

ДИГІДРОКСОФТАЛОЦІАНІНАТИ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ: МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

**В. Я. Черній*, І. М. Третьякова, Н. М. Федосова,
І. М. Денисенко, Я. М. Довбій, В. Б. Ковальська**

*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна*

**e-mail: v.chernii@gmail.com*

У роботі досліджено методи одержання дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію, виходячи з алкоксидів металів та шляхом гідролізу відповідних дихлорид-фталоціанінатів, а також встановлено їхню реакційну здатність у реакціях із дикарбонільними сполуками – β -дикетонами, β -кетоефірами та карбоновими кислотами.

Ключові слова: фталоціаніни, цирконій, гафній, гідроліз, синтез.

ВСТУП. Останнім часом матеріали на основі фталоціанінових комплексів інтенсивно досліджують і вони знаходять застосування в таких сферах, як сенсори [1], електрокаталізатори [2], OLED [3], фотосенсибілізатори в медицині [4], їх використовують для створення штучних фотосинтетичних систем для перетворення сонячної енергії [5] тощо. Відомо, що фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію (PcM , $M = Zr, Hf$) завдяки координаційній ненасиченості центрального атома макроциклу легко піддаються модифікації за рахунок координації додаткових лігандів поза площиною макроциклу [6]. Найчастіше для отримання позаплощинно заміщених фталоціанінових комплексів цирконію та гафнію ($PcML_2$) використовують реакцію заміщення атомів хлору в дихлоридофталоціанінатах $PcMCl_2$ [7]. У процесі цієї реакції

виділяється хлороводень, який може ініціювати гідроліз лігандів, чутливих до кислотного середовища, зокрема β -кетоефірів, що може призвести до утворення побічних продуктів і до зниження чистоти та виходу цільових комплексів. Водночас в аналогічних реакціях, в яких вихідними фталоціаніновими сполуками є дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію ($PcM(OH)_2$), в результаті взаємодії з β -дикарбонільними сполуками або карбоновими кислотами утворюється вода, яка не має негативного впливу ні на вихідні речовини, ні на перебіг реакції в цілому. В літературі методи одержання $PcM(OH)_2$ описано в незначній кількості робіт [8], а їхню реакційну здатність раніше не досліджували.

Метою зазначеної роботи є оптимізація способів одержання $PcM(OH)_2$, виходячи як з алкоксидів металів, так і шляхом гідролізу

відповідних $PcMCl_2$, а також встановлення їхньої реакційної здатності в реакціях з ди-карбонільними сполуками – β -дикетонами, β -кетоефірами та карбоновими кислотами.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використано реагенти кваліфікації чда, спирти та розчинники очищено за стандартними методами.

Загальна методика синтезу $PcM(OH)_2$ у спиртових середовищах. 0,012 моль тетра-хлориду цирконію чи гафнію змішують із відповідним спиртом (20 мл) і нагрівають до 100°C (спостерігаємо виділення HCl). Потім додають 6,10 г (0,048 моль) фталодинітрилу, після його розчинення додають 1,40 г (0,023 моль) карбаміду. Реакційну суміш нагрівають до температури кипіння спирту і витримують упродовж 8–10 годин. Після охолодження розчин фільтрують, отриманий осад спочатку промивають толуолом і невеликою кількістю метанолу, а потім упродовж 4 годин екстрагують метанолом в апараті Сокслета від надлишку фталодинітрилу і продуктів можливого гідролізу тетрахлориду металу. Отриманий продукт сушать на повітрі. Виходи кінцевих продуктів наведено у таблиці 1.

Синтез $PcM(OH)_2$ шляхом гідролізу відповідних $PcMCl_2$

$PcZr(OH)_2$. 5,00 г (0,007 моль) $PcZrCl_2$ суспендували при перемішуванні та нагріванні з 25 мл 25% водного розчину аміаку. Суміш витримували за температури 95°C протягом 12 годин, охолоджували, фільтрували. Отриманий осад промили на фільтрі 3 рази по 10 мл води, потім 3 рази такою ж кількістю метанолу та 2 рази по 5 мл метилтретбутилового ефіру. Продукт сушили за кімнатної температури 24 год. Вихід: 4,15 г (88%).

