

# Синтез, структура и свойства координационных соединений фталоцианинов железа и их аналогов

**В.Н.Немыкин, И.Н.Третьякова, С.В.Волков, В.Д.Ли, Н.Г.Мехрякова, О.Л.Калия, Е.А.Лукьяненц**

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского*

*Национальной академии наук Украины*

*252680 Киев, пр. Палладина, 32/34, Украина, факс (044)444–3070*

*Государственный научный центр Российской Федерации «НИОПИК»*

*103787 Москва, ул. Б.Садовая, 1/4, факс (095)254–1200*

Рассмотрены методы синтеза, структура, свойства и применение различных координационных соединений фталоцианинов железа и их ближайших структурных аналогов — порфиразинов и нафталоцианинов железа.  
Библиография — 230 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	355
II. Получение и свойства фталоцианинов железа и их аналогов	355
III. Бисаксиально-координированные комплексы фталоцианина железа и его аналогов	359
IV. $\mu$ -Оксо(-нитrido, -карбидо)биядерные комплексы фталоцианина железа и его аналогов	370
V. Особенности координационной химии замещенных фталоцианинов железа и их аналогов	373
VI. Основные области применения фталоцианинов железа и их аналогов	374

## I. Введение

Гемсодержащие биологические системы играют уникальную роль в живой природе: с их участием происходит связывание и перенос кислорода (гемоглобин, миоглобин), а также катализ жизненно важных реакций (оксигеназы, каталазы, пероксидазы, цитохромы).<sup>1,2</sup>

Ближайшие синтетические аналоги порфиринов — фталоцианины (тетраазатетрабензопорфины) и родственные соединения — широко применяют прежде всего в качестве

красителей, пигментов и катализаторов окислительной демеркаптанизации углеводородов.<sup>3,4</sup> Кроме того, в последнее время они исследуются и применяются в качестве компонентов газовых сенсоров, электрохромных материалов, пассивных лазерных затворов и развязок усилительных каскадов твердотельных и химических лазеров, а также противомикробных средств и фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии раковых заболеваний.<sup>5</sup> В последние десятилетия на основе фталоцианинов созданы катализаторы с высокой оксидазной и пероксидазной активностью.<sup>3</sup> Особенно перспективны железосодержащие комплексы. Они отличаются многообразием координационных и редокс-форм, что обуславливает повышенный научный и практический интерес к этим соединениям.<sup>6–11</sup> Несмотря на значительное количество публикаций и патентов, затрагивающих различные аспекты химии и применения фталоцианинов железа и их аналогов, многие вопросы, касающиеся строения, валентного и спинового состояния основных координационных форм этих соединений, по-прежнему остаются дискуссионными.

Несколько фундаментальных обзоров<sup>3,4,9–14</sup> посвящено свойствам и применению некоторых координационных форм комплексов фталоцианинов железа и их аналогов, однако систематический анализ широкого круга этих соединений в литературе отсутствует. В настоящем обзоре представлены и проанализированы современные данные по синтезу и координационной химии фталоцианинов железа и их аналогов.

## II. Получение и свойства фталоцианинов железа и их аналогов

В 1928 г. химики из шотландской фирмы «Scottish Dyes Ltd.» при получении фталимида из фталевого ангидрида и аммиака обнаружили на стенках реактора темно-синее, чрезвычайно стойкое по отношению к кислотам и щелочам

**В.Н.Немыкин.** Кандидат химических наук, научный сотрудник ИОНХ НАН Украины. Телефон: (044)444–3270, e-mail: victor\_nemykin@yahoo.com

Область научных интересов: органическая химия, порфиноподобные соединения, спектроскопия.

**И.Н.Третьякова.** Инженер того же института.

**С.В.Волков.** Академик НАН Украины, профессор, директор того же института. Телефон: (044)444–1011.

Область научных интересов авторов: химия координационных соединений, порфиноподобные соединения, физико-неорганическая химия.

**В.Д.Ли.** Аспирант ГНЦ РФ «НИОПИК».

**Н.Г.Мехрякова.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (095)408–5947.

**О.Л.Калия.** Доктор химических наук, профессор того же института. Телефон: (095)254–9866, e-mail: jerrik@cityline.ru

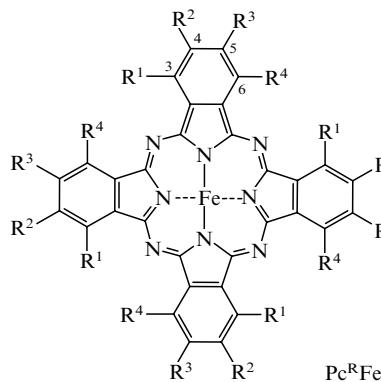
Область научных интересов авторов: координационная химия, металлокомплексный катализ.

**Е.А.Лукьяненц.** Доктор химических наук, профессор того же института. Телефон: (095)254–9866, e-mail: rmeluk@cityline.ru

Область научных интересов: органическая химия, порфиноподобные соединения, функциональные красители.

**Дата поступления 30 июня 1999 г.**

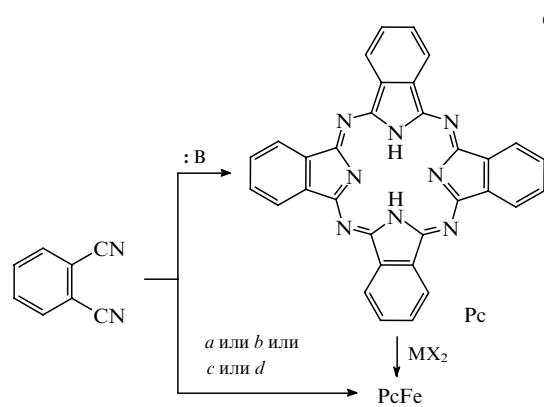
вещество. Детальное исследование свойств и строения этого соединения позволило приписать ему структуру  $\text{PcFe}$  ( $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ , где  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ).



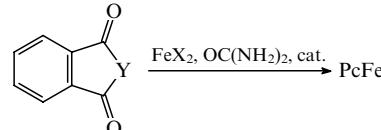
Так был открыт новый класс макроциклических тетрапиррольных соединений — фталоцианины.<sup>15–17</sup> Синтез  $\text{PcFe}$  впервые подробно был описан в классических работах Линстеда.<sup>16,17</sup> В настоящее время  $\text{PcFe}$  и его многочисленные R-замещенные производные ( $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ ) получают взаимодействием различных производных *o*-фталевой кислоты с железом или его соединениями, часто в присутствии катализаторов (схема 1). Во всех случаях реакцию проводят либо в расплаве реагентов (метод спекания), либо в высококипящих органических растворителях.<sup>3,4,10,11</sup> Так, нагревание *o*-фталонитрила с гидроксидом железа(II) в трихлорбензоле, содержащем 10% хинолина, с выходом 73% приводит к  $\text{PcFe}$ .<sup>18</sup> При кипячении фталонитрила с пентакарбонилом железа в 1-хлорнафталине  $\text{PcFe}$  получен с выходом 50%, при этом он практически не требует дальнейшей очистки.<sup>19,20</sup> Описаны синтезы  $\text{PcFe}$  из фталонитрила и  $\text{FePy}_4\text{Cl}_2$  (выходы до 70%),<sup>21</sup> из фталевого ангидрида, мочевины и порошка железа или его соединений в присутствии различных катализаторов (борная кислота, молибдат аммония, хлористый титан) (выходы до 65%), однако степень чистоты полученного продукта часто не указывалась.<sup>22–24</sup> Фталоцианин железа может быть синтезирован также металлизированием безметаллического фталоцианина ( $\text{Pc}$ ), полученного из диминопроизводного изоиндолиниона или *o*-фталонитрила в присутствии основания (:B). Предложен удобный способ синтеза  $\text{PcFe}$  и его производных нагреванием реагентов с помощью микроволнового излучения.<sup>25</sup> При этом целевой продукт образуется с высокими выходами (до 80%) и степенью чистоты (до 97%). Фталоцианин железа образуется также в результате реакции сужения макрокольца при взаимодействии так называемого суперфталоцианина уранила — пентадентатного аналога фталоцианина — с солями железа.<sup>26</sup> Замещенные фталоцианины железа получают практически теми же методами, что и  $\text{PcFe}$ . В литературе описаны комплексы  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ , содержащие различное число заместителей R, где R — галоген, алкильная, арильная, нитро-, аллокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио-, арилсульфоновая, полифтораллокси-, полифортсультамоилокси-, карбокси-, сульфо- и другие группы.<sup>4,6–8,27–36</sup>

