

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ ЛІГАНДНОГО ОБМІНУ ЗМІШАНО-ЛІГАНДНОГО ФТАЛОЦІАНІНОВОГО КОМПЛЕКСУ ГАФНІЮ МЕТОДОМ ПМР-СПЕКТРОСКОПІЇ

Н. М. Федосова <https://orcid.org/0000-0002-9114-8670>

І. М. Третякова <https://orcid.org/0000-0002-4556-4307>

Я. М. Довбій <https://orcid.org/0000-0002-4298-2810>

В. Я. Черній* <https://orcid.org/0000-0003-2057-1639>

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: v.chernii@gmail.com

Досліджено реакційну здатність алкіламіно- β -кетоенолатодеканатофталоціаніна-ту гафнію в реакціях із *пара*-ізопропоксибензойною кислотою та дибензоїлметаном. Методом ПМР-спектроскопії встановлено, що взаємодія з ароматичною кислотою призводить до селективного заміщення деканоатного ліганду, тоді як реакція з β -дикетоном призводить до повного обміну обох позаплощинних лігандів. Встановлено ряд стабільності хелатних циклів у координаційній сфері фталоціанінатів гафнію. Результати мають практичне значення для синтезу функціональних матеріалів в органічних напівпровідниках та медицині.

Ключові слова: фталоціанін, гафній, лігандний обмін, ПМР-спектроскопія, змішанолігандні комплекси.

ВСТУП. Високий інтерес до циклічних тетрапірольних сполук зумовлено унікальним поєднанням їхньої термічної стабільності, хімічної стійкості та специфічної електронної будови. Одними з найяскравіших представників цього класу є фталоціаніни (Pc) – макроцикли з ароматичною 18-ти π -електронною системою, та їхні комплекси з металами (PcM). За останні десятиліття, окрім фундаментальних досліджень [1], ці сполуки знайшли широке практичне застосування як хіміч-

ні сенсори [2], органічні транзистори [3], фотосенсибілізатори в фотодинамічній терапії [4] та в гібридних фотоелектричних технологіях [5]. Хімічна модифікація Pc макроциклу шляхом введення периферійних замісників є основним інструментом впливу на їхні фізико-хімічні властивості відповідно до конкретних потреб [6]. Зокрема, варіація природи та положення функціональних груп дозволяє цілеспрямовано змінювати розчинність комплексів у середовищах різної полярності, вели-

чину дипольного моменту молекули, інші характеристики. Це має важливе значення для оптимізації спектрально-люмінесцентних, каталітичних властивостей, біологічної активності і безпосередньо впливає на ефективність їхнього практичного застосування.

Інший метод модифікації РсМ – це введення різноманітних лігандів поза площинною макроциклу у випадку координаційно ненасичених центральних атомів металів (рис. 1) [7]. Цей підхід є простим, одностадійним та ефективним і також призводить до зміни фізико-хімічних властивостей РсМ.

