

## РЕАКЦІЇ ОБМІНУ ДЕКАНОАТНИХ ЛІГАНДІВ ФТАЛОЦІАНІНІВ ЦИРКОНІЮ ТА ГАФНІЮ

Н. М. Федосова, В. Я. Черній\*

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

У роботі досліджено реакції обміну деканоатних лігандів у ди(деканоато)фталоціанінатах цирконію та гафнію на заміщені бензойні та цинамову кислоту. Методом ПМР підтверджено будову отриманих комплексів, а також встановлено їхню реакційну здатність у реакціях із дибензоїлметаном. Досліджено вплив ди(арилато)- і ди(цинамоїлато) лігандів на електронні спектри поглинання отриманих сполук у різних розчинниках. Показано вплив полярності розчинників на поглинання в ближньому ІЧ-діапазоні.

**Ключові слова:** фталоціаніни, цирконій, гафній, синтез, арилатні ліганди, цинамоїлатні ліганди.

**ВСТУП.** Фталоціанінові комплекси металів, зокрема цирконію та гафнію, знаходять застосування як електрохромні [1] та фотодинамічні матеріали [2], антифібрилогенні агенти [3], каталізатори [4] тощо. Для зміни їхніх фізичних та хімічних властивостей зазвичай вводять різноманітні замісники на периферії макроциклічного ліганду. Існує два підходи до цього методу – перший ґрунтується на багатостадійному синтезі прекурсорів – заміщених о-динітрилів, а другий – на безпосередньому заміщенні груп у вже сформованому макроциклі [5]. Обидва ці методи мають певні переваги, але й велику кількість недоліків. Основні з них – це багатостадійність синтезу, і як результат – низькі виходи у випадку одер-

жання прекурсорів; а стосовно модифікації сформованого макроциклу – вузьке коло субстратів, придатних до використання. Також слід враховувати, що більшість таких реакцій призводить до сполук нестехіометричного складу [5].

Проте існує інший перспективний підхід до синтезу фталоціанінових систем, позбавлених цих недоліків. Це реакції за участю координаційно ненасиченого центрального атома металу макроциклу [6, 7]. Фталоціанінові комплекси цирконію та гафнію завдяки своїм високим координаційним числам здатні приєднувати до центрального атома металу макроциклу широке коло лігандів [8–12]. Це можуть бути пірокатехіни, бета-дикетони та кетоефіри, карбонові

кислоти тощо. Здебільшого ці комплекси є стабільними. Проте у випадку біскарбоксилатних комплексів цирконію та гафнію було встановлено, що позаплощинні алкілкарбоксилатні ліганди легко обмінюються на бета-дикарбоніли з утворенням відповідних похідних [13]. У цій роботі досліджено взаємодію ди(деканато)фталоціанінів цирконію та гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами. Відомо, що вони є більш сильними, ніж аліфатичні

кислоти, тому мусить відбуватися реакція обміну карбоксилатних лігандів, яку представлено на рис.1.

Метою зазначеної роботи було встановлення можливості лігандного обміну ди(деканато)фталоціанінатів цирконію і гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами, дослідження спектральних характеристик у різноманітних розчинниках та їхньої взаємодії з дибензоїлметаном.