Окончательно комплексы очищают высокотемпературной вакуумной сублимацией или удалением лигандов (L) из бисаксиально-координированных комплексов общей формулы  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeL}_2$  нагреванием в вакууме или в токе инертного газа.<sup>6–14</sup>

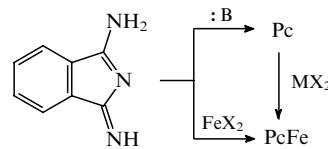
Аналогично замещенным фталоцианинам железа могут быть получены полимерные соединения, содержащие фрагменты  $\text{PcFe}$ .<sup>37–40</sup> Авторами работы<sup>40</sup> подробно исследовано образование полимерного  $\text{PcFe}$  при взаимодействии пирромеллитовой кислоты, соли железа и мочевины в присутствии катализатора. В  $\gamma$ -резонансных спектрах полученного полимера присутствуют четыре дублета, принадлежащие полимерному и мономерному комплексам, а также продуктам



a)  $\text{FeX}_2$ ; b)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; c)  $\text{FePy}_4\text{Cl}_2$ ; d) Fe.



$\text{Y} = \text{O}, \text{NH}$ .



окисления, содержащим фталоцианиновые фрагменты. После очистки полимера методом гель-проникающей хроматографии и его нагрева до 300°C в мессбауэровских спектрах наблюдается лишь один дублет с параметрами, характерными для комплекса  $[\text{PcFe}]_n^{2+}$ .

Как и большинство комплексов фталоцианинов с другими металлами,  $\text{PcFe}$  может существовать в различных кристаллографических модификациях.<sup>4,12,14</sup> По данным рентгеноструктурного анализа (PCA) в одной из них —  $\beta$ -модификации  $\text{PcFe}$  — ион железа находится в псевдооктаэдрическом окружении, образованном четырьмя изоиндольными атомами азота практически плоского фталоцианинового лиганда и двумя *meso*-атомами азота соседних молекул  $\text{PcFe}$  (табл. 1).<sup>41</sup> Величины магнитных моментов ( $\mu_{\text{eff}}$ ) для различных образцов  $\text{PcFe}$  при комнатной температуре находятся в пределах 3.7–4.5  $\mu\text{B}$ .<sup>51–53</sup> Изучены мессбауэровские спектры ряда комплексов  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ , в которых  $\sigma$ -донорный и  $\pi$ -акцепторный характеры периферийных заместителей довольно широко варьируются (табл. 2). Параметры мессбауэровских спектров  $\delta$  и  $\Delta E_Q$  в этих комплексах, отражающие характер взаимодействия  $\text{Pc} - \text{Fe}$ , должны коррелировать с константами Гамметта ( $\sigma$ ). Однако для полного описания влияния заместителей во фталоцианиновом макрокольце на мессбауэровские параметры авторы работ<sup>27,28</sup> были вынуждены ввести два произвольных дополнительных параметра, описывающих  $\sigma$ -донорные и  $\pi$ -акцепторные свойства заместителей —  $\Sigma$  и  $\Pi$  соответственно. При этом величина  $\Sigma$  больше для более сильных  $\sigma$ -доноров, величина  $\Pi$  больше для более сильных  $\pi$ -доноров и слабых  $\pi$ -акцепторов, а мессбауэровские параметры соотносятся с константами  $\Sigma$  и  $\Pi$  следующим образом:

$$\delta = -\Sigma + \Pi,$$

$$\Delta E_Q = a\Sigma - b\Pi + c,$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — константы,  $a > b > 0$ . Характерной особенностью мессбауэровских спектров всех изученных комплексов  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$  является большое и практически не зависящее от

Таблица 1. Структура фталоцианина железа, его бисаксиально-координированных комплексов и их аналогов по данным РСА.

Комплекс	Степень окисления железа	Координационный полиэдр	Длины связей, Å		Ссылки
			Fe—N(Pc)	Fe—L	
PcFe	+2	N <sub>4</sub>	1.926, 1.927		41
[PcFe] <sup>-</sup>	+1/+2	N <sub>4</sub>	1.910		42
[PcFe] <sup>2-</sup>	+1/+2	N <sub>4</sub>	1.910		42
PcFe(DMSO) <sub>2</sub>	+2	N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	1.931, 1.951	2.308	43
PcFe(4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub>	+2	N <sub>6</sub>	1.932, 1.937	2.040	44
PcFe(MeIm) <sub>2</sub>	+2	N <sub>6</sub>	1.926, 1.955	1.946	45
PcFe(4-MeC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N) <sub>2</sub>	+2	N <sub>6</sub>	1.929, 1.930	2.119	46
PcFe(CO)(DMF)	+2	N <sub>4</sub> OC	1.889	1.72 (CO), 2.07 (O)	47
1,2-NcFe(cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NC) <sub>2</sub>	+2	N <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	1.936, 1.949	1.911	48
1,2-Nc <sup>t</sup> Fe(Bu <sup>t</sup> NC) <sub>2</sub>	+2	N <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	—	1.913	49
PNP[PcFe(CN) <sub>2</sub> ]	+3	N <sub>4</sub> C <sub>2</sub>	1.939, 1.957	1.976	50

Примечание. MeIm — N-метилимидазол, 1,2-NcFe — 1,2-нафталоцианин железа, 1,2-Nc<sup>t</sup>Fe — тетракис(7-*трем*-бутил)замещенный 1,2-NcFe, PNP — катион трифенилfosфиниммония.