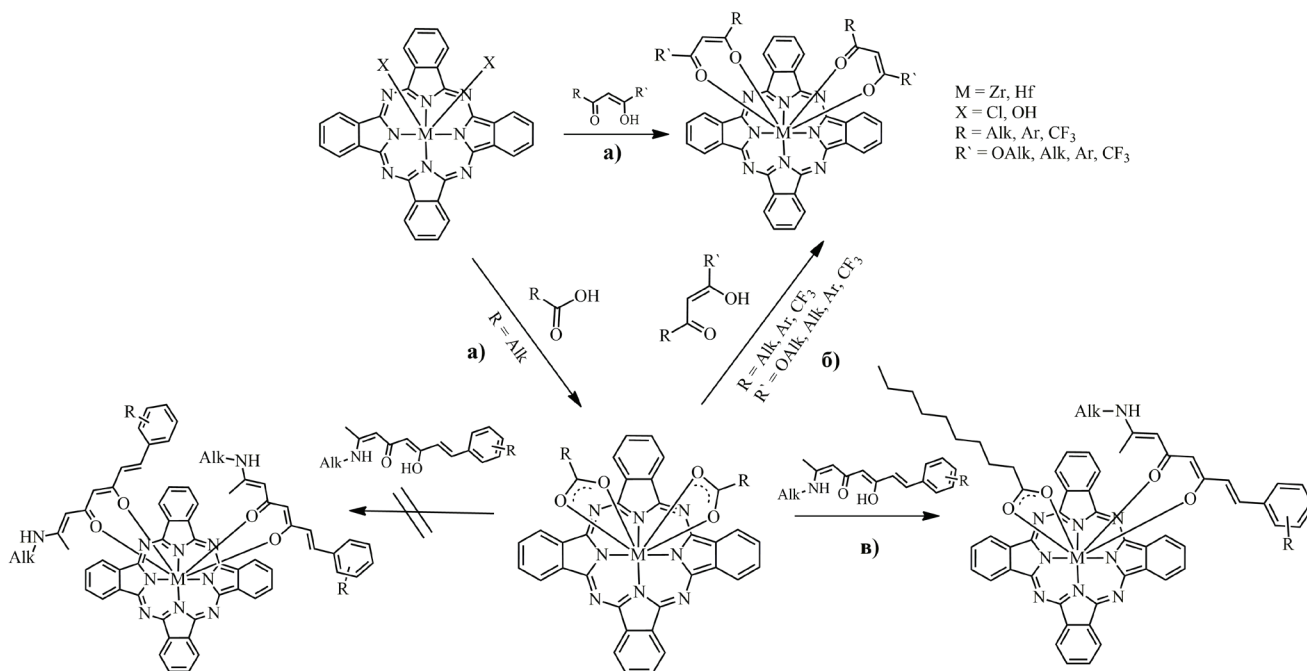


Рис. 1. Модифікація РсМ (M = Zr, Hf) шляхом координації лігандів до центрального атома металу: реакції РсМCl₂/РсМ(ОН)₂ з β-дикетонами та карбоновими кислотами (а), РсМ(AlkCOO)₂ з β-дикетонами (б) і алкіламіно-β-кетоенолами (в)

Fig. 1. Modification of PcM (M = Zr, Hf) by coordination of ligands to the central metal atom: reactions of PcMCl₂/PcM(OH)₂ with β-diketones and carboxylic acids (a), PcM(AlkCOO)₂ with β-diketones (b) and alkylamino-β-ketoenols (c).

Прикладами такого підходу до синтезу є реакції лігандного обміну у фталоціанінах цирконію та гафнію. При взаємодії РсМCl₂ або РсМ(ОН)₂ (M = Zr, Hf) із карбоновими кислотами та β-дикарбонільними сполуками, такими як β-дикетони, β-кетоестри, утворюються відповідні біс-комп-

лекси [8, 9]. Подібним чином поведуться і РсМ(AlkCOO)₂ у реакціях із β-дикарбонільними сполуками (рис. 1). Реакції (а) та (б) (рис. 1) досить детально вивчено і показано, що в результаті утворюються біс-координовані комплекси [8, 9]. Проте в попередній роботі нами було описано

взаємодію біс(декааноато)фталоціанінатів цирконію та гафнію з алкіламіно- β -кетоенолами [10], де, на відміну від очікуваного обміну двох декааноатних лігандів, відбувається заміщення лише одного (рис. 1, в). Застосування 3–5-кратного надлишку алкіламіно- β -кетоенолу також не призводило до утворення біс-комплексу.

У цій роботі досліджено можливості модифікації такого типу комплексів на прикладі змішанолігандного алкіламіно- β -кетоенолатодекааноатофталоціанінату гафнію у взаємодії з *para*-ізопропоксibenзойною кислотою та з дибензоїлметаном методом ПМР-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано реагенти марки ч. д. а, розчинники очищено за стандартними методами. ^1H ЯМР-спектри реєстрували в CDCl_3 на ЯМР-спектрометрі Varian із тактовою частотою для протонів 400 МГц. Як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан.

