

142. Starukhin, A.; Knyukshto, V.; Gorski, A.; Chernii, V.; Tretyakova, I.; Kijak, M.; Kowalska, P. Spectral manifestation of substitution of out-of-plane ligands in metallophthalocyanines. *EPJ Web of Conferences*, 2017, 132 (03044), с 2) <https://doi.org/10.1051/epjconf/201713203044>.

143. Cullen, D.L.E.; Meyer, F. The crystal and molecular structure of 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethylporphinatomonopyridine-zinc (II). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, 32, 2259 – 2269.

144. Vincett, P.S.; Voigt, E.M.; Rieckhoff, K.E.; Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines. *J. Chem. Physics.* **1971**, 55, 4131 – 4140.

- 145 Ming-Hua, . Y.; Xin, F.; Mei-Jin, L. Synthesis, Structure, and Optical Limiting Properties of an Axial Substituted Bis(8-oxide quinoline)zirconium Phthalocyanine. *Chinese J. Struct. Chem.* **2018**, 37, 1971 – 1978.
146. Vogel H.; Pelletier J. Curcumin –biological and medicinal properties. *J. Pharmacie I.* **1815**, 7, 289 – 395.
147. Milobedeska, J.; Kostanecki, V.; Lampe, V. Structure of curcumin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2163 – 2170.
148. Lampe V.; Milobedeska J. Studien über Curcumin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 2235 – 2240.
149. Ravindran, P. N.; Nirmal Babu, K.; KSivaraman, K. *Turmeric: The genus Curcuma*; CRC Press: London, 2007.
150. Sharma, R.A.; Gescher, A.J.; Steward, W.P. Curcumin: The story so far. *Eur. J. Cancer.* **2005**, 41, 1955 – 1968.
151. Anand, P.; Kunnumakkara, A.B.; Newman, R.A.; Aggarwal, B.B. Bioavailability of curcumin: Problems and promises. *Mol. Pharm.* **2007**, 4, 807 – 818.
152. Pröhl. M.; Schubert. U.S.; Weigand, W.; Gottschaldt, M. Metal complexes of curcumin and curcumin derivatives for molecular imaging and anticancer therapy. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 307, 32 – 41.
153. Priyadarsini, K.I. Photophysics, photochemistry and photobiology of curcumin: Studies from organic solutions, bio-mimetics and living cells. *J.Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2009**, **10**, 81– 95.
154. Томачинська, Л.А.; Черній, В. Я.; Волков, С.В. Синтез фталоцианинових комплексів цирконія і гафнія з ацетилацетона. *Укр.Хім.Журн.* **2001**, 67, 3 – 5.
155. Черний, В.Я., Третьякова, И.Н., Довбий, Я.М., Горский, А.В. Фталоцианины циркония и гафния с внеплоскостно координированными

куркуминатними лігандами – синтез и спектральные свойства. *Укр.Хім.Журн.* **2017**, 48, 69 – 75.

156. Guillard, R.; Dormond, A.; Belkalem, M. Anderson, J. E.; Liu, Y. H.; Kadish, K. M. First Example of 1:1 Actinide-Phthalocyanine Complexes: Synthesis, Electrochemical, and Spectral Characterization of Bis(diketonato)thorium(IV) and –uranium(IV) Phthalocyaninates. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1410 – 1414.

157. Starukhin, A.; Kniukshto, V.; Raichonok, T.; Chernii, V.; Tretyakova, I.; Dovbiy, Y.; Volkov, S.; Gawinkowski, S.; Gorski A. Photophysical study of phthalocyanines metallocomplexes with out-of-plane ligands. *The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*; Krakov, Poland, July 5–9, 2015; p 209.

158. Черній, С.В.; Довбій, Я.М.; Третьякова, І.М.; Ковальська, В.Б.; Лосицький, М.Ю.; Черній, В. Я.; Коробко, С.В.; Горський, А.В. Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з алкіламіно- β-кетоенольним та карбоксилатним лігандами. *Збірник тез доповідей XV всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"(ХКЧ'18)*, Харків, Україна, Квітень 23–25, 2018; сс 204 – 205.

159. Довбій, Я.М.; Черній, В.Я.; Третьякова, І.М.; Ковальська, В.Б.; Черній, С.В.; Лосицький, М.Ю.; Горський, А.В. Синтез та спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінів цирконію та гафнію з деканоатним та акіламіно-β-кетоенолятним лігандами. *Збірник тез доповідей II Всеукраїнської наукової конференції "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи"*; Житомир, Україна, Травень 16, 2018; сс 140 – 143.