температуры квадрупольное расщепление (см. табл. 2), типичное для комплексов железа(II) с промежуточным ( $S = 1$ ) спиновым состоянием.<sup>27, 28, 41, 51</sup>

Электронные спектры поглощения (ЭСП) PcFe в газовой фазе и в некоординирующих растворителях зависят от способа получения и степени чистоты образца. Наиболее достоверные, на наш взгляд, данные получены для сублимированных образцов PcFe, растворенных в нафталине при 110°C в атмосфере гелия.<sup>56</sup> Близкие по форме и положению полосы в ЭСП зафиксированы для бензольных растворов Pc<sup>R</sup>Fe в инертной атмосфере (табл. 3, рис. 1).<sup>6, 7</sup> Вид спектров Pc<sup>R</sup>Fe как в газовой фазе,<sup>61</sup> так и в некоординирующих растворителях<sup>6, 7, 56</sup> является нетипичным для комплексов Pc<sup>R</sup>M (M — металл).<sup>61, 62</sup> Например, в длинноволновой области (580–750 нм) в ЭСП тетракис(4-*трем*-бутил)фталоцианина железа(II) (Pc<sup>t</sup>Fe) во всех случаях наблюдается

несколько перекрывающихся полос примерно одинаковой интенсивности, тогда как спектр его бисаксиально-координированного аддукта Pc<sup>t</sup>FePy<sub>2</sub> в этой области имеет вид, обычный для комплексов Pc<sup>R</sup>M (см. рис. 1). (Следует отметить, что аксиальная координация в комплексах Pc<sup>R</sup>M других металлов сравнительно мало влияет на вид ЭСП.) Первоначально эту аномалию объясняли тем, что комплексы Pc<sup>R</sup>Fe в некоординирующих растворителях сильно агрегированы.<sup>29</sup> Однако более поздние исследования Pc<sup>R</sup>Fe с объемными заместителями в  $\alpha$ -положении фталоцианинового макроряда не подтвердили эту точку зрения: характер спектра примерно одинаков как для стерически незатрудненных комплексов, так и для комплексов с объемными заместителями (например, с 2,4,6-триметилфенильными), препятствующими межмолекулярной агрегации.<sup>7</sup> В связи с этим и с учетом того, что для комплексов железа(II) плоскоквадрат-

Таблица 2. Параметры мессбаузеровских спектров комплексов Pc<sup>R</sup>Fe.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	T, K	$\delta^a$ , мм·с <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ , мм·с <sup>-1</sup>	Ссылки	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	T, K	$\delta^a$ , мм·с <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ , мм·с <sup>-1</sup>	Ссылки
H	H	H	H	4.2	0.48	2.70	28	H	Me	Me	H	5.1	0.49	2.66	27
				111	0.736 <sup>b</sup>	2.601	54					79	0.48	2.67	
				163	0.691 <sup>b</sup>	2.609						297	0.38	2.58	
				203	0.667 <sup>b</sup>	2.604		H		OCH <sub>2</sub> O	H	4.6	0.47	2.88	27
				298	0.634 <sup>b</sup>	2.581						79	0.47	2.80	
H	CO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	H	4.3	0.29	2.78	28	H				292	0.37	2.61	
				78.8	0.29	2.71		H	OMe	OMe	H	4.2	0.48	2.54	27
				298	0.22	2.61						79	0.46	2.53	
H	CO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	4.2	0.23	2.48	28	H				297	0.33	2.49	
				79.3	0.20	2.50		H	Bu <sup>t</sup>	H	H	79	0.43	2.42	27
				298	0.17	2.48		H	OBu <sup>i</sup>	H	H	4.2	0.28	2.91	27
H	C(O)N(C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> )C(O)	H	H	4.3	0.30	1.96	28	H				79	0.28	2.91	
				79.3	0.27	1.96						299	0.20	2.53	
				298	0.16	1.96		H	SPh	H	H	4.4	0.24	1.38	27
H	NO <sub>2</sub>	H	H	4.3	0.22	1.99	28					79	0.23	1.37	
				78.5	0.22	1.99						296	0.14	1.36	
				298	0.15	2.00		H	CO <sub>2</sub> H	CO <sub>2</sub> H	H	77	0.238	2.554	9
Cl	Cl	Cl	Cl	4.5	0.32	1.72	28					293	0.137	2.498	
				78.7	0.32	1.65		H	CO <sub>2</sub> H	H	H	77	0.297	2.923	9
				291	0.25	1.69		H		(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	H	4.3	0.47	2.36	27
H	CN	CN	H	4.3	0.27	1.56	28					79	0.46	2.31	
				79.0	0.27	1.56						299	0.37	2.28	
				298	0.20	1.56						293	0.36	2.21	55

<sup>a</sup> Относительно металлического железа; <sup>b</sup> относительно нитропруссида натрия.

Таблица 3. Электронные спектры поглощения комплексов  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$  и  $\text{TAP}^{\text{R}}\text{Fe}$  в бензоле.

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	Положение полос в ЭСП, нм ( $\varepsilon \cdot 10^{-5}$ )	Ссылки
$\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$					
H	Bu <sup>t</sup>	H	H	690 пл, 647, 550, 350	6
2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	H	H	690 пл, 647(0.60), 550(0.18), 460 пл, 410 пл, 352(0.46)	7
2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	H	Bu <sup>t</sup>	H	710 пл, 653, 550, 490 пл, 450 пл, 354	7
H	Bu <sup>t</sup>	Bu <sup>t</sup>	H	710 пл, 660(0.72), 562(0.16), 470 пл, 420 пл, 345(0.55)	7
$\text{TAP}^{\text{R}}\text{Fe}$					
Et	Et			659 пл, 590, 561 пл, 537 пл, 489, 474 пл, 427, 339	57
Ph	Ph			626, 443, 330 (см. <sup>a</sup> )	58
	4-Bu <sup>t</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			648(1), 550(0.34), 386(1.24), 322(1.93)	59
4-Bu <sup>t</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-Bu <sup>t</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			635(4.41), 595(4.30), 455(4.38), 345(4.85)	60

<sup>a</sup> Параметры мессбауэровских спектров при 300 К относительно металлического железа:  $\delta = 0.05 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 2.53 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  (см.<sup>58</sup>).

ное окружение является нетипичным, было предположено,<sup>7</sup> что в  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$  имеет место тетраэдрическое искажение, которое меняет вид ЭСП.

В течение продолжительного времени в литературе велась дискуссия о конфигурации основного электронного состояния  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ . В конце 60-х годов Дейл на основании данных мессбауэровской спектроскопии, в том числе в магнитных полях, постулировал конфигурацию основного электронного состояния иона железа в  $\text{PcFe}$  как  ${}^3E_g [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z2})^1]$ .<sup>51,63</sup> Авторы работы<sup>53</sup> на основании данных магнитной восприимчивости  $\text{PcFe}$  постулировали другую конфигурацию иона железа —  ${}^3A_{2g} [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z2})^2]$ . Последующие квантовохимические расчеты<sup>64,65</sup> и исследование мессбауэровских спектров широкого круга замещенных фталоцианинов железа<sup>27,28</sup> позволили надежно описать конфигурацию основного электронного состояния иона железа в них как  ${}^3E_g [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z2})^1]$ . Исключение, по-видимому, составляет лишь тетракис(4-фенилито)фталоцианин железа, имеющий аномальные мессбауэровские параметры (см. табл. 2), в связи с чем конфигурацию основного электронного состояния иона железа в нем авторы работы<sup>27</sup> описали как  ${}^3A_{2g} [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z2})^2]$ .

Взаимодействием  $\text{PcFe}$  с *трет*-бутилмеркаптидом калия в присутствии 2,2,2-криптанда ( $\text{K}\subset\text{C}222$ ) получен<sup>42</sup> одноАэлектронно-восстановленный комплекс  $[\text{K}\subset\text{C}222]^+[\text{PcFe}]^-$ . Реакция  $\text{PcFe}$  с  $\text{LiAlH}_4$  и 18-краун-6 (18-CR-6) в растворе ТГФ приводит к двухэлектронно-восстановленному комплексу  $[\text{Li}_2(\text{THF})(18\text{-CR-6})_2]^{2+}[\text{PcFe}]^{2-}$  (см.<sup>42</sup>). В обоих случаях центральный атом железа координирован четырьмя атомами азота изоиндолиновых фрагментов плоского фталоцианинового лиганда (см. табл. 1). На основании спектральных исследований предложены две схемы равновесия изоэлектронных форм одно- и двухэлектронно-восстановленных комплексов:  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]$  и  $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Pc}^{4-}]$ .