(2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-он (L) було синтезовано за методикою, описаною в [11] із виходом 40.0%. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}D_6$) 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).

Біс(декааноато)фталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$) було синтезовано відповідно до методики, наведеної в [9] із виходом 63,2%.

$\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$: ^1H ЯМР (400 МГц,

CDCl_3) δ 9.42–9.11 (8H, м), 8.03 (8H, дд, $J = 5.8, 2.9$ Гц), 1.12 (4H, п, $J = 6.5$ Гц), 1.02 (4H, дк, $J = 9.3, 6.7$ Гц), 0.92 (4H, дт, $J = 15.0, 6.9$ Гц), 0.80–0.68 (10H, м), 0.48 (4H, п, $J = 7.5$ Гц), 0.40 (4H, т, $J = 7.6$ Гц), 0.18 (4H, п, $J = 7.4$ Гц), 0.00 (4H, п, $J = 7.5$ Гц).

(2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-онатодекааноатофталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$).

До розчину 1.0 ммоль біс(декааноато)фталоціанінату гафнію у 20 мл о-ксилолу додають 2.1 ммоль (2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-тетраєн-4-ону. Реакційну суміш кип'яють протягом 3.5 год, після чого охолоджують до 80 °С, додають 20 мл ізопропанолу та фільтрують. До фільтрату додають 10 мл гексану і витримують протягом 4 год за кімнатної температури, а потім 16 год за 18 °С. Кристали, що утворилися, відфільтровують і двічі промивають по 10 мл гексану. Осад сушать, після чого кип'яють із 20 мл метанолу та гарячим фільтрують. Продукт промивають на фільтрі чотири рази по 10 мл гарячого метанолу і сушать протягом 8 год за 70 °С. Вихід 850 мг (70,8%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.49 (д, $J = 3.8$ Гц, 8H), 8.38–7.83 (м, 8H), 7.60–7.38 (м, 4H), 7.32 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.07 (д, $J = 8.6$ Гц, 1H), 6.68 (дд, $J = 15.4, 11.2$ Гц, 1H), 6.30 (д, $J = 15.5$ Гц, 1H), 5.98 (дд, $J = 14.8, 11.1$ Гц, 1H), 5.20 (д, $J = 14.7$ Гц, 1H), 3.80 (д, $J = 18.6$ Гц, 2H), 2.73–2.41 (м, 1H), 2.08 (с, 6H), 1.79 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 1.46–1.36 (м, 1H), 1.30 (к, $J = 7.4$ Гц, 2H), 1.27–1.18 (м, 3H), 1.13 (к, $J = 7.6$ Гц, 3H), 1.05–0.76 (м, 8H), 0.75–0.53 (м, 4H), 0.53–0.04 (м, 4H).

(2*E*,5*Z*,7*E*,9*E*)-2-((3-(диметиламіно)пропіл)аміно)-6-гідрокси-10-фенілдека-2,5,7,9-

тетраєн-4-онато-4-ізопропоксибензоато-фталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{L}$).

До 0.1 ммоль $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ у 2 мл ксилолу додають 0.15 ммоль 4-ізопропоксибензойної кислоти. Реакційну суміш кип'яють упродовж 3 год, після чого гарячою фільтрують і у вакуумі відганяють приблизно половину об'єму ксилолу. До теплої розчину додають 5 мл метанолу, витримують упродовж 12 год за кімнатної температури, після чого осад відфільтровують та тричі промивають на фільтрі по 5 мл метанолу. Продукт сушать упродовж 8 год за 70 °С. Вихід 90 мг (74,4%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.59–9.19 (м, 8H), 8.55–7.95 (м, 8H), 7.66–7.38 (м, 4H), 7.38–7.30 (м, 1H), 6.92–6.55 (м, 3H), 6.43 (д, $J = 15.6$ Гц, 1H), 6.38–6.20 (м, 2H), 6.17–6.01 (м, 1H), 5.23 (д, $J = 14.8$ Гц, 1H), 4.28 (с, 1H), 3.83 (д, $J = 12.8$ Гц, 2H), 2.27 (с, 6H), 2.15–1.95 (м, 1H), 1.69–1.53 (м, 2H), 1.49–1.41 (м, 1H), 1.29–0.96 (м, 12H).