160. Chernii, S.V.; Chernii, V.Y.; Dovbii, Y.M.; Tretyakova, I.M.; Losytskyu, M.Y.; Kijak, M.; Gorski, A. Zr and Hf phthalocyanine complexes

with ketoenole ligands: solvent dependence of intramolecular energy transfer efficiency. *8th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" PLMMP*; Київ, Україна, Травень 18-22, 2018; с 194.

161. Довбій, Я.М.; Черній, В. Я.; Третьякова, І.М.; Горський, А. В.; Старухін, А. С. Фталоціанінові комплекси Zr та Hf з позаплощинно координованими барвниками на основі β -кетоснолів. *Збірник тез доповідей наукової конференції молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України*; Київ, Україна, Листопад 17 – 18, 2016; сс 16 – 17.

162. Черній, В. Я.; Довбій, Я.М.; Третьякова, І.М.; Ковальська, В.Б.; Лосицький, М.Ю.; Черній, С.В.; Коробко, С.В.; Горський, А.В. Фталоціаніни цирконію та гафнію з алкіламіно β -кетоснольним лігандом. *Збірник тез доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених*; Дніпро, Україна, Вересень 17–20, 2018; с 56.

ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Черний В.Я. Синтез и свойства фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с дегидрацетовой кислотой / В.Я. Черний, Я.М. Довбий, И.Н. Третьякова, О.В. Севериновская, С.В. Волков // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81. – №1. – С.3 – 7. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

2. Kovalska V. β -ketoenole dyes: Synthesis and study as fluorescent sensors for protein amyloid aggregates / Kovalska V., Chernii S., Losytckyy M., Dovbii Y., Tretyakova I., Czerwieniec R., Volkov S. // Dyes and Pigments (2016). 132, 274–281. doi:10.1016/j.dyepig.2016.04.053. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

3. Starukhin A. Photophysical Features of Phthalocyanines Metallocomplexes with Out-of-Plane Ligands / Starukhin A., Gorski A., Knyukshto V., Kijak M., Tretyakova I., Dovbii Y., Chernii V. // Universal Journal of Physics and Application – 2017. – 11(4). – P.109–114. DOI: 10.13189/ujpa.2017.110403. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

4. Черний В.Я. Фталоцианины циркония и гафния с внеплоскостно координированными куркуминатными лигандами – синтез и спектральные свойства / В.Я. Черний, И.Н. Третьякова, Я.М. Довбий, А.В. Горский // Укр. хім. журн. –2017.– Т. 83. – №12. – С.69 – 75. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

5. Kovalska V. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibril / Kovalcka V., Chernii S., Losytckyy M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Yarmoluk S. // New J. Chem., – 2018.– 42(16).–P.13308–13318. DOI: 10.1039/c8nj01020j. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

6. Черній В.Я. Кристалічна будова і таутомерія у розчинах алкіламіно - β -кетоснолів / В.Я. Черній, Я.М. Довбій, Р. Червінець, І.М. Третьякова // Укр. хім. журн. –2019.– Т. 85. – №8. – С.73 – 82. DOI:10.33609/0041-6045.85.8.2019.73-82. (Особистий внесок здобувача: синтез комплексів, інтерпретація спектральних та структурних даних, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

7. Довбій Я.М. Синтез і спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію з дегідрацетовою кислотою та її похідними / Томачинська Л.А., Черній В. Я., Довбій Я.М., Третьякова І.М., Волков С. В // 6-та Українсько-польська науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології"(ЕЛІТ-2014) – Чинадієво, Україна. – 28- 31 серпня, –2014.–С.193–195 (*стендова доповідь*).

8. Довбий Я.М. Синтез и спектральные свойства смешанолигандных фталоцианиновых комплексов циркония и гафния с производными дегидрацетовой кислоты / Черний В. Я., Довбий Я.М., Третьякова И.Н., Волков С. В // XIX-та Українська конференція з неорганічної хімії, Одеса, Україна. – 7–11 вересня, – 2014 р. – С. 75 (*усна доповідь*).

9. Довбій Я.М. Похідні дегідрацетової кислоти, як ліганди для синтезу нових координаційних сполук, що містять у своєму складі два хромофори / Довбій Я.М., Черній В. Я., Третьякова І.М., Волков С. В // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання –

2015", Харків, Україна. – 20–22 квітня, – 2015 р. – С. 25–26 (*стендова доповідь*).

10. Dovbii Y. Study of amino-substituted β -ketoenole dyes as fluorescent probes for amyloid fibril detection / Chernii C.V., Kovalska V.B., Tretyakova I.M., Dovbii Y., Yarmoluk S.M., Volkov S.V. // IV-та Міжнародна науково-практична конференція "Сучасні проблеми біології, екології та хімії" – Запоріжжя, Україна. – 13–15 травня, – 2015 р. – С. 101–102 (*стендова доповідь*).