Менее исследованы комплексы тетраазапорфина железа ( $\text{TAP}^{\text{R}}\text{Fe}$ ).<sup>6,57–60,66</sup>

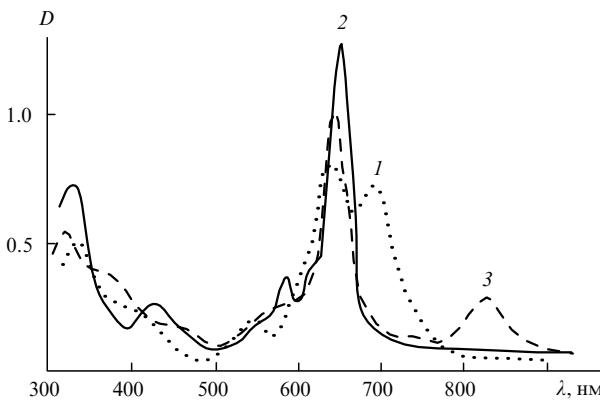
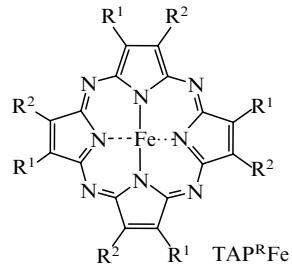
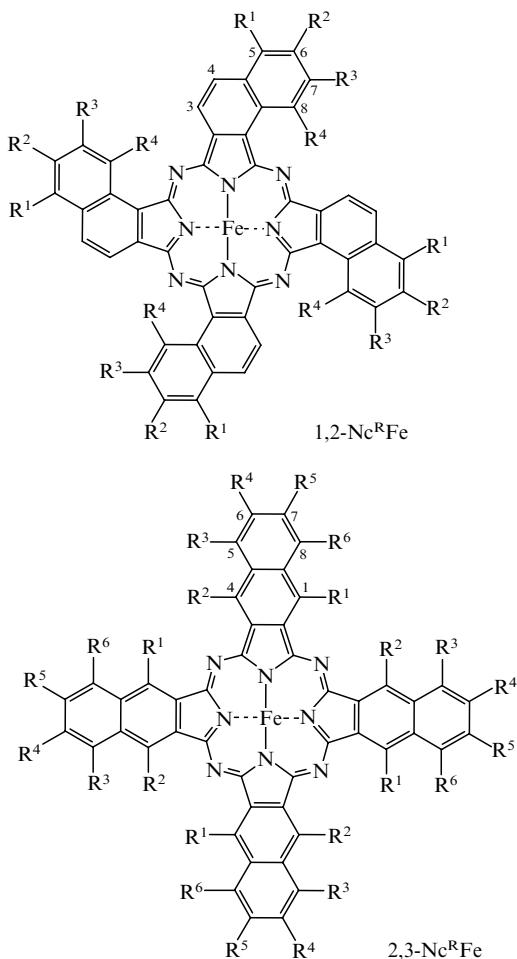


Рис. 1. Электронные спектры поглощения тетракис(4-*трет*-бутил)-фталоцианина железа(II) ( $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ ) в сухом деаэрированном бензоле (1),  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{FePy}_2$  в бензоле с добавкой пиридина (2) и  $\text{HPCl}$  в бензоле (3) ( $c \approx 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $l = 0.01 \text{ см}$ ).

К настоящему времени с помощью ЭСП,  $\gamma$ -резонансных спектров и данных магнитной восприимчивости надежно охарактеризованы лишь октафенильные,<sup>58,60</sup> октаэтильные,<sup>57</sup> дибензобарреленовые<sup>59,66</sup> и октакис(4-*трет*-бутилфенильные)<sup>60</sup> комплексы (см. табл. 3 и примечание к ней). На основании данных магнитной восприимчивости ( $3.8^{58}$  и  $3.82 \mu_B^{57}$  для октафенил- и октаэтилпорфиразиновых комплексов железа соответственно) и  $\gamma$ -резонансной спектроскопии все комплексы  $\text{TAP}^{\text{R}}\text{Fe}$  отнесены к соединениям железа(II) с промежуточным ( $S = 1$ ) спиновым состоянием.

Из-за низкой стабильности комплексов 1,2-нафталоцианинов железа ( $1,2\text{-Nc}^{\text{R}}\text{Fe}$ ) и особенно 2,3-нафталоцианинов железа ( $2,3\text{-Nc}^{\text{R}}\text{Fe}$ ), которые склонны к окислению, в литературе отсутствуют достоверные сведения об их свойствах в растворах. Однако эти комплексы устойчивы в твердом состоянии, что позволило исследовать их мессбауэровские спектры. Согласно полученным данным, 2,3-NcFe относится к соединениям железа(II) с промежуточным ( $S = 1$ ) спиновым состоянием.<sup>27</sup>



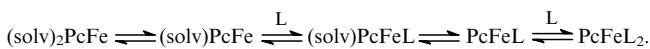
Синтезированы также конденсированные азааналоги PcFe — комплексы тетракис(2,3-хинокалино- и -хинолино)-порфиразина и исследована их термическая стабильность.<sup>67</sup>

### III. Бисаксиально-координированные комплексы фталоцианина железа и его аналогов

#### 1. Комплексы железа(II)

Координационно ненасыщенные соединения P<sup>R</sup>Fe легко образуют аксиально-координированные диамагнитные низкоспиновые ( $S = 0$ ) комплексы общей формулы P<sup>R</sup>FeL<sub>2</sub> с азот-,<sup>15, 17, 46, 68–73</sup> фосфор-,<sup>74</sup> серо-,<sup>47</sup> углеродсодержащими<sup>75, 76</sup>  $\sigma$ -донорными и (или)  $\pi$ -акцепторными лигандами (L). Кроме того, в случае различных аксиальных лигандов возможно образование смешанных комплексов<sup>76–78</sup> общей формулы P<sup>R</sup>FeL<sup>1</sup>L<sup>2</sup>.

Образование бисаксиально-координированных комплексов P<sup>R</sup>FeL<sub>2</sub>, где L — азотистые основания, подробно исследовано кинетическими методами.<sup>77–84</sup> В соответствии с развитыми в этих работах представлениями происходит ступенчатая последовательная координация двух молекул лиганда по схеме диссоциативного механизма



Среди комплексов типа P<sup>R</sup>FeL<sub>2</sub> наиболее хорошо изучены соединения, в которых аксиальные лиганды — азотистые основания гетероароматического или алифатического рядов.<sup>46, 68, 69, 71, 72</sup> Комpleксы с лигандами, содержащими атомы азота пиридинового типа (одновременно являющиеся  $\sigma$ -донорами и  $\pi$ -акцепторами), более устойчивы по

сравнению с комплексами, содержащими алифатические амины (чистые  $\sigma$ -доноры).<sup>46, 71, 73</sup> Авторами работы<sup>78</sup> исследована кинетика замещения аксиального лиганда в P<sup>C</sup>FeL<sub>2</sub>, где L — метилимидазол, пиридин или пиперидин, на бензилизоцианид. Прямая реакция замещения одного аксиального лиганда наблюдается лишь в темноте. Освещение образовавшегося комплекса P<sup>C</sup>FeL(BnNC) в присутствии L вновь приводит к P<sup>C</sup>FeL<sub>2</sub>.<sup>78</sup>