Біс(дибензоїлметанато)фталоціанінат гафнію ($\text{PcHf}(\text{dbm})_2$). До 0.075 ммоль $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ у 1 мл *o*-ксилолу додають 0.150 ммоль дибензоїлметану. Реакційну суміш нагрівають за 100 °С протягом 3 год, після чого охолоджують до 80 °С, додають 1 мл ізопропанолу та фільтрують. Осад промивають на фільтрі чотири рази по 2 мл гарячого метанолу і сушать протягом 8 год за 70 °С. Вихід 35,5 мг (41,6%).

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.48–9.29 (м, 4H), 9.12 (дд, $J = 5.7, 3.0$ Гц, 4H), 8.29 (дд, $J = 5.6, 2.8$ Гц, 4H), 8.03 (дд, $J = 5.8, 2.8$ Гц, 4H), 7.45 (т, $J = 7.2$ Гц, 4H), 7.26–7.17 (м, 8H), 7.00 (д, $J = 7.6$ Гц, 8H), 5.65 (с, 2H).

Для дослідження можливості лігандного обміну деканоатного ліганду на бензоатний

або на *b*-дикетонатний нами було проведено реакції $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із *para*-ізопропоксибензойною кислотою та дибензоїлметаном відповідно (Рис. 2). У ПМР-спектрі вихідної сполуки $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ (Рис. 3, верх) спостерігаємо сигнали наступних протонів: фталоціанінового макроциклу в області 9.5–8.1 м. ч.; алкіламіно-*b*-кетоенольного ліганду в області 7.2–5.5 м. ч., які перекриваються з сигналами протонів деканоатного ланцюга в області 2.6–0.2 м.ч.

Методом ПМР-спектроскопії встановлено, що взаємодія $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із *para*-ізопропоксибензойною кислотою супроводжується заміщенням деканоатного ліганду на *para*-ізопропоксибензоатний. У спектрі отриманого комплексу присутні сигнали протонів фталоціанінового макроциклу (9.5–8.1 м. ч.) та *para*-заміщеного бензоатного фрагмента (7.5–7.4 м. ч.). Сигнали протонів алкіламіно-*b*-кетоенольного ліганду спостерігаємо в області 7.2–5.5 м.ч., а також у аліфатичній частині спектра. Відсутність сигналів протонів деканоатного ланцюга (0.0–0.5 м. ч.) та поява сигналів метильних протонів ізопропільної групи (2.27 м. ч.) підтверджують повноту перебігу обмінної реакції.

У випадку реакції $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із дибензоїлметаном, на відміну від очікуваного різнолігандного комплексу, було отримано біс(дибензоїлметанато)фталоціанінат гафнію (рис. 2). У ПМР-спектрі продукту реакції відсутні сигнали протонів як деканоатного, так і алкіламіно-*b*-кетоенолатного лігандів, а його вигляд збігається з раніше описаним спектром $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$ (рис. 3, знизу) [12].