$PcHf(OH)_2$. 2,26 г (0,003 моль) $PcHfCl_2$ суспендували при перемішуванні та нагріванні з 10 мл 25% водного розчину аміаку. Суміш витримували за температури 95°C протягом 6 годин, додавали ще 6 мл аміаку та витримували ще 6 год. у тих самих умовах, охолоджували, фільтрували. Осад промивали на фільтрі 3 рази по 10 мл води, потім 3 рази такою ж кількістю метанолу та 2 рази по 5 мл хлористого метилену. Продукт сушили за кімнатної температури 24 год. Вихід: 1,63 г (76%).

Загальна методика синтезу позаплощинно координованих $PcML_2$

0,4 ммоль $PcM(OH)_2$ суспендували в 10 мл толуолу, після чого додавали 1,60 ммоль ліганду і кип'ятили протягом 2–5 годин. Далі реакційну суміш фільтрували гарячою ($t = 100$ – 110°C), твердий залишок промивали гарячим толуолом. Фільтрат охолоджували, через добу кристали, які утворилися, фільтрували, промивали гексаном та сушили у вакуумі за 100°C. Виходи кінцевих продуктів наведено у таблиці 2.

$PcZr(L1)_2$. Біс(3-метилпентан-2,4-діонато)цирконій(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ- d) δ 9.48 (м, 8H), 8.18 (м, 8H), 1.31 (с, 12H), 0.71 (с, 6H).

$PcHf(L1)_2$. Біс(3-метилпентан-2,4-діонато)гафній(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ- d) δ 9.50 (м, 8H), 8.20 (м, 8H), 1.21 (с, 12H), 0.72 (с, 6H).

$Pc(ZrL2)_2$. Біс(1-феніл-4,4,4-трифлуоро-1,3-бутандіонато)цирконій (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ- d) δ 9.58 – 9.40 (м, 2H), 9.31 (дд, $J = 7.6, 1.9$ Гц, 2H), 9.15 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 1H), 9.10 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 8.92 (д, $J = 7.3$ Гц, 2H), 8.31 – 8.16 (м, 2H), 8.16 – 8.09 (м, 2H), 8.01 (тт, $J = 7.3, 1.3$ Гц, 2H), 7.97 – 7.87 (м, 2H), 7.47 – 7.34 (м, 2H),

7.14 – 6.98 (м, 4Н), 6.85 – 6.76 (м, 1Н), 6.76 – 6.69 (м, 3Н), 5.15 (с, 2Н).

$\text{Pc}(\text{HfL2})_2$. Біс(1-феніл-4,4,4-трифлуоро-1,3-бутандіонато)гафній (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.54 – 9.43 (м, 2Н), 9.31 (д, $J = 7.5$ Гц, 2Н), 9.14 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 1Н), 9.09 (д, $J = 7.5$ Гц, 1Н), 8.92 (д, $J = 7.5$ Гц, 2Н), 8.19 (т, $J = 7.2$ Гц, 2Н), 8.15 – 8.06 (м, 2Н), 8.01 (т, $J = 7.3$ Гц, 2Н), 7.95 – 7.87 (м, 2Н), 7.45 – 7.32 (м, 2Н), 7.11 – 6.96 (м, 4Н), 6.75 (дд, $J = 8.3, 1.1$ Гц, 1Н), 6.70 (дд, $J = 8.3, 1.1$ Гц, 3Н), 5.08 (с, 2Н).

$\text{Pc}(\text{ZrL3})_2$. Біс(дибензоілметанато)цирконій (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.37 (дд, $J = 5.7, 3.0$ Гц, 4Н), 9.12 (дд, $J = 5.5, 3.1$ Гц, 4Н), 8.29 (дд, $J = 5.7, 2.9$ Гц, 4Н), 8.03 (дд, $J = 5.8, 2.9$ Гц, 4Н), 7.46 (т, $J = 7.3$ Гц, 4Н), 7.22 (т, $J = 7.6$ Гц, 8Н), 7.06 – 6.99 (м, 8Н), 5.71 (с, 2Н).