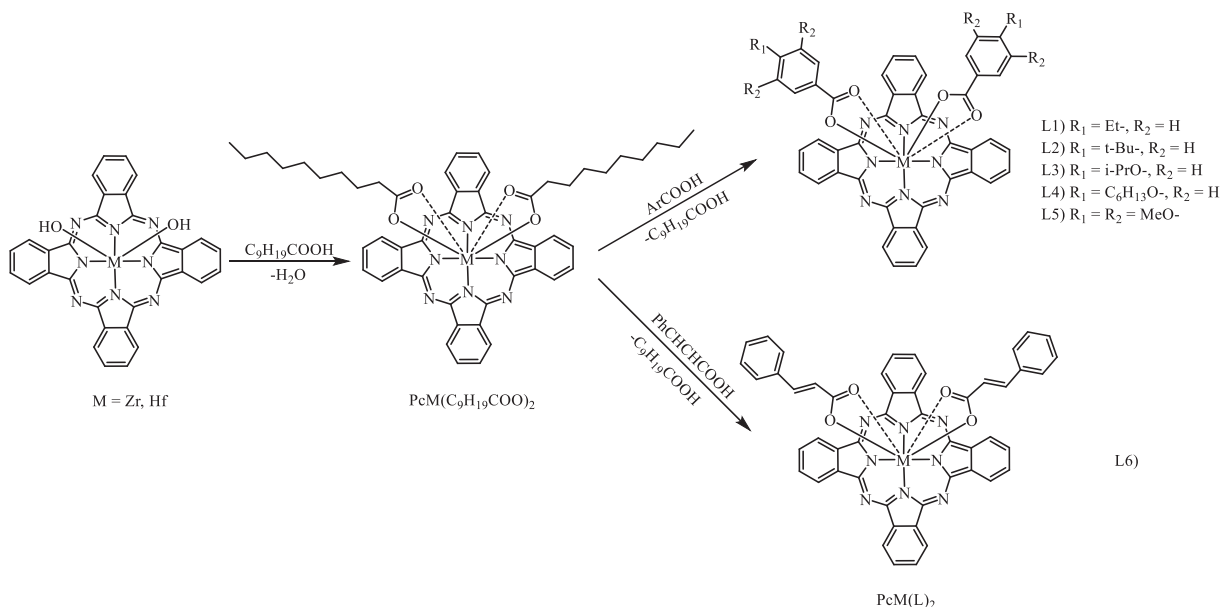


Рис. 1. Схема синтезу ди(деканато)фталоціанінатів цирконію і гафнію та ди(арилато) (L1–L5) і ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію (L6)

Fig. 1. Scheme of synthesis of di(decanoato)phthalocyaninates of zirconium and hafnium and di-(arylato) (L1–L5) and di-(cinamoylato)phthalocyaninates of zirconium and hafnium (L6).

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** У роботі використано реагенти марки «ЧДА», розчинники очищено за стандартними методами.

ПМР-спектри записували в  $\text{CDCl}_3$  на ЯМР-спектрометрі Varian із тактовою час-

тотою для протонів 400 МГц. Як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан (ТМС). Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 у кварцових кюветах 10×10 мм у бензолі, хлористому метилени,

диметилформаміді, ацетонітрилі і метанолі. Всі зняті спектри було нормалізовано, для того щоб їх можна було порівнювати безпосередньо, незалежно від деталей експерименту. Для цього брали найбільше значення поглинання (Q-смука) та ділили поглинання В-смуки на це число.

#### *Синтез вихідних комплексів*

Дигідроксофталоціанінати цирконію та гафнію одержано згідно [14].

*Ди(деканоато)фталоціанінати цирконію та гафнію.* До 10 ммоль дигідроксофталоціанінатів цирконію та гафнію (6.5 гр та 7.4 гр відповідно) у 80 мл ксилолу додають по 22 ммоль деканоатної кислоти (4.13 гр). Суміш кип'ятять протягом 3 годин, потім фільтрують гарячою. Фільтрат охолоджують до -15 °С, відфільтровують осад, що утворився. Промивають на фільтрі три рази по 30 мл ізопропанолу, потім 2 рази по 25 мл гексану. Сушать протягом 6 годин за 100 °С.

$\text{PcZr}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$ . Ди(деканоато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$ . Вихід 7.23 г (76,4%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.20 (с, 8H), 8.02 (с, 8H), 1.19 (г,  $J = 6.8, 6.8, 6.8, 6.4, 6.4$  Гц, 4H), 1.07 (дт,  $J = 13.8, 7.0, 7.0$  Гц, 4H), 0.97 (дт,  $J = 14.7, 6.9, 6.9$  Гц, 4H), 0.80 (м, 10H), 0.51 (п,  $J = 7.5, 7.5, 7.5, 7.5$  Гц, 4H), 0.42 (т,  $J = 7.5, 7.5$  Гц, 4H), 0.20 (п,  $J = 7.8, 7.8, 7.6, 7.6$  Гц, 4H), 0.00 (п,  $J = 7.6, 7.6, 7.4, 7.4$  Гц, 4H).

$\text{PcHf}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$ . Ди(деканоато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{HfN}_8\text{O}_4$ . Вихід 8.53 г (82.5%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.27 (м, 8H), 8.03 (дд,  $J = 5.8, 2.9$  Гц, 8H), 1.12 (п,  $J = 6.6, 6.6, 6.5, 6.5$  Гц, 4H), 1.02 (дк,  $J = 9.3, 6.7, 6.7, 6.6$  Гц, 4H), 0.92 (дт,  $J = 15.0, 6.9, 6.9$  Гц, 4H), 0.75 (м, 10H), 0.48 (п,  $J = 7.5, 7.5, 7.4, 7.4$  Гц, 4H), 0.40 (т,  $J = 7.6, 7.6$  Гц, 4H), 0.18 (п,  $J = 7.5, 7.5, 7.4, 7.4$  Гц, 4H), 0.00 (п,  $J = 7.5, 7.5, 7.3, 7.3$  Гц, 4H).

#### *Синтез ди(арилато)- і ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію*

*Ди(4-етилбензоато)фталоціанінати цирконію та гафнію.* До 0.1 ммоль ди(деканоато)фталоціанінатів цирконію та гафнію (95 і 103 мг відповідно) додають 0.22 ммоль (33 мг) 4-етилбензойної кислоти в 3 мл диметилформаміду. Реакційну суміш нагрівають за 110 °С упродовж 3 годин. Потім охолоджують до 50 °С та додають 3 мл метанолу, нагрівають до кипіння і додають 1 мл води. Реакційну суміш охолоджують і фільтрують. Осад тричі промивають метанолом по 5 мл і сушать упродовж 6 годин за 100 °С.