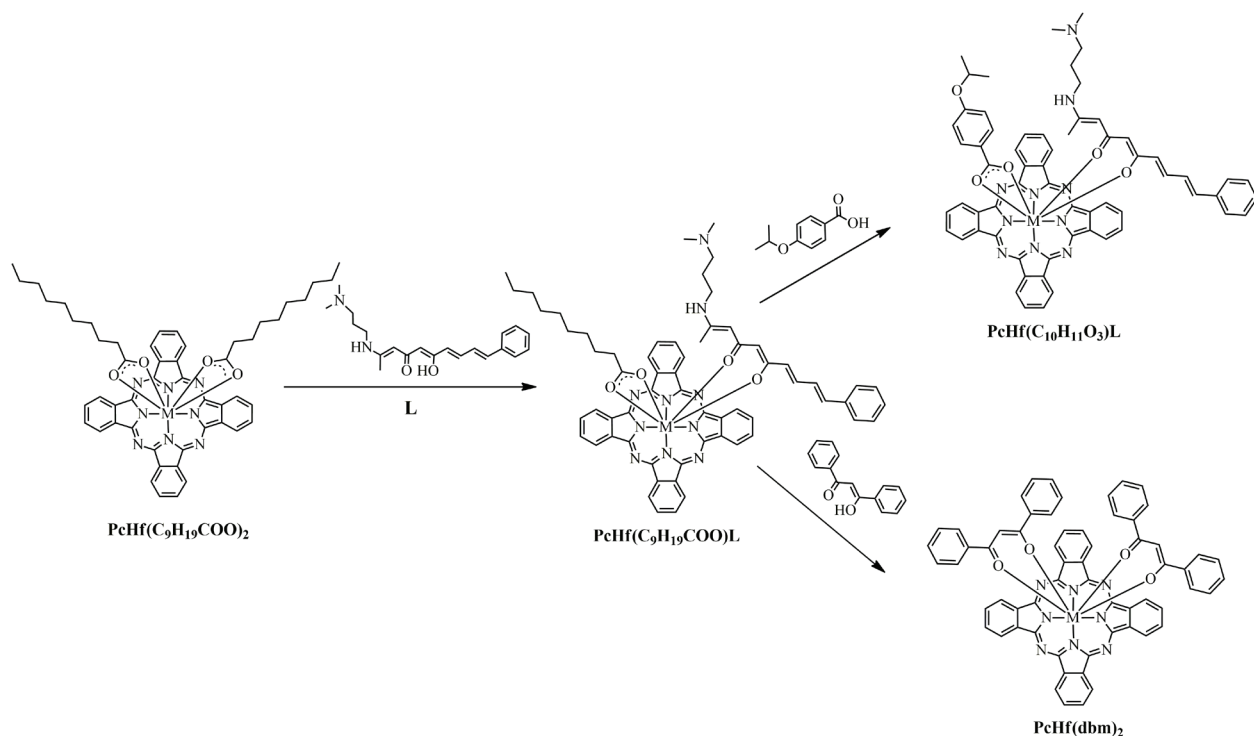


Рис. 2. Схема синтезу та реакцій лігандного обміну $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ із *para*-ізопроксибензойною кислотою та дибензоїлметаном

Fig. 2. Scheme of synthesis and ligand exchange reactions of $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ with *para*-isopropoxybenzoic acid and dibenzoylmethane.