$\text{Pc}(\text{HfL3})_2$. Біс(дибензоілметанато)гафній (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.28 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 4Н), 9.04 (дд, $J = 5.6, 3.0$ Гц, 4Н), 8.21 (дд, $J = 5.7, 2.9$ Гц, 4Н), 7.96 (дд, $J = 5.7, 2.9$ Гц, 4Н), 7.45 – 7.32 (м, 4Н), 7.16 – 7.05 (м, 8Н), 6.97 – 6.89 (м, 8Н), 5.58 (с, 2Н).

$\text{PcZr}(\text{L4})_2$. Біс(етил-3-оксобутаноато)цирконій (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.73 – 9.34 (м, 8Н), 8.36 – 8.06 (м, 8Н), 3.93 – 3.49 (м, 4Н), 3.34 – 2.87 (м, 2Н), 1.23 (с, 3Н), 1.06 (с, 3Н), 0.99 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н), 0.88 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcHf}(\text{L4})_2$. Біс(етил-3-оксобутаноато)гафній (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.82 – 9.01 (м, 8Н), 8.53 – 7.84 (м, 8Н), 3.90 – 3.54 (м, 4Н), 3.33 – 2.81 (м, 2Н), 1.20 (с, 3Н), 1.14 – 0.93 (м, 6Н), 0.84 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcZr}(\text{L5})_2$. Біс(ізопропіл 3-оксобутаноато)цирконій (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H ЯМР (400 МГц, хлороформ-*d*) δ 9.51 – 9.13 (м, 8Н), 8.31 – 7.75 (м, 8Н), 4.03 (п, $J = 6.3$ Гц, 1Н), 3.86 (п, $J = 6.3$ Гц, 1Н), 3.47 (с, 1Н), 3.42 (с, 1Н), 1.40 (д, $J = 7.2$ Гц, 3Н), 1.19 (д, $J = 6.3$ Гц, 3Н), 1.03 (с, 3Н), 0.79 (с, 3Н), 0.11 (д, $J = 6.3$ Гц, 3Н), 0.01 (д, $J = 6.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcHf}(\text{L5})_2$. Біс(ізопропіл 3-оксобутаноато)гафній (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-*d*) δ 9.48 – 9.16 (м, 8Н), 8.15 – 7.82 (м, 8Н), 4.02 (р, $J = 6.2$ Гц, 1Н), 3.85 (р, $J = 6.3$ Гц, 1Н), 3.50 – 3.36 (м, 2Н), 1.52 – 1.38 (м, 3Н), 1.20 (д, $J = 6.4$ Гц, 3Н), 1.03 (с, 3Н), 0.80 (с, 3Н), 0.19 – -0.03 (м, 6Н).

$\text{PcZr}(\text{L6})_2$. Біс(етил-3-оксо-3-фенілпропаноато)цирконій (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, Chloroform-*d*) δ 9.54 (дд, $J = 43.7, 7.3$ Гц, 4Н), 9.23 (дд, $J = 52.1, 7.2$ Гц, 4Н), 8.45 – 8.21 (м, 4Н), 8.13 (дт, $J = 22.7, 7.0$ Гц, 4Н), 7.49 – 7.33 (м, 2Н), 7.24 – 7.04 (м, 5Н), 6.87 – 6.78 (м, 1Н), 6.76 – 6.69 (м, 2Н), 4.53 – 4.33 (м, 2Н), 4.06 – 3.73 (м, 2Н), 3.52 – 2.98 (м, 2Н), 1.08 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н), 1.01 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcHf}(\text{L6})_2$. Біс(етил-3-оксо-3-фенілпропаноато)гафній (IV) фталоціанін (суміш *цис*- і *транс*-ізомерів). ^1H NMR (300 МГц, Chloroform-*d*) δ 9.55 (дд, $J = 42.5, 7.2$ Гц, 4Н), 9.24 (дд, $J = 50.8, 7.2$ Гц, 4Н), 8.53 – 8.02 (м, 8Н), 7.58 – 7.31 (м, 2Н), 7.25 – 7.05 (м, 5Н), 6.83 – 6.74 (м, 1Н), 6.77 – 6.67 (м, 2Н), 4.46 – 4.30 (м, 2Н), 3.98 – 3.70 (м, 2Н), 3.42 – 2.90 (м, 2Н), 1.07 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н), 0.99 (т, $J = 7.1$ Гц, 3Н).

