

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2(3),9(10),16(17),23(24)-ТЕТРАКИС-(4-ТРИТИЛФЕНОКСИ)- ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ОЛОВА(IV), ЦИРКОНИЯ(IV) И ГАФНИЯ(IV)

© 2023 г. Т. А. Румянцева¹, М. И. Базанов¹, Н. Е. Галанин^{1,*}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: galanin_ne@isuct.ru

Поступило в редакцию 24 апреля 2023 г.

После доработки 19 июня 2023 г.

Принято к печати 21 июня 2023 г.

Взаимодействием 4-триметилфеноксифталонитрила с SnCl_2 , ZrCl_4 и HfCl_4 в присутствии мочевины при катализе молибдатом аммония синтезированы тетракис-(4-триметилфенокси)фталоцианинаты олова(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Строение комплексов охарактеризованы спектральными методами анализа, включающими масс-спектрометрию, ЯМР ^1H , колебательную и электронную спектроскопию. Полученные комплексы образуют димерные ассоциаты *J*-типа в хлороформе при концентрациях до $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ моль/л и ниже, не ассоциированы в смеси толуола и пиридина до концентраций $\sim 3 \times 10^{-5}$ моль/л и выше, обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Наибольшую активность проявили комплексы циркония и гафния. Комплексы олова и циркония термически устойчивы в инертной атмосфере до температуры 200°C.

Ключевые слова: 4-триметилфеноксифталонитрил, тетракис-(4-триметилфенокси)фталоцианинаты, олово, цирконий, гафний, электрокатализ, термическая устойчивость

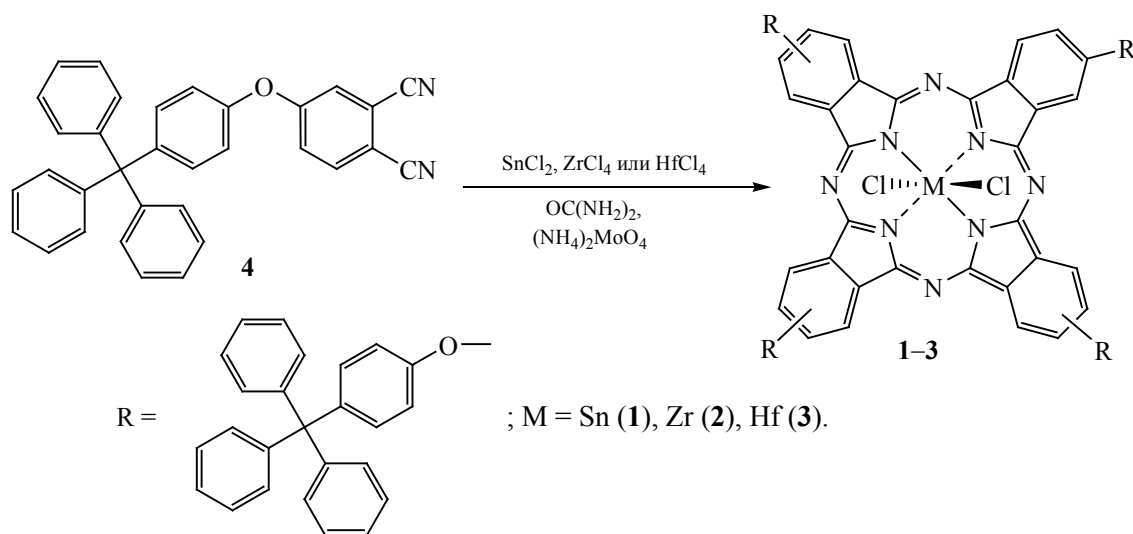
DOI: 10.31857/S0044460X2307017X, **EDN:** NIDOOQ

Фталоцианины являются одними из важнейших представителей большого класса тетрапирольных макрогетероциклов. Замещенные фталоцианины используются в качестве катализаторов и фотокатализаторов [1, 2], жидкокристаллических материалов [3], в сенсорике [4], оптике [5], в технологиях преобразования солнечной энергии [6], в качестве красителей [7].