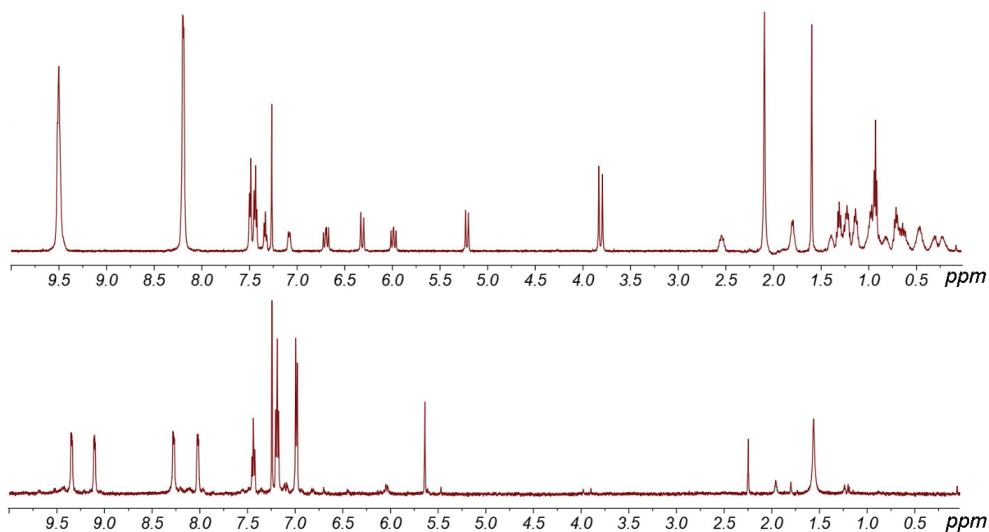


Рис. 3. ПМР-спектри $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ (зверху) та $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$ у дейтерохлороформі (знизу)

Fig. 3. ^1H NMR spectra of $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})\text{L}$ (top) and $\text{PcHf}(\text{dbm})_2$ (bottom) in deuteriochloroform.

Наявність донорної аміногрупи у складі алкіламіно- β -кетоенолу зумовлює зниження його кислотності, що призводить до послаблення координаційного зв'язку з центральним атомом металу і, як наслідок, до зменшення стабільності відповідного комплексу. Така поведінка $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_9\text{COO})\text{L}$ -комплексу свідчить про його досить високу реакційну здатність і дозволяє встановити ряд зростання міцності хелатних циклів: аліфатична кислота < ароматична кислота < алкіламіно- β -кетоенол < β -дикетон.

ВИСНОВКИ. Методом ПМР-спектроскопії підтверджено можливість модифікації змішанолігандного фталоціанінату гафнію шляхом заміщення позаплощинних лігандів. Показано, що вихідний комплекс $\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_9\text{COO})\text{L}$ має високу реакційну здатність. Встановлено, що наявність різних позаплощинних лігандів дозволяє проводити їхнє селективне або повне заміщення залежно від природи реагенту: при взаємодії з пара-ізопропоксibenзойною кислотою відбувається заміщення лише деканоатного ліганду, що призвело до синтезу нового змішанолігандного комплексу $\text{PcHf}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{L}$; при взаємодії з дибензоілметаном спостерігаємо повний обмін обох позаплощинних лігандів (деканоатного та алкіламіно- β -кетоенолатного), в результаті чого утворюється біс(добензоілметано)фталоціанінат гафнію. Встановлено ряд стабільності хелатних циклів у координаційній сфері фталоціанінатів гафнію. Міцність зв'язку ліганду з центральним атомом металу зростає у такій послідовності: аліфатична кислота < ароматична кислота < алкіламіно- β -кетоенол < β -дикетон. Отримані дані розширюють можливості спрямованого синтезу позаплощинно-коорди-

нованих фталоціанінових комплексів. Це дозволяє регулювати фізико-хімічні властивості комплексів (розчинність, спектральні характеристики) для їхнього подальшого застосування у фотодинамічній терапії, органічних напівпровідниках та сенсорах.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВЦІ РУКОПІСУ:

Н. М. Федосова: методологія та дослідження (виконання синтезу та експериментальної роботи), написання оригінального тексту рукопису, візуалізація;

І. М. Третьякова: рецензування та редагування (критичний аналіз даних), оброблення даних (систематизація та верифікація результатів), написання оригінального тексту рукопису;

Я. М. Довбій: методологія та дослідження (виконання синтезу та експериментальної роботи);

В. Я. Черній: наукове керівництво, залучення фінансування, рецензування та редагування.

Усі автори ознайомилися з результатами дослідження та схвалили остаточну версію статті.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



ФІНАНСУВАННЯ.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Синтез і фізико-хімічні дослідження нових лігандів та координаційних сполук d-, f-металів із каталітичною й біологічною активністю для медичних і технічних застосувань», державний реєстраційний номер: 0126U002304.