$\text{PcZr}(\text{L7})_2$. Біс(деканато)цирконій (IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ-*d*) δ 9.20 (с, 8Н), 8.02 (с, 8Н), 1.19 (г, $J =$

6.4 Гц, 4Н), 1.07 (дт, $J = 13.8$, 7.0 Гц, 4Н), 0.97 (дт, $J = 14.7$, 6.9 Гц, 4Н), 0.88 – 0.72 (м, 10Н), 0.51 (р, $J = 7.5$ Гц, 4Н), 0.42 (т, $J = 7.5$ Гц, 4Н), 0.20 (п, $J = 7.6$ Гц, 4Н), -0.00 (п, $J = 7.6$ Гц, 4Н).

$\text{PcHf}(\text{L}7)_2$. Біс(деcanoато)гафній(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ- d) δ 9.42 – 9.11 (м, 8Н), 8.03 (дд, $J = 5.8$, 2.9 Гц, 8Н), 1.12 (п, $J = 6.5$ Гц, 4Н), 1.02 (дк, $J = 9.3$, 6.7 Гц, 4Н), 0.92 (дт, $J = 15.0$, 6.9 Гц, 4Н), 0.80 – 0.68 (м, 10Н), 0.48 (п, $J = 7.5$ Гц, 4Н), 0.40 (т, $J = 7.6$ Гц, 4Н), 0.18 (п, $J = 7.4$ Гц, 4Н), -0.00 (п, $J = 7.5$ Гц, 4Н).

$\text{PcZr}(\text{L}8)_2$. Біс(октаноато)цирконій(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ- d) δ 9.33 (м, 8Н), 8.12 (м, 8Н), 1.07 (п, $J = 7.5$, 7.5, 7.5, 7.5 Гц, 4Н), 0.81 (дт, $J = 29.5$, 7.6, 7.6 Гц, 10Н), 0.60 (п, $J = 7.6$, 7.6, 7.5, 7.5

Гц, 4Н), 0.52 (т, $J = 7.6$, 7.6 Гц, 4Н), 0.29 (п, $J = 7.7$, 7.7, 7.6, 7.6 Гц, 4Н), 0.10 (п, $J = 7.5$, 7.5, 7.1, 7.1 Гц, 4Н).

$\text{PcHf}(\text{L}8)_2$. Біс(октаноато)гафній(IV) фталоціанін. ^1H ЯМР (400 МГц, Хлороформ- d) δ 9.24 (м, 8Н), 8.06 (м, 8Н), 1.05 (м, 4Н), 0.79 (дт, $J = 22.2$, 7.6, 7.6 Гц, 10Н), 0.55 (м, 4Н), 0.42 (т, $J = 7.6$, 7.6 Гц, 4Н), 0.23 (м, 4Н), 0.03 (м, 4Н).

Одним із методів синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ є використання висококиплячих спиртів як розчинників та відповідних тетрахлоридів металів (Рис. 1, А) [8]. У результаті реакції спочатку утворюється алкоксид металу і тільки після повного виділення хлороводню він реагує з фталодинітрилом.

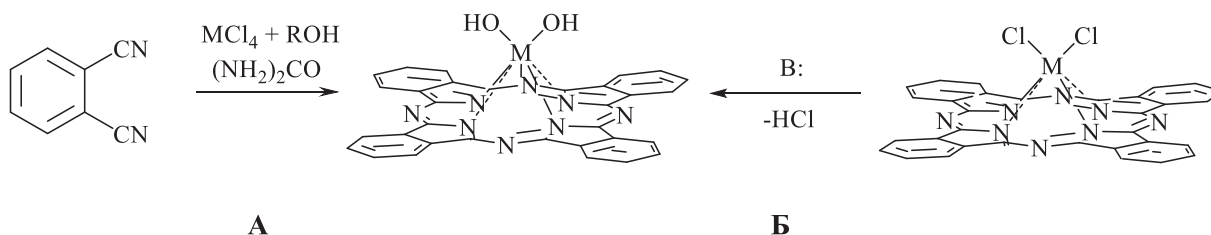


Рис. 1. Методи синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ з алкоксидів металів (А) та шляхом гідролізу PcMCl_2 (Б)
Fig. 1. Synthesis of $\text{PcM}(\text{OH})_2$ from metal alkoxides (A) and by hydrolysis of PcMCl_2 (B).