Важную группу органорастворимых фталоцианинов составляют соединения, содержащие триметильные заместители. Наличие объемных триметильных групп во фталоцианине и его комплексах с медью, кобальтом, цинком определяет перспективы применения этих соединений в тонкопленочной электронике [8] и обуславливает проявление ими жидкокристаллических свойств [9, 10]. В

настоящее время неизвестны комплексы триметилзамещенных фталоцианинов с четырехвалентными металлами, хотя люминесцентные свойства, проявляемые другими фталоцианинатами циркония(IV) и гафния(IV) с различными лигандами, определяют их перспективность для применения, например, в фотодинамической терапии [11–13], а комплексы олова(IV) могут применяться в для изготовления полевых транзисторов [14, 15]. Порфириновые и фталоцианиновые четырехвалентных металлов проявляют электрокаталитические и каталитические свойства в различных реакциях [16, 17]. Вышеизложенное свидетельствует об актуальности дальнейших исследований фталоцианинатов четырехвалентных металлов. В этой связи, в настоящей работе осуществлен синтез

Схема 1.



2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-(4-тритилфеноксифталоцианинатов олова(IV) **1**, циркония(IV) **2** и гафния(IV) **3** и изучены их электронно-оптические, термические, электрохимические и электрокаталитические свойства.

Исходным соединением для синтеза металлокомплексов является 4-тритилфеноксифталонитрил **4**. Его синтез и характеристики подробно описаны в работе [18]. Нагревание нитрила **4** и SnCl_2 , ZrCl_4 или HfCl_4 в расплаве мочевины в присутствии молибдата аммония при 220°C приводит к образованию комплексов **1–3** в соответствии со схемой 1.

Для синтеза комплекса **1** в качестве источника металла мы использовали SnCl_2 в мольном соотношении 1:1:4 к нитрилу **4**, поскольку, как было показано ранее [19, 20], при синтезе фталоцианинатов олова при отсутствии значительного избытка SnCl_2 образуются фталоцианинаты Sn(IV) . Молибдат аммония катализирует процесс разложения мочевины с выделением аммиака. Последний, реагируя с фталонитрилом, способствует переводу его в дииминоозоиндолин, обладающий высокой реакционной способностью и образующий фталоцианины с большими выходами. Соединения **1–3** выделяли из реакционных масс и очищали колоночным хроматографированием. Их выходы находятся в пределах 40–50%. Все они являются ве-

ществами зеленого цвета, хорошо растворимыми в неполярных органических растворителях. Комплексы охарактеризованы элементным анализом, данными масс-спектрометрии, колебательной, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.

В масс-спектре соединения **1** присутствует сигнал иона $[M + H]^+$ при 2039.09 Да с относительной интенсивностью 32%, а наиболее интенсивным является сигнал, соответствующий иону $[M - \text{Ph}]^+$ при 1963.72 Да. В масс-спектре комплекса **2** обнаружен интенсивный единичный сигнал при 1962.18 Да, характеризующий ион $[M - \text{Ph} + \text{Na}]^+$. Что касается масс-спектра фталоцианината **3**, то в нем основным является сигнал при 2158.42 Да, который может соответствовать иону $[M + \text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}]^+$. Спектры ЯМР ^1H комплексов **1–3**, измеренные в CDCl_3 , схожи по характеру. В каждом из них в областях 7.45–7.40, 7.37–4.34 и 7.33–7.22 м. д. присутствуют три мультиплета с интегральными интенсивностями 3:4:15, которые относятся к резонансу протонов бензольных колец макроцикла, феноксильных заместителей и тритильных групп соответственно. В целом, спектры ЯМР ^1H комплексов **1–3**, измеренные при концентрации 10^{-4} моль/л, имеют относительно слабое разрешение, что может быть связано с их агрегацией в растворе хлороформа. Уменьшение концентрации растворов до 5×10^{-5} моль/л не привело к заметному изменению характеров спектров ЯМР.