$\text{PcZr}(\text{L1})_2$ . Ди(4-етилбензоато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$ . Вихід 74.2 мг (82.3%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.41 (м, 8H), 8.27 (м, 8H), 6.68 (м, 8H), 2.34 (м, 4H), 0.93 (м, 6H).

$\text{PcHf}(\text{L1})_2$ . Ди(4-етилбензоато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{HfN}_8\text{O}_4$ . Вихід 80.5 мг (81.4%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.51 (с, 8H), 8.22 (с, 8H), 6.63 (м, 8H), 2.32 (м, 4H), 0.91 (м, 6H).

Загальна методика синтезу ди(арилато) та ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію.

До 0.1 ммоль ди(деканоато)фталоціанінатів цирконію та гафнію (95 і 103 мг відповідно) додають 0.22 ммоль відповідної кислоти в 1 мл ксилолу. Реакційну суміш кип'ятять за 120 °С упродовж 3 годин. По закінченню реакції реакційну суміш охолоджують до 80 °С та додають 3 мл ізопропанолу. Осад, що виділився, фільтрують та тричі промивають на фільтрі ізопропанолом по 5 мл і сушать упродовж 6 годин за 100 °С.

$\text{PcZr}(\text{L2})_2$ . Ди(4-трет-бутилатобензоато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$ . Вихід 80.0 мг (83.5%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  9.50 (м, 8H), 8.18 (м, 8H), 6.80 (д,  $J = 8.3$  Гц, 4H), 6.67 (д,  $J = 8.2$  Гц, 4H), 0.99 (с, 18H).

$\text{PcHf}(\text{L2})_2$ . Ди(4-трет-бутилатобензоато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{HfN}_8\text{O}_4$ . Вихід 94.6 мг (90.5%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.62 (м, 8H), 7.99 (м, 8H), 6.83 (д,  $J = 8.3$  Гц, 4H), 6.92 (д,  $J = 8.2$  Гц, 4H), 0.91 (с, 18H).

$\text{PcZr}(\text{L3})_2$ . Ди(4-ізопропоксибензоато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zr}$ . Вихід 88.3 мг (91.8%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.41 (м, 8H), 8.11 (м, 8H), 6.64 (д,  $J = 8.6$  Гц, 4H), 6.21 (д,  $J = 8.6$  Гц, 4H), 4.23 (дд,  $J = 12.1$ , 6.1 Гц, 2H), 1.08 (д,  $J = 6.1$  Гц, 12H).

$\text{PcHf}(\text{L3})_2$ . Ди(4-ізопропоксибензоато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{HfN}_8\text{O}_6$ . Вихід 82.3 мг (78.4%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.48 (м, 8H), 8.23 (м, 8H), 6.59 (д,  $J = 8.6$  Гц, 4H), 6.01 (д,  $J = 8.6$  Гц, 4H), 4.17 (дд,  $J = 12.1$ , 6.1 Гц, 2H), 1.03 (д,  $J = 6.1$  Гц, 12H).

$\text{PcZr}(\text{L4})_2$ . Ди(4-оксо-н-гексаноатобензоато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zr}$ . Вихід 98.7 мг (94.4%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.37 (м, 8H), 8.09 (м, 8H), 6.65 (д,  $J = 8.7$  Гц, 4H), 6.24 (д,  $J = 18.5$  Гц, 4H), 3.59 (м, 4H), 1.55 (м, 6H), 1.22 (м, 8H), 0.75 (м, 8H).

$\text{PcHf}(\text{L4})_2$ . Ди(4-оксо-н-гексаноатобензоато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{HfN}_8\text{O}_6$ . Вихід 90.0 мг (79.4%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.45 (м, 8H), 8.09 (д,  $J = 91.5$  Гц, 8H), 6.65 (д,  $J = 7.5$  Гц, 4H), 6.24 (д,  $J = 17.7$  Гц, 4H), 3.59 (м, 4H), 1.55 (м, 4H), 1.21 (м, 8H), 0.84 (м, 6H), 0.57 (м, 4H).

$\text{PcZr}(\text{L5})_2$ . Ди(3,4,5-триметоксибензоато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Zr}$ . Вихід 99.3 мг (96.7%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.39 (м, 8H), 8.12 (м, 8H), 5.89 (с, 4H), 3.53 (с, 6H), 3.43 (с, 12H).

$\text{PcHf}(\text{L5})_2$ . Ди(3,4,5-триметоксибензоато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{52}\text{H}_{38}\text{HfN}_8\text{O}_{10}$ . Вихід 103.8 мг (93.2%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  9.44 (м, 8H), 8.03 (м, 8H), 5.77 (с, 4H), 3.48 (с, 6H), 3.13 (с, 12H).