Усі реакції проводили за присутності карбаміду, оскільки автори роботи [8] показали на прикладі синтезу фталоціаніну титанілу, що за відсутності донору аміаку в значній кількості утворюється безметальний фталоціанін. Нами проведено цю реакцію в трьох різних спиртах при кип'ятінні за температур від 140 до 220°C (таблиця 1). Згідно з даними, наведеними в таблиці 1, підвищення температури реакційної суміші не призводить до збільшення виходів кінцевих продуктів. Такий

метод синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ призводить до досить низьких виходів реакції (25–40%), за даними ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу на метал чистота отриманих комплексів не є високою. Також спостерігали значно нижчий вихід дигідроксофталоціанінату гафнію (25–28%) порівняно з цирконієвим аналогом (38–40%). Ця реакція загалом не відбувається при проведенні її без карбаміду або за присутності піридину замість карбаміду. Без додавання карбаміду ця реакція взагалі не відбувається. Така

вимогливість до умов проведення синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ суттєво відрізняється від отримання фталоціаніну титанілу (PcTiO), виходячи з його алкоксиду. Вихід PcTiO становить близько 60% незалежно від присутності карбаміду.

Таблиця 1

Умови синтезу $\text{PcM}(\text{OH})_2$ з алкоксидів металів та шляхом гідролізу PcMCl_2

Table 1.

Synthesis conditions of the $\text{PcM}(\text{OH})_2$ from metal alkoxides and by hydrolysis of the PcMCl_2 .

Синтез з алкоксидів металів				
Метал	Спирт/реагент	T, °C	Час, год.	Вихід, %
Zr	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	140	10	38
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	40
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	40
Hf	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	140	10	25
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	27
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	28
Гідроліз PcMCl_2				
Zr	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	120	8	0
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	*
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	*
	NH_4OH	20	72	*
	NH_4OH	95	12	88
Hf	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	120	8	0
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	180	8	*
	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$	220	8	*
	NH_4OH	20	72	*
	NH_4OH	95	12	76

* частковий гідроліз.

Іншим методом одержання $\text{PcM}(\text{OH})_2$ є гідроліз відповідних PcMCl_2 (рис. 1, Б). Як зазначають автори [9], PcMCl_2 є нестабільними і в процесі очищення гідролізуються до продуктів загальної формули $\text{PcM}(\text{OH})_2$, де $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$. Нами встановлено, що дихлоридні фталоціанінові комплекси цирконію

та гафнію більш гідролітично стійкі, ніж вважали автори [9]. Так, при кип'ятінні протягом 8 годин у бутанолі, насиченому водою, гідроліз не відбувається взагалі, а при взаємодії з 10% водним розчином аміаку протягом 72 годин за кімнатної температури спостерігали лише частковий гідроліз

PcMCl_2 . Також неповний гідроліз спостерігаємо при використанні систем вода – піридин чи триетиламін. Нами було визначено, що найкраще гідроліз PcMCl_2 відбувається з 25% водним розчином аміаку при кип'ятінні протягом 12 годин (таблиця 1).

Реакційну здатність $\text{PcM}(\text{OH})_2$ було досліджено при взаємодії з β -дикетонами, β -кетоефірами і аліфатичними карбоновими кислотами (рис. 2) та порівняно з реакційною здатністю PcMCl_2 , отриманою в попередніх роботах [10–12].