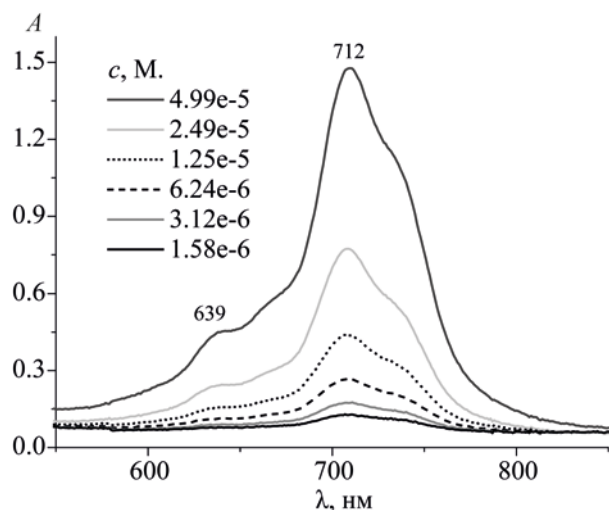


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплекса **1** в CHCl_3 при различных концентрациях.

Таким образом, можно предположить, что соединения **1–3** склонны к агрегации в растворах. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение. В качестве примера на рис. 1 представлены спектры поглощения комплекса **1** в растворе хлороформа при различных концентрациях.

Полоса Q в спектрах поглощения соединения **1** имеет максимум при 712 нм, а на ее длинноволновом спаде наблюдается инфлексия в области 738 нм, при этом характер спектров не меняется при уменьшении концентрации комплекса. Это свидетельствует об образовании ассоциатов в растворе, причем ассоциация осуществляется по J-типу [21]. Спектры поглощения в хлороформе комплексов **2** и **3** имеют такой же характер и отличаются только положениями максимумов полос Q, которые находятся, соответственно, при 706 и 709 нм. Это может свидетельствовать о существовании в растворах устойчивых димеризованных форм фталоцианинов, образующихся за счет водородных связей между атомами хлора и атомами водорода заместителей. Линейная зависимость оптической плотности растворов от концентрации комплекса подтверждает отсутствие ассоциатов высших порядков [22, 23], образованию которых препятствуют стерические факторы.

Известно, что процессы агрегации фталоцианинов в растворах можно подавить при использо-

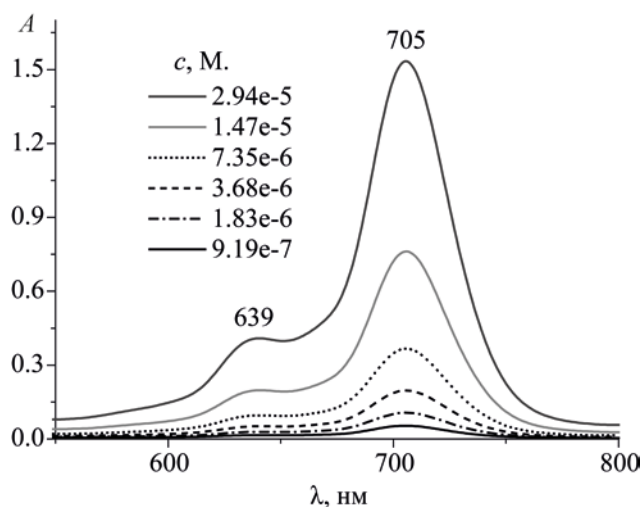


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплекса **1** в смеси толуол–пиридин (1:1) при различных концентрациях.

вании полярных координирующих растворителей [24]. Мы измерили спектры поглощения комплексов **1–3** в смеси толуола и пиридина (1:1). На рис. 2 представлены спектры поглощения комплекса **1** при различных концентрациях.

Как следует из полученных данных, в присутствии пиридина характер спектра поглощения изменяется. На длинноволновом спаде полосы Q исчезает инфлексия, а максимум полосы сдвигается гипсохромно на 7 нм. Это свидетельствует о переходе комплекса **1** в мономерную форму, а линейная зависимость оптической плотности его растворов от концентраций – об отсутствии агрегации. Такой же характер имеют и спектры поглощения комплексов **2** и **3**, измеренные в той же смеси растворителей, максимумы полос Q в них находятся при 701 и 703 нм. Зависимости оптических плотностей их растворов от концентраций также линейны. Это позволяет предположить, что в присутствии полярного координирующего растворителя комплексы **1–3** не ассоциированы в растворах до концентраций $(3.0\text{--}3.5) \times 10^{-5}$ моль/л.