$\text{PcZr}(\text{L6})_2$ . Ди(цинамоїлато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$ . Вихід 78.2 мг (87.0%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.44 (м, 8H), 8.14 (м, 8H), 7.09 (т,  $J = 7.2$ , 7.2 Гц, 2H), 7.02 (т,  $J = 7.6$ , 7.6 Гц, 4H), 6.84 (д,  $J = 7.7$  Гц, 4H), 6.35 (д,  $J = 15.9$  Гц, 2H), 4.78 (д,  $J = 15.9$  Гц, 2H).

$\text{PcHf}(\text{L6})_2$ . Ди(циннамоїлато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{50}\text{H}_{30}\text{HfN}_8\text{O}_4$ . Вихід 91.3 мг (92.7%).  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.11 (м, 8H), 8.20 (м, 8H), 7.13 (т,  $J = 7.2$ , 7.2 Гц, 2H), 7.07 (т,  $J = 7.6$ , 7.6 Гц, 4H), 6.76 (д,  $J = 7.7$  Гц, 4H), 6.42 (д,  $J = 15.9$  Гц, 2H), 4.88 (д,  $J = 15.9$  Гц, 2H).

*Синтез біс(дибензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію*

Загальна методика. До наважки 0.05 ммоль ди(арилато)фталоціанінатів цирконію (гафнію) в 1 мл ксилолу додають 25 мг дибензоїлметану (10% надлишок). Реакційну суміш кип'ятять протягом 2 годин, охолоджують до  $70^\circ\text{C}$  та додають 5 мл гексану. Розчин витримують протягом 5 годин за  $4^\circ\text{C}$  та фільтрують. Промивають на фільтрі 3 рази по 5 мл гексану та сушать протягом 6 годин за  $100^\circ\text{C}$ . Залежно від вихідних комплексів вихід ди(добензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію складає близько 85–95%.

$\text{PcZr}(\text{Dbm})_2$ . Ди(дибензоїлметанато)фталоціанінат цирконію.  $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$ .  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.36 (дд,  $J = 5.5$ , 3.0 Гц, 4H), 9.11 (дд,  $J = 5.5$ , 3.0 Гц, 4H), 8.29 (дд,  $J = 5.8$ , 2.9 Гц, 4H), 8.03 (дд,  $J = 5.8$ , 2.8 Гц, 4H), 7.46 (т,  $J = 7.2$  Гц, 4H), 7.22 (т,  $J = 7.5$  Гц, 8H), 7.02 (д,  $J = 4.0$  Гц, 8H), 5.71 (с, 2H).

$\text{PcHf}(\text{Dbm})_2$ . Ди(дибензоїлметанато)фталоціанінат гафнію.  $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{HfN}_8\text{O}_4$ .  $^1\text{H}$  ЯМР

(400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.37 (дд,  $J = 5.6, 2.9$  Гц, 4Н), 9.13 (дд,  $J = 5.6, 3.0$  Гц, 4Н), 8.30 (дд,  $J = 5.7, 2.8$  Гц, 4Н), 8.05 (дд,  $J = 5.8, 2.8$  Гц, 4Н), 7.47 (тт,  $J = 7.3, 1.2$  Гц, 4Н), 7.22 (дд,  $J = 8.2, 7.3$  Гц, 8Н), 7.07 – 6.91 (м, 8Н), 5.67 (с, 2Н).

Встановлено, що в результаті взаємодії ди(деканато)фталоціанінатів цирконію та гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами відбувається обмін деканонатних лігандів на арилоатні (рис. 1). У ПМР-спектрах всіх отриманих у результаті цієї реакції комплексів відсутні сигнала

ли протонів вихідних деканонатних лігандів в області 1.1–0 м.ч. (рис. 2, А). Натомість у спектрах присутні сигнали заміщених бензоатних або цинаматних лігандів. Наприклад, у випадку комплексів із 4-заміщеними бензойними кислотами у ПМР-спектрах спостерігають сигнали, характерні для пара-заміщених бензольних ядер позаплощинно координованих лігандів (два дублети), які знаходяться в більш сильному полі відносно вихідних бензойних кислот (рис. 2, Б).