В реакцию аксиальной координации вступают производные пиридина, содержащие заместители в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях, тогда как заместители в  $\alpha$ -положении ей препятствуют.<sup>69</sup> Фталоцианин железа хорошо реагирует также с первичными алифатическими аминами, включая даже такие стерически затрудненные, как *трет*-бутиламин.<sup>71</sup> Набор диалкиламинов, способных к аксиальной координации с P<sup>C</sup>Fe, более узок. Разветвление углеродного скелета у  $\alpha$ -углеродного атома (Pr<sub>2</sub>NH, (cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>NH) делает невозможным получение аксиально-координированных комплексов типа P<sup>C</sup>FeL<sub>2</sub>.<sup>46, 71</sup> Иными словами, как и в случае лигандов пиридинового типа, стерические факторы ограничивают выбор способных к аксиальной координации диалкиламинов. Еще более сложно получить аксиально-координированные комплексы данного типа с триалкиламинаами: единственным выделенным и охарактеризованным спектроскопическими методами соединением является неустойчивый комплекс с хинукилидином.<sup>72</sup>

В отличие от третичных аминов, тризамещенные фосфины и фосфиты легко образуют комплексы с P<sup>C</sup>Fe.<sup>74, 85, 86</sup> Хорошо изучены также соединения типа P<sup>C</sup>FeL<sub>2</sub>, где L — алифатические или ароматические изонитрилы,<sup>75</sup> монооксид углерода<sup>47, 76–78</sup> или цианид-ион.<sup>68, 87, 88</sup> Из комплексов, содержащих связь Fe—S, описаны лишь соединения с тетрагидротиофеном и ДМСО,<sup>43, 47</sup> а данные об аналогичных комплексах, содержащих связь Fe—O, в литературе отсутствуют. Среди смешанно-лигандных комплексов типа P<sup>C</sup>FeL<sup>1</sup>L<sup>2</sup> исследованы соединения P<sup>C</sup>Fe(CO)L, где L — азот-, серо- или кислородсодержащие лиганды;<sup>47, 76, 78, 87</sup> P<sup>C</sup>Fe(CN)L, где L — азотсодержащий лиганд;<sup>50</sup> P<sup>C</sup>FeL<sup>1</sup>L<sup>2</sup>, где L<sup>1</sup> и L<sup>2</sup> — или два различных азотсодержащих лиганды,<sup>77</sup> или изонитрильный и азотсодержащий лиганды.<sup>78</sup>

Структура нескольких комплексов типа P<sup>C</sup>FeL<sub>2</sub> — P<sup>C</sup>Fe(4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>, P<sup>C</sup>Fe(MeIm)<sub>2</sub>, P<sup>C</sup>Fe(DMSO)<sub>2</sub>, P<sup>C</sup>Fe(4-MeC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sub>2</sub>, P<sup>C</sup>Fe(CO)(DMF) — доказана методом РСА (см. табл. 1).<sup>43–47</sup> Следует отметить, что в P<sup>C</sup>Fe(4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> и P<sup>C</sup>Fe(MeIm)<sub>2</sub> аксиальные лиганды располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, тогда как в P<sup>C</sup>Fe(4-MeC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N)<sub>2</sub> они лежат практически в одной плоскости. Это указывает на существенный вклад обратного  $\pi$ -связывания в комплексах P<sup>C</sup>Fe(4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub> и P<sup>C</sup>Fe(MeIm)<sub>2</sub>. По той же причине в комплексе P<sup>C</sup>Fe(CO)(DMF) расстояние Fe—CO короче чем соответствующие расстояния в случае других аксиальных лигандов и чем расстояние Fe—N(Pc) (см. табл. 1). Аналогичные эффекты наблюдаются и для комплексов с такими сильными  $\pi$ -акцепторами, как изонитрильные лиганды (см. табл. 1).<sup>48, 49</sup>

Для P<sup>C</sup>FeL<sub>2</sub> электронные спектры поглощения изучены практически для всех известных типов аксиальных лигандов.<sup>46, 62, 68–74, 77–84, 87</sup> Они состоят из длинноволновой Q-полосы в области 660 нм, имеющей колебательную структуру, полосы переноса заряда (ППЗ) в области 425 нм и В-полосы в области 330 нм.  $\sigma$ -Донорные и  $\pi$ -акцепторные свойства аксиально-координированных лигандов в этих комплексах наиболее существенно влияют на положение ППЗ (табл. 4).<sup>68, 69, 71, 87</sup> Указанное влияние было исследовано авторами многих работ (см., например,<sup>46, 68, 69, 71</sup>). Гутерман с соавт.<sup>64</sup> на основании расчетов расширенным методом Хюккеля впервые отнес эту полосу к переносу заряда с центрального иона железа на вакантную орбиталь аксиального лиганда (ППЗ Fe → L). Несколько позднее Дейл,<sup>68</sup>