Известно, что металлокомплексы порфиринов могут обладать каталитической активностью в процессах электровосстановления кислорода [25–27]. В настоящей работе мы исследовали электрохимические и электрокаталитические свойства соединений **1–3** методом циклической вольтам-

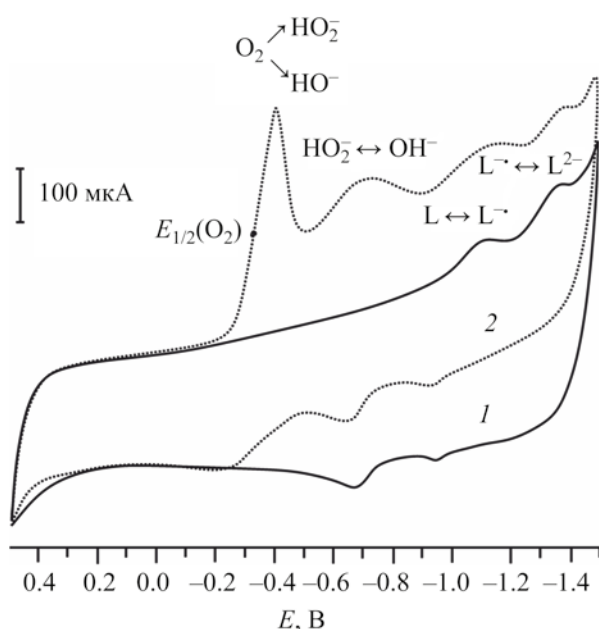


Рис. 3. I - E -Кривые для электрода с комплексом **3** в атмосфере аргона (1) и молекулярного кислорода (2).

перометрии. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной термостатированной электрохимической ячейке, устройство которой подробно описано в [28]. В качестве рабочего электрода использован графитовый стержень, боковая и верхняя часть которого изолированы фторопластом. На торцевую часть электрода наносили слой активной массы, включающей углеродный носитель (УТЭ – углерод технический элементный), фторопласт марки ФП-4Д и исследуемое вещество в ве-

совом соотношении 7:2:1. Поляризующим служил платиновый электрод, электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. В тексте, на графике и в таблице значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Исследования проводили в атмосфере аргона в 0.1 М. водном растворе КОН, а также после насыщения электролита кислородом. I - E кривые регистрировали в области потенциалов 0.5÷–1.5 В при скорости сканирования 20 мВ/с.

На рис. 3 в качестве примера представлены циклические вольтамперные кривые для электрода, модифицированного комплексом гафния **3**, полученные в результате измерений в атмосфере аргона (1) и после насыщения электролита молекулярным кислородом (2). При продувке электролита аргоном на I - E -кривой присутствуют два катодных и анодных максимума, отвечающих процессам последовательного восстановления (окисления) макроциклического лиганда (L) с образованием моноанионной (радикальной) и дианионной форм соединений. При введение газообразного кислорода отмеченные эти два процесса сохраняются и дополнительно появляются два новых катодных максимума в областях потенциалов –0.2÷–0.5 и –0.6÷–0.8 В, характеризующих две параллельно-последовательные стадии процесса электровосстановления кислорода и пероксида водорода, описанные ранее [28].

Циклические I - E – кривые, полученные для комплексов **1** и **2**, имеют схожий характер и от-

Таблица 1. Редокс-потенциалы для электродов, модифицированных соединениями **1–3**

Соединение	$E_{\text{Red/Ox}}, \text{ В}$ $\text{L} \leftrightarrow \text{L}^{\cdot -}$	$E_{\text{Red/Ox}}, \text{ В}$ $\text{L}^{\cdot -} \leftrightarrow \text{L}^{2-}$	$E_{\text{max}}(\text{O}_2), \text{ В}$	$E_{1/2}(\text{O}_2), \text{ В}$
В атмосфере аргона				
1	–0.93	–1.18	–	–
2	–0.88	–1.15	–	–
3	–0.87	–1.14	–	–
В присутствии кислорода				
1	–0.93	–1.17	–0.42	–0.32
2	–0.90	–1.14	–0.39	–0.30
3	–0.87	–1.14	–0.40	–0.30
Без катализатора			–0.40	–0.35