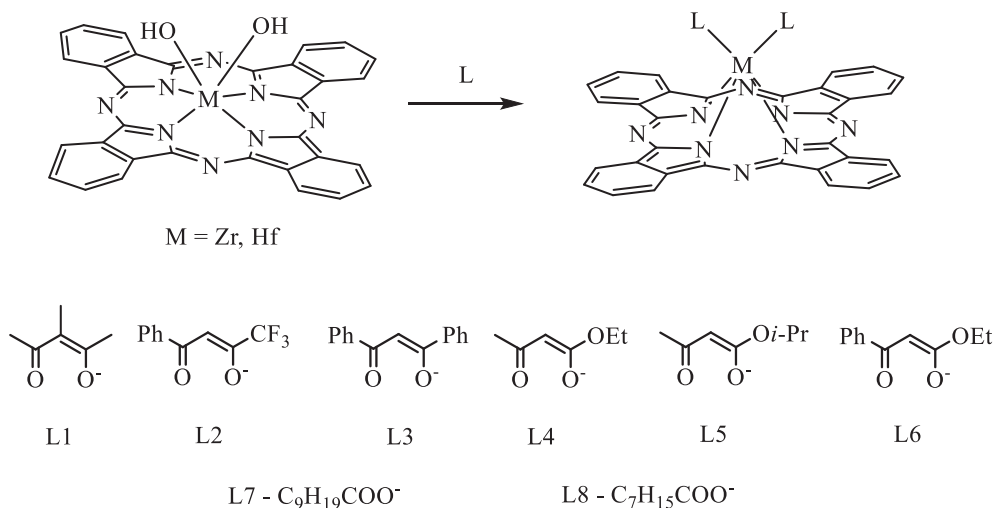


Рис. 2. Схема синтезу біс(β -дикетонато)- та диалканоатофталоціанінатів цирконію та гафнію PcML_2 , виходячи з $\text{PcM}(\text{OH})_2$

Fig. 2. Scheme of synthesis bis(β -diketonato)- and bis(alkanoato)- phthalocyaninates zirconium and hafnium from $\text{PcM}(\text{OH})_2$.

Встановлено, що реакційна здатність $\text{PcM}(\text{OH})_2$ є подібною до PcMCl_2 (таблиця 2). Однак слід відзначити, що у випадку синтезу β -кетоефірних фталоціанінових комплексів використання відповідного $\text{PcM}(\text{OH})_2$ призводить до значного збільшення виходу кінцевих продуктів реакції порівняно з PcMCl_2 . Такий ефект можна пояснювати тим, що в процесі реакції з $\text{PcM}(\text{OH})_2$ не виділяється хлороводень та, відповідно, не відбувається гідроліз складноєфірної групи.

ВИСНОВКИ. Таким чином, було встановлено, що синтез $\text{PcM}(\text{OH})_2$ виходячи з відповідних алкоксидів, відбувається з не-

високими виходами (25–40%), підвищення температури реакції від 140 до 220°C не призводить до їхнього суттєвого збільшення. Виявлено, що гідроліз PcMCl_2 слід проводити в більш жорстких умовах, ніж це було описано раніше, що дає можливість отримати $\text{PcM}(\text{OH})_2$ з високими виходами. Реакційна здатність $\text{PcM}(\text{OH})_2$ в реакціях лігандного обміну не відрізняється від відповідних PcMCl_2 за винятком реакцій з лігандами, чутливими до кислотного середовища, наприклад, β -дикарбонільними сполуками. Застосування $\text{PcM}(\text{OH})_2$ як вихідних комплексів у таких випадках забезпечує вищі виходи та рівень чистоти цільових продуктів.

Таблиця 2

Умови проведення реакцій та виходи позаплощинно координованих PcML_2 комплексів, виходячи з $\text{PcM}(\text{OH})_2$

Table 2.

Reaction conditions and yields of out-of-plane coordinated PcML_2 complexes from $\text{PcM}(\text{OH})_2$.