**Таблица 4.** Электронные спектры поглощения комплексов  $\text{PcFeL}_2$ .

L	Растворитель	Положение полос в ЭСП, нм ( $\lg \varepsilon$ )	Относительная интенсивность	Ссылки
$\text{NH}_3$	PhH – L	664, 637, 604, 425, 335	2.08 : 0.72 : 0.61 : 0.3 : 1	71
$\text{MeNH}_2$	PhH – L	664, 637, 603, 427.5, 335	2.05 : 0.56 : 0.47 : 0.31 : 1	71
$\text{Pr}^{\text{t}}\text{NH}_2$	PhH – L	664, 637, 605, 427.5, 334	1.47 : 0.81 : 0.57 : 0.28 : 1	71
$\text{Pr}^{\text{i}}\text{NH}_2$	PhH – L	663, 636, 604, 424.5, 334	1.64 : 0.7 : 0.64 : 0.28 : 1	71
$\text{Bu}^{\text{n}}\text{NH}_2$	PhH – L	664, 637, 605, 427, 334	1.58 : 0.71 : 0.6 : 0.35 : 1	71
$\text{Bu}^{\text{s}}\text{NH}_2$	PhH – L	663, 636, 604, 425, 334	2.06 : 0.8 : 0.69 : 0.32 : 1	71
$\text{Bu}^{\text{i}}\text{NH}_2$	PhH – L	663, 635, 606, 427, 332	1.37 : 0.61 : 0.52 : 0.25 : 1	71
$\text{Bu}^{\text{l}}\text{NH}_2$	PhH – L	661, 634, 600, 421.5, 331	2.23 : 0.68 : 0.57 : 0.32 : 1	71
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	665, 636, 606, 428, 331	1.45 : 0.55 : 0.47 : 0.24 : 1	71
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	663, 636, 604, 427.5, 333	1.75 : 0.72 : 0.51 : 0.21 : 1	71
(EtO) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	664, 637, 605, 428, 334	1.65 : 0.64 : 0.55 : 0.29 : 1	71
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	655, 628, 595, 416, 330	1.82 : 0.6 : 0.52 : 0.29 : 1	71
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	663, 636, 603, 425, 332	1.61 : 0.56 : 0.49 : 0.33 : 1	71
BnCH(NH <sub>2</sub> )Me	PhH – L	662, 635, 602, 425, 335	1.48 : 0.57 : 0.48 : 0.27 : 1	71
	PhH – L	664, 637, 604, 427.5, 333	1.70 : 0.52 : 0.46 : 0.29 : 1	71
Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	664, 635, 603, 426.5, 333	—	71
BnNH <sub>2</sub>	PhH – L	663, 636, 604, 424, 334	1.45 : 0.65 : 0.55 : 0.29 : 1	71
	PhH – L	664, 637, 604, 426.5, 330	1.50 : 0.57 : 0.49 : 0.24 : 1	71
	PhH – L	665, 640, 607, 430, 334	1.44 : 0.66 : 0.58 : 0.29 : 1	71
cyclo-(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> )(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	PhH – L	666, 639, 605, 432, 335	2.39 : 0.74 : 0.63 : 0.36 : 1	71
NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	667, 640, 606, 435, 330	—	89
NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	665, 639, 607, 433, 334	1.72 : 0.75 : 0.69 : 0.32 : 1	71
NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	666, 640, 608, 433, 334	1.84 : 0.81 : 0.71 : 0.35 : 1	71
NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	665, 636, 604, 429, 337	2.51 : 0.78 : 0.66 : 0.37 : 1	71
NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	664, 636, 603, 428, 334	3.41 : 1 : 0.87 : 0.43 : 1	71
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	PhH – L	670, 640, 608, 437, 338	1.88 : 0.67 : 0.6 : 0.45 : 1	71
Pip	PhH – L	663, 636, 605, 426.5, 334	2.01 : 0.71 : 0.65 : 0.29 : 1	71
	DMSO – L	663, 642, 602, 434	—	69
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	659, 598, 425, 340	—	87
4-MeC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	PhH – L	662, 635, 602, 427, 335	2.02 : 0.61 : 0.51 : 0.35 : 1	71
Mor	PhH – L	660, 633, 601, 423, 332	2.05 : 0.82 : 0.66 : 0.28 : 1	71
Et <sub>2</sub> NH	PhH – L	662, 637, 602, 426, 333	1.61 : 0.53 : 0.45 : 0.32 : 1	71
Pr <sub>2</sub> NH	PhH – L	663, 637, 603, 426.5, 334	1.61 : 0.52 : 0.44 : 0.28 : 1	71
Py	DMSO – L	655(5.07), 593(4.47), 413(4.32), 332(4.82)	—	79
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	651, 591, 412, 328	—	68
3-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	655, 630, 595, 415	—	69
4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	656, 630, 595, 412.5	—	69
	CHCl <sub>3</sub>	656, 594, 410, 328	—	90
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	652, 592, 413, 331	—	87
3,4-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	656, 630, 595, 412.5	—	69
3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	656, 630, 595, 415	—	69
3-OHC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DMSO	656, 630, 595, 412	—	69
4-OHC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DMSO	662, 635, 602, 432	—	69
3-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	653, 627, 592, 446, 407	—	69
4-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DMSO	680, 642, 613, 555	—	69
3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	650, 625, 591, 465, 397	—	69
3-CHOC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DMSO	655, 630, 595, 410	—	69
4-CHOC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	DMSO	654, 630, 595, 520 пл, 410	—	69
3-CNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	651, 625, 591, 482, 402	—	69
4-CNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	CHCl <sub>3</sub>	652.5, 625, 591, 527 пл, 405	—	69
Im	CHCl <sub>3</sub>	663, 640, 602, 430	—	69
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	657, 596, 423, 339	—	87
MeIm	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	658, 597, 423, 338	—	87
	PhH – L	659, 632, 597, 423.5, 340	2.89 : 0.8 : 0.69 : 0.34 : 1	76
	PhH – L	655, 594, 408, 335	1.48 : 0.38 : 0.27 : 1	76

Таблица 4 (окончание).

L	Растворитель	Положение полос в ЭСП, нм ( $\lg \varepsilon$ )	Относительная интенсивность	Ссылки
	PhH - L	654, 595, 412, 327	1.71 : 0.45 : 0.23 : 1	76
CN <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	664, 602, 426, 394, 310	—	87
CN <sup>-</sup> /N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	663, 635, 600, 425, 357, 310	—	50
NH <sub>3</sub> /CO	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	659, 596, 363, 317, 288	—	87
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	660, 633, 597, 417, 327	—	50
Bu <sup>t</sup> NC	CHCl <sub>3</sub>	658, 598, 387 пл, 326	—	91
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NC	CHCl <sub>3</sub>	658, 598, 386 пл, 325	—	91
PhNC	CHCl <sub>3</sub>	658, 598, 325	—	91
Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NC	CHCl <sub>3</sub>	658, 598, 393 пл, 325	—	91
<i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC	CHCl <sub>3</sub>	663, 601, 388 пл, 319	—	91
<i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC	CHCl <sub>3</sub>	662, 598, 391, 324	—	91
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC	CHCl <sub>3</sub>	663, 599, 392, 324	—	91
Pr <sup>t</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC	CHCl <sub>3</sub>	662, 598, 391, 325	—	91

Примечание. Pip — пиперидин, Mor — морфолин, Im — имидазол.

исследуя серию комплексов  $\text{PcFeL}_2$ , где L — пиридин, имидазол, бутиламин, пиперидин, аммиак и цианид-ион, пришел к выводу, что данная полоса является ППЗ  $\text{Fe} \rightarrow \text{Pc}$  и связал ее положение с основностью аксиального лиганда. Подобные корреляции наблюдались также для широкого круга пиридиновых<sup>69</sup> и алкиламиновых<sup>71</sup> лигандов. Авторы работы<sup>69</sup>, следуя за Гутерманом, также предположили, что эта полоса — ППЗ  $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ . Однако Стилман с соавт.,<sup>87</sup> изучив ЭСП и спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) ряда комплексов  $\text{PcFeL}_2$ , показал, что она относится к переходу, в котором одно из состояний является вырожденным. Единственным разрешенным переходом для низкоспиновой  $d^6$ -конфигурации иона Fe(II) в комплексе с симметрией  $D_{4h}$  является переход с  $3d_{\pi}$ -орбиталей центрального атома железа симметрии  $e_g$  на вакантную  $\pi^*$ -орбиталь фталоцианинового лиганда симметрии  $b_{1u}$ . Аксиальная координация чистых  $\sigma$ -донорных лигандов, например алкиламинов, происходит главным образом за счет взаимодействия  $d_{z2}$ -орбитали центрального атома и  $n$ -орбитали лиганда. Увеличение  $\sigma$ -донорности аксиального лиганда приводит к возрастанию заселенности  $d_{z2}$ -орбитали атома железа и, следовательно, к ее дестабилизации, а также к дестабилизации  $d_{\pi}$ -орбиталей, что, в свою очередь, приводит к батохромному сдвигу ППЗ.<sup>71,87</sup> Усиление  $\pi$ -акцепторного характера аксиальных лигандов приводит к прямой стабилизации  $d_{\pi}$ -орбиталей центрального атома и, как следствие, к увеличению энергии ППЗ. Так, эта полоса наблюдается в области 450 нм для цианидных ( $\sigma$ - и  $\pi$ -доноры),<sup>87,88</sup> 430 нм — для алкиламиновых (чистые  $\sigma$ -доноры),<sup>46,68,71</sup> 415 нм — для пиридиновых ( $\sigma$ -доноры,  $\pi$ -акцепторы)<sup>68,69,87,90</sup> и 400 нм — для изонитрильных (слабые  $\sigma$ -доноры, сильные  $\pi$ -акцепторы)<sup>75,76,78</sup> комплексов типа  $\text{PcFeL}_2$  (см. табл. 4). Для получения удовлетворительной корреляции между положением ППЗ и основностью аксиальных лигандов необходимо учитывать также их стерические свойства.<sup>71</sup> Авторами работ<sup>46,92</sup> предложен новый подход для оценки положения ППЗ в комплексах  $\text{PcFeL}^1\text{L}^2$  с лигандами всех типов, исходя из их электронного строения и стерических свойств, с использованием теории возмущений второго порядка. В случае комплексов  $\text{PcFeL}_2$  с аксиальными лигандами пиридинового типа, содержащими акцепторные заместители, в ЭСП наблюдается дополнительная полоса в области 500 нм, которую авторы работы<sup>69</sup> отнесли к ППЗ  $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ . Следует отметить, что положение ППЗ в комплексах  $\text{Pc}^R\text{FeL}_2$  имеет разную чувствительность к природе растворителя для аксиальных лигандов различных типов. Так, если аксиальные лиганды способны к образованию дативной  $\pi$ -связи (лиганды пиридинового типа, изонитрилы и т.д.), то ее