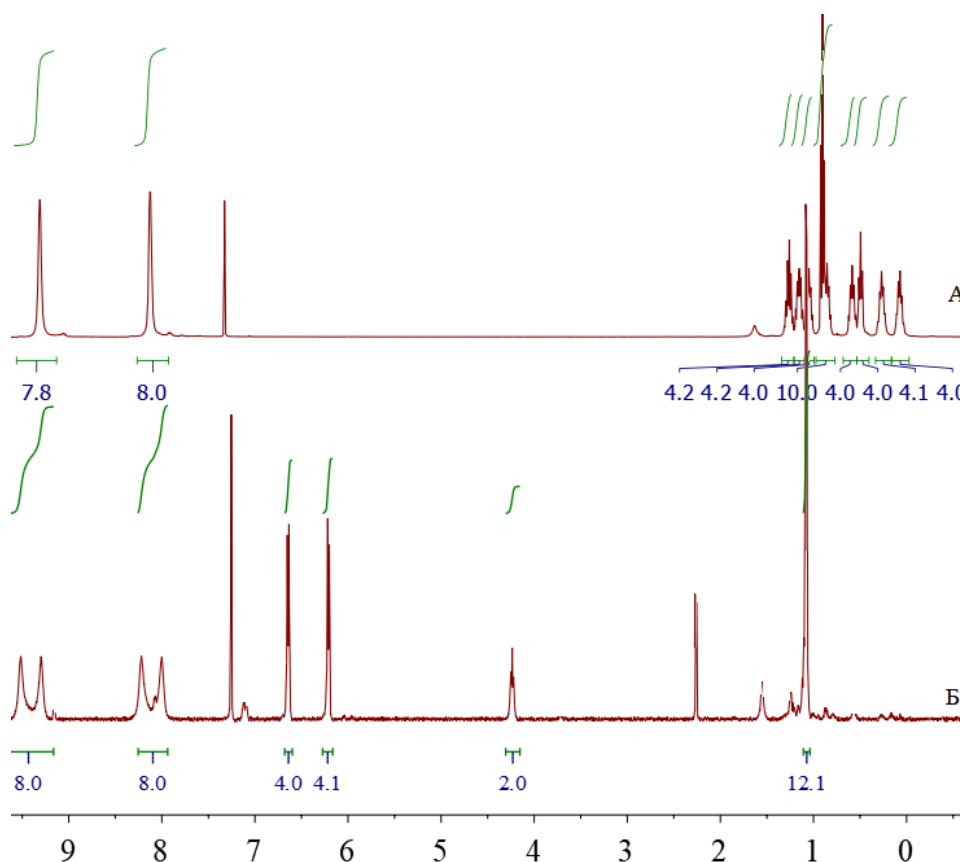


Рис. 2. ПМР-спектри ди(деканато)фталоціанінату цирконію (А) та ди(4-ізопропоксибензоато)-фталоціанінату цирконію (Б)

Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR-spectra of zirconium di(decanoato)phthalocyaninate (A) and zirconium di-(4-isopropoxybenzoato)phthalocyaninate (B).

Всі отримані комплекси являють собою кристалічні речовини синього кольору, розчинні у бензолі, ксилолі та хлороформі і малорозчинні у полярних розчинниках. Електронні спектри поглинання фталоціанінових комплексів характеризуються смугами В- (Core) в області 333–340 нм, Q – в області 690 нм та її коливальним супутником в області 625 нм, що є типовим для фталоціанінатів. Відомо, що найбільш чутливою до структурних змін молекули фталоціаніну є довгохвильова Q-смуга [14]. Було досліджено вплив ди(арилато)- і ди(цинамоїлато) лігандів на спектральну поведінку отриманих сполук у бензолі, хлористому метилени, диметилформаміді, ацетонітрилі і метанолі (розчинники наведе-

дено в порядку збільшення їхньої відносної полярності [15]). Встановлено, що заміна деканоатних лігандів на арилато- або цинамоїлатні у фталоціанінатах цирконію та гафнію істотно не впливає на положення Q-смуги в ЕСП. Проте наявні дані в таблиці свідчать про сольватохромізм отриманих комплексів. Максимуми Q-смуги в розчинниках із низькою відносною полярністю знаходяться в межах 687–689 нм, при її збільшенні спостерігаємо гіпсохромний зсув максимуму приблизно на 10–12 нм. Положення максимуму В-смуги практично не залежить від природи розчинника, проте можна помітити тенденцію до збільшення відносної інтенсивності цієї смуги в більш полярних розчинниках.

Табл.

Дані ЕСП ( $\lambda_{\max}$ ; нормалізована інтенсивність) ди(деканоато), ди(арилато) та ди(цинамоїлато)фталоціанінатів цирконію та гафнію у різних розчинниках

Table.

Spectral data ( $\lambda_{\max}$ ; normalized intensity) of zirconium and hafnium di(decanoato), di(arylato) and di(cinnamoylato)phthalocyaninates in different solvents.