THE STUDY OF LIGAND EXCHANGE REACTIONS IN THE MIXED-LIGAND HAFNIUM PHTHALOCYANINE COMPLEX BY ¹H NMR SPECTROSCOPY.

**Nataliia Fedosova, Iryna Tretyakova,
Yan Dovbiy, Viktor Chernii***

*V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladin Ave., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: v.chernii@gmail.com

The reactivity of a mixed-ligand alkylamino- β -ketoenolato decanoatophthalocyaninate of hafnium was investigated by ¹H NMR spectroscopy via substitution of axial ligands in reactions with *para*-isopropoxybenzoic acid and dibenzoylmethane. The initial complex PcHf(C₉H₁₉COO)L was shown to exhibit high reactivity. It was established that the presence of different axial ligands enables their selective or complete substitution depending on the nature of the reagent. In the reaction with *para*-isopropoxybenzoic acid, only the decanoate ligand is replaced, leading to the formation of a new mixed-ligand complex PcHf(C₁₀H₁₁O₃)L. The ¹H NMR spectrum of the obtained complex displays signals of the phthalocyanine macrocycle protons (9.5–8.1 ppm) and the *para*-substituted benzoate fragment (7.5–7.4 ppm). Signals corresponding to the alkylamino- β -ketoenol ligand are observed in the region 7.2–5.5 ppm, as well as in the aliphatic region. The absence of signals corresponding to the decanoate chain protons (0.0–0.5 ppm) and the appearance of signals of the isopropyl methyl protons (2.27 ppm)

confirm the completion of the ligand exchange reaction. In contrast, the reaction of PcHf(C₉H₁₉COO)L with dibenzoylmethane results in complete substitution of both axial ligands (decanoate and alkylamino- β -ketoenolate), yielding bis(dibenzoylmethanato) hafnium phthalocyaninate. The ¹H NMR spectrum of the product shows no signals of either decanoate or alkylamino- β -ketoenolate protons and matches the previously reported spectrum of PcHf(dbm)₂. A stability series of chelate rings in the coordination sphere of hafnium phthalocyaninates was established. The strength of ligand binding to the central metal atom increases in the following order: aliphatic carboxylate < aromatic carboxylate < alkylamino- β -ketoenolate < β -diketonate. The obtained results expand the possibilities for the targeted synthesis of out-of-plane coordinated phthalocyanine complexes, enabling the tuning of their physicochemical properties (such as solubility and spectral characteristics) for potential applications in photodynamic therapy, organic semiconductors, and sensors.

Keywords: phthalocyanine, hafnium, ligand exchange, ¹H NMR spectroscopy, mixed ligand complexes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Claessens C.G., Hahn U., Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chem Rec.* 2008. **8**(2). P. 75–97.
<https://doi.org/10.1002/tcr.20139>
2. Turan R., Koca A. Phthalocyanine compounds in electrochemical sensors. *Microchem. J.* 2025. **215**: P. 114176.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114176>
3. Lessard B.H. The Rise of Silicon Phthalocya-