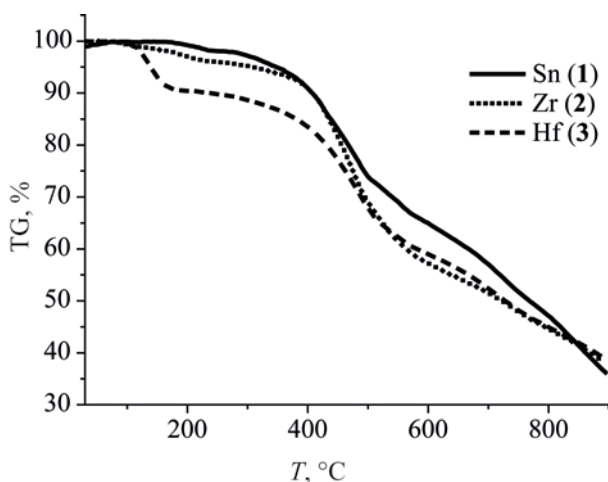


Рис. 4. Термограммы комплексов 1–3.

личаются лишь положением катодных и анодных максимумов. Редокс-потенциалы для органического лиганда были рассчитаны как полусуммы соответствующих анодных и катодных максимумов (табл. 1). Погрешность в определении значений потенциалов составляет ± 0.01 В.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что комплексы 1–3 в отрицательной области потенциалов способны принимать/отдавать до двух электронов, что характерно и для других фталоцианинов, имеющих электронодонорные заместители [29, 30]. Положения анодных и катодных максимумов находятся в тех же областях, что и в случае других металлокомплексов феноксизамещенных фталоцианинов [31, 32], т. е. влияние четырехвалентных металлов на электрохимические характеристики комплексов незначительно. Следует также отметить, что переходы по току для органической части молекул имеют слабую интенсивность, что свидетельствует о затруднении протекания этих процессов при дополнительном введении тритилфеноксильных групп. Сравнение электрохимических характеристик комплексов 1–3 с измеренными для фталоцианинатов циркония и гафния, не содержащих заместителей в ядре фталоцианина [33], показывает, что введение электронодонорных заместителей приводит к смещению потенциалов первой стадии восстановления (окисления) в сторону положительных значений на 0.1–0.2 В, т. е. сохраняется способность к восстановлению макроциклического лиганда.

Все исследованные металлокомплексы обладают невысокой каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода, причем наибольший электрокаталитический эффект [по значению сдвига $E_{1/2}(\text{O}_2)$ в область положительных значений] проявили комплексы циркония 2 и гафния 3. Как и следовало ожидать, каталитическая активность исследованных соединений несколько ниже, чем у традиционно используемых в качестве катализаторов электровосстановления кислорода комплексов фталоцианинов с переходными металлами (Co, Cu, Fe, Mn) [34].

Термическая устойчивость соединений показывает границы применимости их в различных процессах, проходящих при повышенных температурах. Мы исследовали термическую устойчивость комплексов 1–3 в атмосфере гелия при нагреве образцов со скоростью 10 град/мин. Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 4.

Из полученных данных следует, что комплексы олова 1 и циркония 2 устойчивы до температуры 200°C. Потери массы образцов при нагреве до этой температуры составляют соответственно 0.24 и 1.12%. В интервале температур 200–400°C потери массы достигают 8.27 и 6.11%, что может соответствовать отщеплению двух фенильных заместителей ($\Delta m_{\text{теор}} = 7.4\text{--}7.6\%$). Наконец, при температурах выше 400°C начинается глубокое разрушение органической части молекул. Для соединения гафния 3 деструкция начинается при более низкой температуре, и при нагреве до 200°C комплекс теряет около 10% массы, что приблизительно соответствует отщеплению одной тритильной группы ($\Delta m_{\text{теор}} = 11.2\%$). В интервале температур 200–400°C комплекс 3 теряет еще около 7% массы, т. е. общая потеря массы составляет 17%. Это может соответствовать отщеплению двух тритильных групп ($\Delta m_{\text{теор}} = 22\%$). В дальнейшем характер деструкции комплекса приближается к таковому для соединений 1 и 2.