| Сполука                                               | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |              | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |              | DMF          |              | AN           |              | MeOH         |              |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                                                       | B-                            | Q-           | B-                              | Q-           | B-           | Q-           | B-           | Q-           | B-           | Q-           |
| PcZr(C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COO) <sub>2</sub> | 341;<br>0.35                  | 682;<br>1.00 | 337;<br>0.40                    | 682;<br>1.00 | 341;<br>0.35 | 679;<br>1.00 | 338;<br>0.46 | 677;<br>1.00 | 340;<br>0.53 | 677;<br>1.00 |
| PcHf(C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COO) <sub>2</sub> | 343;<br>0.35                  | 680;<br>1.00 | 335;<br>0.38                    | 687;<br>1.00 | 340;<br>0.36 | 680;<br>1.00 | 336;<br>0.40 | 679;<br>1.00 | 342;<br>0.53 | 676;<br>1.00 |
| PcZr(L1) <sub>2</sub>                                 | 345;<br>0.30                  | 684;<br>1.00 | 336;<br>0.37                    | 688;<br>1.00 | 341;<br>0.37 | 679;<br>1.00 | 338;<br>0.48 | 679;<br>1.00 | 343;<br>0.33 | 676;<br>1.00 |
| PcHf(L1) <sub>2</sub>                                 | 343;<br>0.33                  | 686;<br>1.00 | 336;<br>0.34                    | 688;<br>1.00 | 341;<br>0.32 | 680;<br>1.00 | 338;<br>0.44 | 679;<br>1.00 | 341;<br>0.35 | 677;<br>1.00 |
| PcZr(L2) <sub>2</sub>                                 | 346;<br>0.31                  | 685;<br>1.00 | 336;<br>0.38                    | 689;<br>1.00 | 342;<br>0.36 | 679;<br>1.00 | 338;<br>0.47 | 678;<br>1.00 | 343;<br>0.34 | 677;<br>1.00 |
| PcHf(L2) <sub>2</sub>                                 | 342;<br>0.32                  | 686;<br>1.00 | 335;<br>0.36                    | 688;<br>1.00 | 342;<br>0.35 | 680;<br>1.00 | 337;<br>0.41 | 679;<br>1.00 | 342;<br>0.38 | 676;<br>1.00 |



| Сполука               | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |              | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |              | DMF          |              | AN           |              | MeOH         |              |
|-----------------------|-------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                       | B-                            | Q-           | B-                              | Q-           | B-           | Q-           | B-           | Q-           | B-           | Q-           |
| PcZr(L3) <sub>2</sub> | 344;<br>0.31                  | 684;<br>1.00 | 336;<br>0.36                    | 689;<br>1.00 | 342;<br>0.28 | 680;<br>1.00 | 338;<br>0.42 | 680;<br>1.00 | 344;<br>0.33 | 677;<br>1.00 |
| PcHf(L3) <sub>2</sub> | 342;<br>0.34                  | 685;<br>1.00 | 336;<br>0.38                    | 689;<br>1.00 | 340;<br>0.30 | 679;<br>1.00 | 338;<br>0.40 | 679;<br>1.00 | 342;<br>0.37 | 676;<br>1.00 |
| PcZr(L4) <sub>2</sub> | 346;<br>0.29                  | 684;<br>1.00 | 333;<br>0.41                    | 689;<br>1.00 | 342;<br>0.35 | 679;<br>1.00 | 338;<br>0.37 | 678;<br>1.00 | 338;<br>0.44 | 676;<br>1.00 |
| PcHf(L4) <sub>2</sub> | 341;<br>0.32                  | 688;<br>1.00 | 334;<br>0.37                    | 689;<br>1.00 | 342;<br>0.34 | 681;<br>1.00 | 338;<br>0.41 | 679;<br>1.00 | 343;<br>0.40 | 677;<br>1.00 |
| PcZr(L5) <sub>2</sub> | 341;<br>0.34                  | 688;<br>1.00 | 334;<br>0.39                    | 689;<br>1.00 | 342;<br>0.38 | 680;<br>1.00 | 337;<br>0.50 | 677;<br>1.00 | 345;<br>0.36 | 677;<br>1.00 |
| PcHf(L5) <sub>2</sub> | 342;<br>0.31                  | 689;<br>1.00 | 335;<br>0.38                    | 688;<br>1.00 | 340;<br>0.35 | 679;<br>1.00 | 337;<br>0.43 | 678;<br>1.00 | 344;<br>0.37 | 676;<br>1.00 |
| PcZr(L6) <sub>2</sub> | 345;<br>0.33                  | 685;<br>1.00 | 334;<br>0.38                    | 689;<br>1.00 | 342;<br>0.34 | 680;<br>1.00 | 338;<br>0.47 | 677;<br>1.00 | 343;<br>0.36 | 677;<br>1.00 |
| PcHf(L6) <sub>2</sub> | 342;<br>0.34                  | 686;<br>1.00 | 334;<br>0.37                    | 688;<br>1.00 | 340;<br>0.35 | 681;<br>1.00 | 336;<br>0.44 | 679;<br>1.00 | 342;<br>0.38 | 677;<br>1.00 |

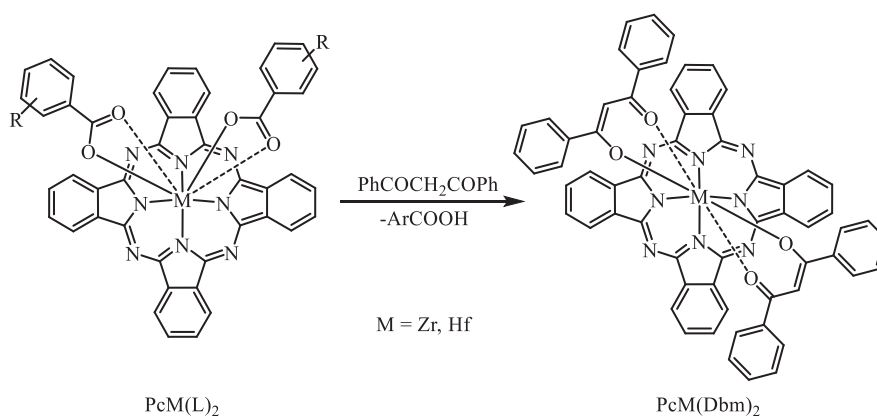


Рис. 3. Схема реакції ди(арилато)фталочіанінатів цирконію і гафнію з дибензоїлметаном

Fig. 3. Scheme of the reaction of zirconium and hafnium di(arylate)phthalocyaninates with dibenzoylmethane.