Комплекс	Час реакції, год.	Вихід реакції, %
$\text{PcZr}(\text{L1})_2$	3	57
$\text{PcHf}(\text{L1})_2$	3	74
$\text{PcZr}(\text{L2})_2$	5	77
$\text{PcHf}(\text{L2})_2$	5	50
$\text{PcZr}(\text{L3})_2$	5	53
$\text{PcHf}(\text{L3})_2$	5	36
$\text{PcZr}(\text{L4})_2$	3	60
$\text{PcHf}(\text{L4})_2$	3	46
$\text{PcZr}(\text{L5})_2$	5	85
$\text{PcHf}(\text{L5})_2$	5	60
$\text{PcZr}(\text{L6})_2$	3	64
$\text{PcHf}(\text{L6})_2$	3	45
$\text{PcZr}(\text{L7})_2$	2	63
$\text{PcHf}(\text{L7})_2$	2	73
$\text{PcZr}(\text{L8})_2$	3	73
$\text{PcHf}(\text{L8})_2$	3	83



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Молекулярний дизайн, спрямований синтез, фізико-, біо-, хімічне дослідження координаційних та супрамолекулярних систем біогенних, фармацевтично-важливих металів для медицини і техніки», державний реєстраційний номер: 0121U108899. Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проєкту 0122U002204.

ZIRCONIUM AND HAFNIUM DIHYDROXY-PHTHALOCYANINATES: METHODS OF SYNTHESIS AND REACTIVITY.

V. Chernii*, I. Tretyakova, N. Fedosova,
I. Denysenko, Y. Dovbii, V. Kovalska

V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34, Palladin Ave, 03680, Kyiv, Ukraine

*e-mail: v.chernii@gmail.com

Usually in order to obtain out-of-plane substituted phthalocyanine complexes of zirconium and hafnium (PcML_2), the reaction of substitution of chlorine atoms in dichlorodiphthalocyaninates PcMCl_2 is used. However, this method has some limitations because during this reaction, hydrogen chloride is released, which can initiate the hydrolysis of starting compounds sensitive to an acidic environment, in particular, β -ketoesters, which, in turn, can lead to the formation of by-products and, accordingly, to a decrease purity and yield of target complexes. At the same time, in similar reactions in which the initial phthalocyanine compounds are dihydroxyphthalocyaninates of zirconium and hafnium ($\text{PcM}(\text{OH})_2$), as a result of interaction with dicarbonyl compounds or carboxylic acids, water is formed, which does not have a negative effect on the starting substances or on the course of the reaction as a whole. Methods of obtaining zirconium and hafnium dihydroxyphthalocyaninates based on metal alkoxides and by hydrolysis of the corresponding PcMCl_2 were investigated in the work. It was established that the synthesis of $\text{PcM}(\text{OH})_2$ based

on the corresponding alkoxides occurs with low yields (25–40%), increasing the reaction temperature from 140 to 220°C does not lead to their significant increase. It was found that the hydrolysis of PcMCl_2 should be carried out under more stringent conditions than previously described, which makes it possible to obtain $\text{PcM}(\text{OH})_2$ with high yields.

The reactivity of $\text{PcM}(\text{OH})_2$ was investigated when interacting with β -diketones and aliphatic carboxylic acids and compared with the reactivity of PcMCl_2 . It was established that the reactivity of $\text{PcM}(\text{OH})_2$ is similar to PcMCl_2 . However, it should be noted that in the case of the synthesis of β -ketoester phthalocyanine complexes, the use of the corresponding $\text{PcM}(\text{OH})_2$ leads to a significant increase in the yield of the final products of the reaction compared to PcMCl_2 . This effect can be explained by the fact that hydrogen chloride is not released during the reaction with $\text{PcM}(\text{OH})_2$ and, accordingly, hydrolysis of the ester group does not occur.