Таким образом, синтезированы новые тетраakis-(4-тритилфенокси)фталоцианинаты олова(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Установлено, что в хлороформе они образуют ассоциаты J-типа, а в присутствии пиридина не ассоциированы. Все синтезированные соединения являются катализа-

торами электровосстановления кислорода, наибольшую активность проявили фталоцианинаты циркония и гафния. Комплексы олова и циркония обладают высокой термической устойчивостью в инертной атмосфере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры записаны на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области 400–4000 см^{-1} в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР ^1H (500 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в CDCl_3 . Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C. Для спектральных измерений использовали хлороформ, бензол и пиридин квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

4-Тритилфеноксифталонитрил **4** получен по методике, приведенной в работе [16].

Синтез 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-(4-тримилфеноксифталоцианинатов) дихлороолова 1, дихлороциркония 2 и дихлорогафния 3. Смесь 0.46 г (1.0 ммоль) нитрила **4**, 0.3 ммоль хлорида олова(II) дигидрата, или 0.5 ммоль безводного хлорида циркония(IV), или хлорида гафния(IV), 0.4 г (6.7 ммоль) мочевины нагревали до 220°C, добавляли 20 мг молибдата аммония и выдерживали 1 ч. Реакционную массу охлаждали, измельчали, растворяли в хлороформе, отфильтровывали и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck), (элюент – смесь хлороформа и этанола, 50:1 по объему), собирая основную зеленую зону. Растворитель удаляли, вещества высушивали на воздухе в течение 6 ч при 120°C. Все комплексы являются порошками темно-зеленого цвета, растворимыми в CHCl_3 , бензоле, ТГФ, пиридине, ДМСО, ДМФА.

Комплекс (1). Выход 0.26 г (52%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.47–7.42 м (12H), 7.39–7.47 м

(16H), 7.31–7.20 м (60H). ЭСП, λ_{max} , нм (lg ϵ): 738, 712 (хлороформ); 705 (5.14) (толуол–пиридин, 1:1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 2039.09 (32) $[M]^+$, 1963.72 (100) $[M - \text{Ph}]^+$. Найдено, %: C 78.12; H 4.47; N 5.11. $\text{C}_{132}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{Sn}$. Вычислено, %: C 77.72; H 4.35; N 5.49. M 2038.53.

Комплекс (2). Выход 0.25 г (45%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.41–7.37 м (12H), 7.35–7.34 м (16H), 7.33–7.26 м (60H). ЭСП, λ_{max} , нм (lg ϵ): 732, 706 (хлороформ); 701 (5.13) (толуол–пиридин, 1:1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1962.18 (100) $[M - \text{Ph} + \text{Na}]^+$. Найдено, %: C 79.10; H 4.50; N 5.23. $\text{C}_{132}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{Zr}$. Вычислено, %: C 78.79; H 4.41; N 5.57. M 2008.54.

Комплекс (3). Выход 0.20 г (39%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.42–7.37 м (12H), 7.35–7.32 м (16H), 7.31–7.20 м (60H). ЭСП, λ_{max} , нм (lg ϵ): 736, 709 (хлороформ); 703 (5.06) (толуол–пиридин, 1:1). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 2158.42 $[M + \text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}]^+$ (100). Найдено, %: C 74.41; H 4.37; N 5.18. $\text{C}_{132}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{HfN}_8\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 74.24; H 4.34; N 5.25. M 2098.58.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Галанин Николай Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6117-167X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FZZW-2020-0010) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671)..