Було досліджено реакційну здатність всіх отриманих сполук на прикладі їхньої взаємодії з дибензоїлметаном (рис. 3).

Встановлено, що у цій реакції ди(арилато)фталоціанінати цирконію і гафнію поводять себе аналогічно ди(алканато)фталоціанінатам, що призводить до утворення раніше описаних у [13] біс(дибензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію.

**ВИСНОВКИ.** Методом ПМР-спектроскопії встановлено, що в результаті взаємодії ди(деканато)фталоціанінатів цирконію та гафнію із заміщеними бензойними та цинамовою кислотами відбувається обмін деканоатних лігандів на арилатні з виходами близько 80–95%. ЕСП отриманих сполук є близькими до ди(деканато)фталоціанінатів цирконію і гафнію та характеризуються смугами поглинання в області 333, 625 та 690 нм. Показано, що полярність розчинників впливає на поглинання в ближньому ІЧ-діапазоні. Варіація залежного від розчинника положення Q-смуги є відносно невеликою (~10 нм). Ці комплекси вступають у реакції лігандного обміну з дибензоїлметаном із утворенням відповідних ди(дибензоїлметанато)фталоціанінатів цирконію та гафнію з виходами 85–95%.



**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.**

## EXCHANGE REACTIONS OF DECANOATE LIGANDS OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM PHTHALOCYANINES.

*N. Fedosova, V. Chernii\**

*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*

The reactions of exchange of decanoate ligands in di(decanoato)phthalocyaninates of zirconium and hafnium with substituted benzoic and cinnamic acids have been studied. The structure of the obtained complexes was confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and their reactivity in reactions with dibenzoylmethane was determined. In the  $^1\text{H}$  NMR spectra of all the obtained complexes there are no proton signals of the starting decanoate ligands in the region of 1.1–0 ppm. Instead, the spectra contain signals of substituted benzoate or cinnamate ligands. For example, in the case of complexes with 4-substituted benzoic acids, the  $^1\text{H}$  NMR spectra show signals characteristic of para-substituted benzene nuclei of out-of-plane coordinated ligands (two doublets), which are in a stronger field relative to the original benzoic acids. The influence of di(arylato) and di(cinnamoylato) ligands on the UV-Vis spectra of the obtained compounds in various solvents has been studied. The effect of solvent polarity on absorption in the near-IR range is shown. The UV-Vis spectra of phthalocyanine complexes are characterized by B- (Soret) band in the region of 330–340 nm, Q-band in the region of 690 nm and its vibrational satellite



in the region of 625 nm, which is typical for phthalocyanines. The long-wave Q-band is the most sensitive to structural changes of the phthalocyanine molecule. It has been found that the replacement of decanoate ligands with arylate- or cinnamoylate ligands in zirconium and hafnium phthalocyanines does not significantly affect the position of the Q-band in the UV-Vis spectra. However, the maximum of the Q-band depends on the relative polarity of the solvents: with its increase, a hypsochromic shift of the maximum is observed. The solvent-dependent change of the Q-band position is relatively small (~10 nm). The position of the B-band maximum is practically independent of the nature of the solvent, but in more polar solvents there is a tendency to increase the relative intensity of this band.

**Keywords:** phthalocyanines, zirconium, hafnium, synthesis, arylate ligands, cinnamoylate ligands.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Tretyakova I.N., Tomachynska L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane  $\beta$ -dicarbonyl ligands. *Solid State Ionics*. 2009. 180. P. 928–933. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.019>
2. Lukowiak A., Gerasymchuk Y., Wedzynska A., Tahershami L., Tomala R., Strek W., Piatek D., Korona-Glowniak I., Speruda M., Kedziora A., Bugla-Ploskonska G. Light-activated zirconium(IV) phthalocyanine derivatives linked to graphite oxide flakes and discussion on their antibacterial activity. *Appl. Sci*. 2019. 9 (20). P. 4447. <https://doi.org/10.3390/app9204447>
3. Lamberto G.R., Torres-Monserrat V., Bertoni C.W., Salvatella X., Zweckstetter M., Griessinger Ch., Fernández C.O. Toward the discovery of effective polycyclic inhibitors of  $\alpha$ -synuclein amyloid assembly. *J. Biol. Chemistry*. 2011. 286 (37). P. 32036–32044. <https://doi.org/10.1074/jbc.M111.242958>
4. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis. *Chem. Rev.* 2013. 113 (10). P. 8152–8191. <https://doi.org/10.1021/cr4000072>
5. Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*. 2010. 1. P. 136–208. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
6. 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 (21). P. 5434–5439. <https://doi.org/10.1021/ic001120a>
7. 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 (12). P. 3555–3557. <https://doi.org/10.1021/ic049634n>
8. 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. Porphy. Phthalocyanines*. 2001. 5(10). P. 731–734. <https://doi.org/10.1002/jpp.384>
9. 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. 12. 37(12). P. 1971–1978. <https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2132>