- nine: From Organic Photovoltaics to Organic Thin Film Transistors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021. **13**(27). P. 31321–31330. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c06060>
- Maronde D.N., Rodríguez-Borges J.E., Lourenço L.M.O. Advances of light-activated cationic porphyrins and phthalocyanines for cancer photodynamic therapy. *Coord. Chem. Rev.* 2026. **559**. P. 217821. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2026.217821>
 - Chen J., Zhu C., Xu Y., Zhang P., Liang T. Advances in Phthalocyanine Compounds and their Photochemical and Electrochemical Properties. *Curr. Org. Chem.* 2018. **22**(5). P. 485–504. <https://doi.org/10.2174/1385272821666171002122055>
 - Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*. 2010. **1**. P. 136–208. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
 - O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.J., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.J. Molecular Engineering of Peripherally And Axially Modified Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear. *Adv. Opt. Mater.* 2003. **15**(1). P. 19–32. <https://doi.org/10.1002/adma.200390002>
 - Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Y., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziejcz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*. 2008. **361**(9–10). P. 2569–2581. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
 - 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 Pigm.* 2007. **7**(1). P. 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>
 - Chernii V., Tretyakova I., Fedosova N., Dovbii Y., Chernii S., Losytskyy M., Gorski A., Starukhin A., Pekhnyo V., Kovalska V. Synthesis and spectral properties of mixed-ligand Zr and Hf phthalocyanine complexes with out-of-plane coordinated alkylamino- β -ketoenolate chromophores and decanoate. *Inorg. Chem. Commun.* 2024. **161**. P. 112066. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112066>
 - Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Chernii V., Czerwieńiec R., Yarmoluk S. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils. *New J. Chem.* 2018. **42** (16). P. 13308–13318. <https://doi.org/10.1039/c8nj01020j>
 - Chernii V.Y., Tretyakova I.N., Bon V.V., 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 Pigm.* 2012. **94** (2). P. 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>

REFERENCES

- Claessens C.G., Hahn U., Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chem Rec.* 2008. **8**(2): 75–97. <https://doi.org/10.1002/tcr.20139>
- Turan R., Koca A. Phthalocyanine compounds in electrochemical sensors. *Microchem. J.* 2025. **215**: 114176. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114176>
- Lessard B.H. The Rise of Silicon Phthalocyanine: From Organic Photovoltaics to Organic Thin Film Transistors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021. **13**(27): 31321–31330. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c06060>
- Maronde D.N., Rodríguez-Borges J.E., Lourenço L.M.O. Advances of light-activated cationic porphyrins and phthalocyanines for

- cancer photodynamic therapy. *Coord. Chem. Rev.* 2026. **559**: 217821.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2026.217821>
5. Chen J., Zhu C., Xu Y., Zhang P., Liang T. Advances in Phthalocyanine Compounds and their Photochemical and Electrochemical Properties. *Curr. Org. Chem.* 2018. **22**(5): 485–504.
<https://doi.org/10.2174/1385272821666171002122055>
 6. Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC.* 2010. **1**: 136–208.
<http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
 7. O'Flaherty S.M., Hold S.V., Cook M.J., Torres T., Chen Y., Hanack M., Blau W.J. Molecular Engineering of Peripherally And Axially Modified Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear. *Adv. Opt. Mater.* 2003. **15**(1): 19–32.
<https://doi.org/10.1002/adma.200390002>
 8. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Y., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S., Radzki S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with β -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta.* 2008. **361**(9–10): 2569–2581.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
 9. 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 Pigm.* 2007. **7**(1): 67–72.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>
 10. Chernii V., Tretyakova I., Fedosova N., Dovbii Y., Chernii S., Losytskyy M., Gorski A., Starukhin A., Pekhnyo V., Kovalska V. Synthesis and spectral properties of mixed-ligand Zr and Hf phthalocyanine complexes with out-of-plane coordinated alkylamino- β -ketoenolate chromophores and decanoate. *Inorg. Chem. Commun.* 2024. **161**:112066
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112066>
 11. Kovalska V., Chernii S., Losytskyy M., Tretyakova I., Dovbii Y., Gorski A., Chernii V., Czerwieniec R., Yarmoluk S. Design of functionalized β -ketoenole derivatives as efficient fluorescent dyes for detection of amyloid fibrils. *New J. Chem.* 2018. **42** (16): 13308–13318.
<https://doi.org/10.1039/c8nj01020j>
 12. Chernii V.Y., Tretyakova I.N., Bon V.V., 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 Pigm.* 2012. **94** (2): 187–194.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>

Стаття надійшла: 28.03.2026.

Статтю прийнято до друку: 15.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.