положение слабо зависит от природы растворителя. Например, ППЗ для комплекса  $\text{PcFePy}_2$  наблюдается при 415, 413.5 и 412 нм соответственно в ДМСО, пиридине и хлористом метилене.<sup>68,69,79,87</sup> В случае алкиламинов и особенно поливиниловых, способных к образованию внутримолекулярной водородной связи, положение этой полосы может изменяться в зависимости от природы растворителя в широких пределах.<sup>68,69,71,87</sup> Например, для комплекса  $\text{PcFe}(\text{NH}_3)_2$  она наблюдается при 440 нм в ДМСО<sup>68</sup> и при 426 нм в дихлорметане.<sup>87</sup> Возможно, такое поведение отражает уменьшение энергии связи при переходе к комплексам  $\text{Pc}^R\text{FeL}_2$  с чистыми  $\sigma$ -донорными лигандами, однако прямых доказательств этого предположения нет.

В некоторых случаях положение ППЗ можно использовать в аналитических целях, например для определения концентрации CO. Так, при барботировании CO в раствор  $\text{PcFePy}_2$  интенсивность ППЗ падает по мере образования комплекса  $\text{PcFe}(\text{CO})\text{Py}$ .<sup>78</sup> Подобным же образом, при взаимодействии комплекса  $\text{PcFePy}_2$  с изоцианидами интенсивность полосы в области 420 нм исходного комплекса вначале падает (образование  $\text{PcFePy}(\text{NCR})$  со слабыми полосами при 420 и 394 нм), а затем полностью исчезает (образование  $\text{PcFe}(\text{NCR})_2$  с ППЗ при 394 нм).

Мессбауэровские спектры комплексов  $\text{PcFeL}^1\text{L}^2$  изучены для поликристаллических образцов или замороженных растворов (табл. 5).<sup>9,46,47,69,71,76,86,93–98</sup> Спектры свежеприготовленных образцов  $\text{PcFeL}^1\text{L}^2$  представляют собой дублет, и их параметры характерны для низкоспиновых ( $S = 0$ ) комплексов железа(II).<sup>99,100</sup> В зависимости от природы лиганда значения  $\delta$  изменяются относительно слабо, тогда как величина  $\Delta E_Q$  варьируется в более широких пределах (см. табл. 5). Изомерный сдвиг отражает  $s$ -электронную плотность на ядре железа,<sup>99</sup> поэтому увеличение заселенности  $4s$ -орбитали атома железа приводит к уменьшению  $\delta$ . Для обсуждаемых комплексов увеличение заселенности  $4s$ -орбитали центрального атома является непосредственным следствием увеличения  $\sigma$ -донорного характера аксиального лиганда и того, что  $3d_{z2}$ - и  $4s$ -орбитали центрального атома железа имеют одинаковую симметрию и могут смешиваться.<sup>99</sup> Более чувствительным к строению аксиального лиганда является  $\Delta E_Q$  (см. табл. 5), характеризующее градиент электрического поля (ГЭП) вокруг ядра железа<sup>99</sup>

$$\Delta E_Q = 1/2eQV_{zz}(1 + 1/3\eta^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $V_{zz} = eq$ ,  $\eta = (|V_{xx} - V_{yy}|)/|V_{zz}|$ .

Для комплексов  $\text{PcFeL}_2$   $V_{xx} \approx V_{yy}$ , а значит, и  $\eta \approx 0$ ,<sup>76,95,101</sup> знак ГЭП — положительный.<sup>95,101</sup> Для низкоспиновых комплексов железа(II)  $q$  можно представить как

**Таблица 5.** Параметры мессбауэровских спектров комплексов  $\text{PcFeL}^1\text{L}^2$ .

$\text{L}^1$	$\text{L}^2$	$T, \text{ K}$	$\delta^{\text{a}}$ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta E_{\text{Q}}$ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
$\text{Pr}^n\text{NH}_2$	$\text{Pr}^n\text{NH}_2$	300	0.50	1.97	97
$\text{Pr}^i\text{NH}_2$	$\text{Pr}^i\text{NH}_2$	298	0.51	2.02	71
$\text{Bu}^n\text{NH}_2$	$\text{Bu}^n\text{NH}_2$	77	0.34 <sup>b</sup>	1.94	93
$\text{Bu}^s\text{NH}_2$	$\text{Bu}^s\text{NH}_2$	298	0.52	1.97	71
$\text{Bu}^t\text{NH}_2$	$\text{Bu}^t\text{NH}_2$	298	0.61	2.38	71
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	298	0.62	2.49	71
		298	0.48	1.95	71
		298	0.51	1.96	71
		298	0.46	1.76	71
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	298	0.48	1.84	71
Mor	Mor	298	0.53	2.31	71
Et <sub>2</sub> NH	Et <sub>2</sub> NH	300	0.51	2.22	97
		298	0.52	2.20	71
Pip	Pip	77	0.364 <sup>b</sup>	2.19	69
		77	0.33 <sup>b</sup>	2.21	93
		295	0.28 <sup>b</sup>	2.34	95
		115	0.36 <sup>b</sup>	2.25	
		4.2	0.34 <sup>b</sup>	2.24	
		300	0.52	2.22	98
4-MeC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	4-MeC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	298	0.53	2.27	71
MeIm	MeIm	298	0.48	1.71	71
		298	0.51	1.79	73
		77	0.57	1.76	
		298	0.53	1.94	73
		298	0.51	1.73	73
		77	0.55	1.68	
Im	Im	77	0.313 <sup>b</sup>	1.74	69
		77	0.29 <sup>b</sup>	1.75	93
		295	0.54	1.79	96
		195	0.59	1.76	
		77	0.63	1.71	
Py	Py	77	0.322 <sup>b</sup>	1.94	69
		293	0.26 <sup>b</sup>	2.02	93
		77	0.33 <sup>b</sup>	1.97	
		300	0.53	2.01	98
		295	0.53	2.05	96
		195	0.58	2.00	
		77	0.62	1.89	
3-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	3-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.321 <sup>b</sup>	1.87	69
		295	0.55	1.95	96
		195	0.60	1.88	
		77	0.61	1.81	
4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.347 <sup>b</sup>	1.97	69
		295	0.55	1.96	96
		195	0.58	1.89	
3,4-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	3,4-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	77	0.342 <sup>b</sup>	1.98	69
3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	77	0.338 <sup>b</sup>	1.95	69
3-OHC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	3-OHC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.355 <sup>b</sup>	1.90	69
4-OHC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	4-OHC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.265 <sup>b</sup>	1.80	69
3-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	3-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.343 <sup>b</sup>	1.91	69
4-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	4-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.389 <sup>b</sup>	2.45	69
3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	3,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	77	0.360 <sup>b</sup>	2.05	69

Таблица 5 (окончание).