10. 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 ( $\beta$ ketoesterato) zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Inorg. Chim. Acta*. 2007. 360(5). P. 1493–1501.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.035>
  11. 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  $\beta$ diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 2008. 361(9–10). P. 2569–2581.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
  12. Tretyakova I., Tomachynska L., Gerasymchuk Y., Chernii S., Pekhnyo V. Out-of-plane coordinated zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Ukr. Chem. Journ.* 2021. 87(8). P. 82–98.  
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.08.2021.82-982>
  13. 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 outofplane ligand: Synthesis, X-ray structure and fluorescent properties. *Dyes Pigments*. 2012. 94(2). P. 187–194.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.12.012>
  14. Fukuda T., Kobayashi N. UV-Visible Absorption Spectroscopic Properties of Phthalocyanines and Related Macrocycles. *Handbook of Porphyrin Science*. World Scientific Publishing Company. 2010. 9. P. 1–644.  
<https://doi.org/10.1142/7752-vol9>
  15. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. *Wiley Online Library*. Available at ISBN: 9783527632220. Chapter 7 Empirical Parameters of Solvent Polarity. 2010. P. 425–508.  
<https://doi.org/10.1002/9783527632220.ch7>
1. Krasnov Yu.S., Kolbasov G.Ya., Tretyakova I.N., Tomachynska L.A., Chernii V.Ya., Volkov S.V. Dynamics of redox processes and electrochromism of films of zirconium (IV) phthalocyanines with out-of-plane  $\beta$ -dicarbonyl ligands. *Solid State Ionics*. 2009. **180**: 928–933.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.019>
  2. Lukowiak A., Gerasymchuk Y., Wedzynska A., Tahershamsi L., Tomala R., Strek W., Piatek D., Korona-Glowniak I., Speruda M., Kedziora A., Bugla-Ploskonska G. Light-activated zirconium(IV) phthalocyanine derivatives linked to graphite oxide flakes and discussion on their antibacterial activity. *Appl. Sci.* 2019. **9** (20): 4447.  
<https://doi.org/10.3390/app9204447>
  3. Lamberto G.R., Torres-Monserrat V., Bertocini C.W., Salvatella X., Zweckstetter M., Griesinger Ch., Fernández C.O. Toward the discovery of effective polycyclic inhibitors of  $\alpha$ -synuclein amyloid assembly. *J. Biol. Chemistry*. 2011. **286** (37): 32036–32044.  
<https://doi.org/10.1074/jbc.M111.242958>
  4. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis. *Chem. Rev.* 2013. **113** (10): 8152–8191.  
<https://doi.org/10.1021/cr4000072>
  5. Nemykin V., Lukyanets E. Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC*. 2010. **1**: 136–208.  
<http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0011.104>
  6. 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** (21): 5434–5439.  
<https://doi.org/10.1021/ic001120a>
  7. Beltrán H.I., Esquivel R., Sosa-Sánchez A., So-

## REFERENCES

- sa-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** (12): 3555–3557.  
<https://doi.org/10.1021/ic049634n>
8. 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>
9. 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. **12**. **37**(12): 1971–1978.  
<https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2132>
10. 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 ( $\beta$ -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>
11. Tomachynski L.A., Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Volkov S.V., Kowalska M., Legendziewicz J., Gerasymchuk Y.S. Synthesis and spectral properties of Zr (IV) and Hf (IV) phthalocyanines with  $\beta$ -diketonates as axial ligands. *Inorg. Chim. Acta*. 2008. **361**(9–10): 2569–2581.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.11.003>
12. Tretyakova I., Tomachynska L., Gerasymchuk Y., Chernii S., Pekhnyo V. Out-of-plane coordinated zirconium (IV) and hafnium (IV) phthalocyaninates. *Ukr. Chem. Journ.* 2021. **87**(8): 82–98.  
<https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.08.2021.82-982>
13. 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>
14. Fukuda T., Kobayashi N. UV-Visible Absorption Spectroscopic Properties of Phthalocyanines and Related Macrocycles. Handbook of Porphyrin Science. *World Scientific Publishing Company*. 2010. **9**: 1–644.  
<https://doi.org/10.1142/7752-vol9>
15. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley Online Library. Available at ISBN:9783527632220. *Chapter 7 Empirical Parameters of Solvent Polarity*. 2010: 425–508.  
<https://doi.org/10.1002/9783527632220.ch7>

Стаття надійшла 10.12.2023.