11. Dovbii Y. Photophysical study of phthalocyanines metallocomplexes with out-of-plane ligand / A. Starukhin, V. Kniukshto, T. Raichonok, V. Chernii, I. Tretyakova, Y. Dovbiy, S. Volkov, C. Gawinkowski, A. Gorcki // The 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds – Krakov, Poland. – July 5–9, 2015. – P. 209 (*усна доповідь*).

12. Dovbii Y. Synthetic and mass spectrometric fragmentation of the phthalocyanine complex of zirconium and hafnium with out-of-plane coordinated protocatechuic aldehyde / V. Chernii, I. Tretyakova, Y. Dovbii, S. Korobko, O. Severynovska, R. Czerwieniec // Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" – Kyiv, Ukraine. – May 17 – 18, – 2016. – P.54 (*стендова доповідь*).

13. Довбій Я.М. Фталоціанінові комплекси Zr та Hf з позаплощинно координованими барвниками на основі β -кетоенолів // Довбій Я.М., Черній В. Я., Третьякова І.М., Горський А. В., Старухін А. С. / Наукова конференція молодих вчених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України – Київ, Україна. 17 – 18 листопада, – 2016.– С. 16–17 (*усна доповідь*).

14. Довбій Я.М. Синтез, будова та спектрально-люмінесцентні властивості похідних аміно- β -кетоенолів // Довбій Я.М., Черній В. Я., Третьякова І.М., Коробко С.В., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній С.В., Горський А.В. // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі

хімії: дослідження та перспективи» – Житомир, Україна. – 17–18 травня, – 2017 р. – С. 168–170 (*усна доповідь*).

15. Довбій Я.М. Комплекси фталоціанінів цирконію та гафнію з алкіламіно- β -кетоенольним та карбоксилатним лігандами // Черній С.В., Довбій Я.М., Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній В. Я., Коробко С.В., Горський А.В. / X-та Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання"(ХКЧ'18) – Харків, Україна. – 23–25 квітня, – 2018 р. – С. 204–205 (*стендова доповідь*).

16. Довбій Я.М. Синтез та спектральні властивості змішанолігандних фталоціанінів цирконію та гафнію з деканоатним та алкіламіно- β -кетоенольним лігандами // Довбій Я.М., Черній В.Я., Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Черній С.В., Лосицький М.Ю., Горський А.В. / II-га Всеукраїнська наукова конференція "Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи" – Житомир, Україна. – 16 травня, – 2018 р. – С. 140–143 (*усна доповідь*).

17. Dovbii Y. Zr and Hf phthalocyanine complexes with ketoenole ligands: solvent dependence of intramolecular energy transfer efficiency // Chernii S.V., Chernii V.Y., Dovbii Y.M., Tretyakova I.M., Losytskyu M.Y., Kijak M., Gorski A. / – 8th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" PLMMP – Київ, Україна. – 18-22 травня, – 2018 р. – С. 194 (*стендова доповідь*).

18. Dovbii Y. MALDI and GALDI Mass Spectrometry Investigation of Fragmentation of Zirconium and Hafnium Phthalocyanines with Out-of-plane Ligands // Severinovskaya O.V., Dovbii Y.M., Chernii V.Y., Tretyakova I.M., Gorski A.V. / Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of surface" – Kyiv, Ukraine. – May 23–24, – 2018. – P.143 (*усна доповідь*).

19. Довбій Я.М. Фталоціаніни цирконію та гафнію з алкіламіно- β -кетоенольним лігандом // Черній В. Я., Довбій Я.М., Третьякова І.М., Ковальська В.Б., Лосицький М.Ю., Черній С.В., Коробко С.В., Горський А.В.

// XX-та Українська конференція з неорганічної хімії до 100-річчя заснування Національної академії наук України за участю закордонних учених, Дніпро, Україна. – 17–20 вересня, 2018. – С. 56 (*стендова доповідь*).

Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

20. Черний В.Я. Синтез фталоцианиновых комплексов d- и f-металлов / В.Я. Черний, И.Н. Третьякова, Я.М. Довбий, С.В. Волков // Укр. хім. журн. – 2015.– Т. 81. – №11. – С.34 – 38.

21. Dovbii Y.M. Synthesis of dehydroacetic acid derivatives with chromophoric chains and their complexes with zirconium phthalocyanine / Y.M. Dovbii, V.Y. Chernii, I.M. Tretyakova, A.V. Gorski, A.S. Starukhin, S.V. Volkov // Укр. хім. журн. –2015.– Т. 81. – №12. – С.79 – 82.