Key words: phthalocyanines, zirconium, hafnium, hydrolysis, synthesis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Sharma A.K., Debnath A.K., Aswal D.K., Mahajan A. Room temperature ppb level detection of chlorine using peripherally alkoxy substituted phthalocyanine/SWCNTs based chemiresistive sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2022. **350**: 130870
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130870>
2. Nxele S.R., Oluwole D.O., Nyokong T. Electrocatalytic activity of a push pull Co(II) phthalocyanine in the presence of graphitic carbon nitride quantum dots. *Electrochim. Acta*, 2019. **326**: 134978,
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134978>
3. Abbasi F., Ghorashi S.M.B., Eskandarian P., Zabolian H. Investigating the effect of copper phthalocyanine-emitting dopant on the production of near-infrared organic light-emitting diodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2022. **33** (13): 10494–10503.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-08036-9>
4. Yu W., Ye M., Zhu J., Wang Y., Liang C., Tang J., Tao H., Shen Y. Zinc phthalocyanine encapsulated in polymer micelles as a potent photosensitizer for the photodynamic therapy of osteosarcoma. *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.*, 2018. **14** (4): 1099–1110,
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.02.005>
5. Nikoloudakis E., López-Duarte I., Charalambidis G., Ladomenou K., Ince M., Coutsolelos A.G. Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H_2 production and CO_2 reduction. *Chem. Soc. Rev.*, 2022. **51** (16): 6965–7045,
<https://doi.org/10.1039/d2cs00183g>
6. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with organic ligands. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 2001. **5**(10): 731–734,
<https://doi.org/10.1002/jpp.384>
7. Tomachynski L.A., Tret'yakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziejcz J., Gerasymchuk Y.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): 256–2581,
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
8. Yao J., Yonehara H., Pac Ch. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato) titanium (IV) and application to other metal phthalocyanines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995. **68**(3):1001–1005,
<https://doi.org/10.1246/bcsj.68.1001>
9. 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**(7): 991–995,
<https://doi.org/10.1021/ic00201a006>
10. Chernii V. Ya., Bon V.V., Tret'yakova 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 Pigments*, 2012. **94**(2): 187–194,
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>

11. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu., Chernega A., 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**(5): 1493–1501, <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.035>
 12. Tretyakova, I.N.; Chernii, V Ya; 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**(1): 67–72, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>
- REFERENCES**
1. Sharma A.K., Debnath A.K., Aswal D.K., Mahajan A. Room temperature ppb level detection of chlorine using peripherally alkoxy substituted phthalocyanine/SWCNTs based chemiresistive sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 2022. **350**: 130870. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130870>
 2. Nxele S.R., Oluwole D.O., Nyokong T. Electrocatalytic activity of a push pull Co(II) phthalocyanine in the presence of graphitic carbon nitride quantum dots. *Electrochim. Acta*. 2019. **326**: 134978. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134978>
 3. Abbasi F., Ghorashi S.M.B., Eskandarian P., Zabolian H. Investigating the effect of copper phthalocyanine-emitting dopant on the production of near-infrared organic light-emitting diodes. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. **33** (13): 10494–10503, <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08036-9>
 4. Yu W., Ye M., Zhu J., Wang Y., Liang C., Tang J., Tao H., Shen Y. Zinc phthalocyanine encapsulated in polymer micelles as a potent photosensitizer for the photodynamic therapy of osteosarcoma. *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.* 2018. **14** (4): 1099–1110. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.02.005>
 5. Nikoloudakis E., López-Duarte I., Charalambidis G., Ladomenou K., Ince M., Coutsolelos A.G. Porphyrins and phthalocyanines as biomimetic tools for photocatalytic H_2 production and CO_2 reduction. *Chem. Soc. Rev.* 2022. **51** (16): 6965–7045, <https://doi.org/10.1039/d2cs00183g>
 6. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Synthesis and properties of axially substituted zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyanines with organic ligands. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2001. **5**(10): 731–734, <https://doi.org/10.1002/jpp.384>
 7. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziejcz J., Gerasymchuk Y.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>
 8. Yao J., Yonehara H., Pac Ch. A convenient synthetic method for pure oxo(phthalocyaninato) titanium (IV) and application to other metal phthalocyanines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995. **68**(3):1001–1005, <https://doi.org/10.1246/bcsj.68.1001>
 9. 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**(7): 991–995. <https://doi.org/10.1021/ic00201a006>
 10. Chernii V. Ya., 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 Pigments*. 2012. **94**(2): 187–194, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>
 11. Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kolotilova Yu.Yu., Chernega A., 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**(5): 1493–1501. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.035>
 12. Tretyakova I.N., Chernii V Ya., 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**(1): 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.013>

Стаття надійшла 12. 03. 2023.