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan S., Peng J., Zhang Y., Zheng D.J., Bagi S., Wang T., Roman-Leshkov Y., Shao-Horn Y. // ACS Catal. 2022. Vol. 12. N 12. P. 7278. doi 10.1021/acscatal.2c00184
2. Dickerson S.D., Ayare P.J., Vannucci A.K., Wiskur S.L. // J. Photochem. Photobiol. (A). 2022. Vol. 422. 113547. doi 10.1016/j.jphotochem.2021.113547

3. *Usol'tseva N.V., Kazak A.V., Luk'yanov I.Yu., Sotsky V.V., Smirnova A.I., Yudin S.G., Shaposhnikov G.P., Galanin N.E.* // *Phase Trans.* 2014. Vol. 87. N 8. P. 801. doi 10.1080/01411594.2014.893343
4. *Peng J., Li X., Liu Y., Zhuge W., Zhang C., Huang Y.* // *Sensors and Actuators (B)*. 2022. Vol. 360. 131619. doi 10.1016/j.snb.2022.131619
5. *Yahya M., Nural Y., Seferoglu Z.* // *Dyes Pigm.* 2022. Vol. 198. Article no.109960. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109960
6. *Urbani M., Ragoussi M.-E., Nazeeruddin M.K., Torres T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 381. P. 1. doi 10.1016/j.ccr.2018.10.007
7. *Znoiko S.A., Elizarova A.P., Kustova T.V., Nakonechnaya A.N.* // *Chem.Chem.Tech.* 2021. Vol. 64. N 4. P. 42. doi 10.6060/ivkkt.20216404.6380
8. *Solgun D.G., Horoz S., Agirtas M.S.* // *Inorg. Nano-Met. Chem.* 2018. Vol. 48. N 10. P. 508. doi 10.1080/24701556.2019.1572624
9. *Usol'tseva N., Bykova V., Ananjeva G., Zharnikova N., Kudrik E.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2004. Vol. 411. N 1. P. 329. doi 10.1080/15421400490435350
10. *Zharnikova N., Usol'tseva N., Kudrik E., Thelakkat M.* // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. N 20. P. 3161. doi 10.1039/b821306b
11. *Tretyakova I.N., Chernii V.Ya., Tomachynski L.A., Volkov S.V.* // *Dyes and Pigments.* 2007. Vol. 75. N 1. P. 67. doi 10.1016/j.dyepig.2006.05.013
12. *Chernii V.Ya., Bon V.V., Tretyakova I.N., Severinovskaya O.V., Volkov S.V.* // *Dyes and Pigments.* 2012. Vol. 94. N 2. P. 187. doi 10.1016/j.dyepig.2011.12.012
13. *Gerasymchuk Y.S., Chernii V.Ya., Tomachynski L.A., Legendziewicz J., Radzki S.* // *Opt. Mater.* 2005. Vol. 27. N 9. P. 1484. doi 10.1016/j.optmat.2005.01.013
14. *Obaidulla S.M., Goswami D.K., Giri P.K.* // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104. N 21. Article no. 213302. doi 10.1063/1.4879015
15. *Song D., Wang H., Zhu F., Yang J., Tian H., Geng Y., Yan D.* // *Adv. Mater.* 2008. Vol. 20. N 11. P. 2142. doi 10.1002/adma.200702439
16. *Zhao Y., Qi S., Niu Z., Peng Y., Shan C., Verma G., Wojtas L., Zhang Z., Zhang B., Feng Y., Chen Y.-S., Ma S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. N 36. P. 14443. doi 10.1021/jacs.9b07700
17. *lv N., Li Q., Zhu H., Mu S., Luo X., Ren X., Liu X., Li S., Cheng C., Ma T.* // *Adv. Sci.* 2023. Vol. 10. N 7. P. 2206239. doi 10.1002/advs.202206239
18. *Tverdova N.V., Giricheva N.I., Maizlish V.E., Galanin N.E., Girichev G.V.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. N 22. 13922. doi 10.3390/ijms232213922
19. *Kroenke W.J., Kenney M.E.* // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3. N 2. P. 251. doi 10.1021/ic50012a025
20. *Barrett P.A., Dent C.E., Linstead R.P.* // *J. Chem. Soc.* 1936. P. 1719. doi 10.1039/JR9360001719
21. *Tolbin A.Yu., Dzuban A.V., Shestov V.I., Gudkova Y.I., Brel V.K., Tomilova L.G., Zefirov N.S.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 11. P. 8239. doi 10.1039/c4ra15239e
22. *Tolbin A.Yu., Sheinin V.B., Koifman O.I., Tomilova L.G.* // *Macroheterocycles.* 2015. Vol. 8. N 2. P. 150. doi 10.6060/mhc150454t
23. *Tolbin A.Yu., Pushkarev V.E., Balashova I.O., Dzuban A.V., Tarakanov P.A., Trashin S.A., Tomilova L.G., Zefirov N.S.* // *New J. Chem.* 2014. Vol. 38. N 12. P. 5825. doi 10.1039/c4nj00692e
24. *Huang X., Zhao F., Li Z., Tang Y., Zhang F., Tung C.-H.* // *Langmuir.* 2007. Vol. 23. N 9. P. 5167. doi /10.1021/la062326c
25. *Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I.* // *Macroheterocycles.* 2017. Vol. 10. N 3. P. 308. doi 10.6060/mhc170507b
26. *Petrova D.V., Semeikin A.S., Berezina N.M., Berezin M.B., Bazanov M.I.* // *Macroheterocycles.* 2019. Vol. 12. N 2. P. 119. doi 10.6060/mhc190553s
27. *Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.* // *Macroheterocycles.* 2015. Vol. 8. N 1. P. 56. doi 10.6060/mhc140714b
28. *Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М. И., Койфман О.И., Кокорин М.С.* // *Макрогетероциклы.* 2018. Т. 11. № 1. С. 52. doi 10.6060/mhc151204b
29. *Peterson M., Hunt C., Wang Z., Heinrich S.E., Wu G., Menard G.* // *Dalton Trans.* 2020. Vol. 49. N 45. P. 16268. doi 10.1039/D0DT01372B
30. *Sakamoto K., Ohno-Okumura E., Kato T, Soga H.* // *J. Porph. Phthal.* 2010. Vol. 14. N 1. P. 47. doi 10.1142/S1088424610001726
31. *Farajzadeh N., Akyüz D., Koca A., Kocak M.B.* // *Polyhedron.* 2020. Vol. 177. Article no. 114264. doi 10.1016/j.poly.2019.114264
32. *Omeroglu I., Biyiklioglu Z.* // *Turk. J. Chem.* 2015. Vol. 39. N 2. P. 347. doi 10.3906/kim-1408-71
33. *Ou Z., Zhan R., Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kadish K.M.* // *Macroheterocycles.* 2011. Vol. 4. N 3. P. 164.
34. *Базанов М.И., Петров А.В., Жутаева Г.В., Турчанинова И.В., Андреевски Г., Евсеев А.А.* // *Электрохимия.* 2004. Т. 40. № 11. С. 1396; *Bazanov M.I., Petrov A.V., Zhutaeva G.V., Turchaninova I.V., Andrievski G., Evseev A.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2004. Vol. 40. N 11. P. 1198. doi 10.1023/B:RUEL.0000048654.68212.1e

Synthesis and Physicochemical Properties of Tin(IV), Zirconium(IV), and Hafnium(IV) 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(4-tritylphenoxy)- phthalocyaninates

T. A. Rumyantseva^a, M. I. Bazanov^a, and N. E. Galanin^{a,*}

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^{*}*e-mail: galanin_ne@isuct.ru*

Received April 24, 2023; revised June 19, 2023; accepted June 21, 2023

The reaction of 4-tritylphenoxyphthalonitrile with SnCl₂, ZrCl₄ and HfCl₄ in the presence of urea under ammonium molybdate catalysis was used to synthesize tetrakis-(4-tritylphenoxy)phthalocyaninates of tin(IV), zirconium(IV), and hafnium(IV). The complexes were characterized by spectral methods of analysis, including mass spectrometry, ¹H NMR, vibrational and electron spectroscopy. All of them form *J*-type dimer associates in chloroform at concentrations up to $\sim 1.5 \times 10^{-6}$ mol/L and lower, are not associated in a mixture of toluene and pyridine up to concentrations of $\sim 3 \times 10^{-5}$ mol/L and higher, have catalytic activity in electroreduction reactions of molecular oxygen. The complexes of zirconium and hafnium showed the highest activity. Tin and zirconium complexes are thermally stable in an inert atmosphere up to a temperature of 200°C.

Keywords: 4-tritylphenoxyphthalonitrile, tetrakis-(4-tritylphenoxy)phthalocyaninates, tin, zirconium, hafnium, electrocatalysis, thermal stability