L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	T, K	$\delta^a, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta E_Q, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
3-CHOC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	3-CHOC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.345 <sup>b</sup>	1.97	69
4-CHOC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	4-CHOC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.325 <sup>b</sup>	1.84	69
3-CNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	3-CNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.355 <sup>b</sup>	2.17	69
4-CNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	4-CNC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	77	0.340 <sup>b</sup>	1.90	69
Pyz	Pyz	298	0.5	2.006	9
MeC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	MeC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	298	0.498	1.895	9
2,3-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	2,3-Me <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	298	0.498	1.968	9
ClC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	ClC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	298	0.513	2.149	9
EtC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	EtC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	298	0.504	2.016	9
		298	0.15 <sup>b</sup>	1.79	9
		298	0.53	2.20	47
DMSO	DMSO	298	0.50	2.08	47
PEt <sub>3</sub>	PEt <sub>3</sub>	291	0.16 <sup>b</sup>	1.54	86
		78.6	0.25 <sup>b</sup>	1.47	
PBu <sub>3</sub>	PBu <sub>3</sub>	291	0.15 <sup>b</sup>	1.57	86
		78.8	0.24 <sup>b</sup>	1.47	
		4.3	0.23 <sup>b</sup>	1.45	
P(OEt) <sub>3</sub>	P(OEt) <sub>3</sub>	291	0.13 <sup>b</sup>	1.07	86
		78.8	0.17 <sup>b</sup>	0.99	
		4.3	0.18 <sup>b</sup>	0.95	
P(OBu) <sub>3</sub>	P(OBu) <sub>3</sub>	298	0.42	1.05	86
		77	0.48	0.96	
CO	THF	298	0.36	1.82	76
CO	H <sub>2</sub> O	298	0.37	1.75	76
CO	OPPh <sub>3</sub>	298	0.36	1.69	76
CO	HMPt	298	0.36	1.60	76
CO	DMSO	298	0.36	1.56	76
CO	DMF	298	0.35	1.56	76
CO	MeOH	298	0.37	1.56	76
CO		298	0.38	1.55	76
CO	Et <sub>2</sub> NH	298	0.35	1.45	76
CO	Pip	298	0.37	1.27	76
CO	Py	298	0.37	1.19	76
CO	Pr <sup>n</sup> NH <sub>2</sub>	298	0.36	1.11	76
CO	NH <sub>3</sub>	298	0.38	1.02	76
CO	CO	298	0.36	0.82	76
CN	CN	77	0.19 <sup>b</sup>	0.56	93
Bu <sup>t</sup> NC	Bu <sup>t</sup> NC	298	0.16 <sup>b</sup>	0.79	9
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NC	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NC	298	0.13 <sup>b</sup>	0.69	9
PhNC	PhNC	298	0.11 <sup>b</sup>	0.67	9
Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NC	Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NC	298	0.12 <sup>b</sup>	0.70	9
Cl <sub>4</sub> C <sub>6</sub> HNC	Cl <sub>4</sub> C <sub>6</sub> HNC	298	0.09 <sup>b</sup>	0.67	9
Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NC) <sub>2</sub> -1,4	Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NC) <sub>2</sub> -1,4	298	0.11 <sup>b</sup>	0.65	9
C <sub>6</sub> Me <sub>4</sub> (NC) <sub>2</sub> -1,4	C <sub>6</sub> Me <sub>4</sub> (NC) <sub>2</sub> -1,4	298	0.12 <sup>b</sup>	0.66	9

Примечание. Pyz — , HMPt — гексаметилфосфотриамид; <sup>a</sup> относительно нитропруссида натрия; <sup>b</sup> относительно металлического железа.

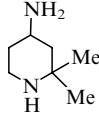
сумму:  $q = q_{\text{lat}} + q_{\text{val}} + q_{\text{mo}}$ .<sup>99, 102, 103</sup> Первый член —  $q_{\text{lat}}$  — является решеточным вкладом в ГЭП, он убывает пропорционально кубу расстояния и пренебрежимо мал для объемных комплексов. Третий член —  $q_{\text{mo}}$  — связан с неодинаковым заполнением электронами разных МО, относящихся к одному неприводимому представлению. Для низкоспиновых комплексов железа(II) основной конфигурацией является  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^4$ , поэтому этот член равен нулю. Член  $q_{\text{val}}$  отражает симметрию заполнения атомных орбиталей железа и его  $\sigma$ - и  $\pi$ -взаимодействия с лигандами. Его можно записать как<sup>99, 103</sup>

$$q_{\text{val}} = 4/7(1 - R) < r^{-3} >_{3d}[n_{x2-y2} + n_{xy} - n_{z2} - 1/2(n_{xz} + n_{yz})],$$

где  $R$  — штернхаймеровский фактор антиэкранирования ядра железа,  $< r^{-3} >_{3d}$  — радиальная часть 3d-волновой функции,  $n$  — заселенность соответствующей АО.

Если строение координационного полиэдра атома железа близко к октаэдрическому, член  $q_{\text{val}}$  для низкоспиновой конфигурации  $t_{2g}$  равен нулю.<sup>99, 103</sup> При аксиальномискажении он вносит основной вклад в ГЭП комплексов типа

**Таблица 6.** Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  аксиально координированных лигандов в комплексах типа  $\text{PcFeL}_2$ .

L	Растворитель	Положение сигналов протонов координированного лиганда			Ссылки
		$\text{NH}_n$	$\alpha\text{-CH}_n$	$\beta\text{-CH}_n$	
$\text{MeNH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.28	−2.73		108
	$\text{CDCl}_3$	−7.28	−2.73		106
	$\text{C}_6\text{D}_6$	−8.75	−3.70		107
$\text{Pr}^{\text{i}}\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.46	−3.09	−1.94	108
	$\text{CDCl}_3$	−7.67	−3.15	−1.94	73
$\text{Bu}^{\text{s}}\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.36	−3.49	−2.06	108
	$\text{CDCl}_3$	−7.78	−3.49	−2.06	73
$\text{Bu}^{\text{n}}\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.28	−2.98	−1.41	108
	$\text{CDCl}_3$	−7.44	−3.01	−1.41	73
$\text{Bu}^{\text{i}}\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.29	−3.21	−1.31	108
	$\text{CDCl}_3$	−7.45	−3.26	−1.16	73
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.17	−3.01	−1.42	108
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.17	−3.00	−1.41	108
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	$\text{CDCl}_3$	−7.42	−3.00	−1.42	106
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.38	−3.01	−1.49	108
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.18	−2.98	−1.26	108
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.48	−3.23	−2.23	108
Pip	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.89	−3.12	−1.46	108
$\text{Et}_2\text{NH}$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.97	−3.12	−1.80	108
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−6.43	−2.86	−1.24	108
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−6.46	−3.01	−1.31	108
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	$\text{CDCl}_3$	−6.58	−3.05	−1.4	105
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.06	−3.00	−1.39	108
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−7.15	−3.09	−1.43	108
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−6.65	−2.86	−0.70	108
	$\text{CDCl}_3$	−6.81	−2.80	−0.3	108
	$\text{C}_6\text{D}_6$	−7.10	−3.22	−1.18	108
	$\text{CDCl}_3$	−6.18	−2.9	−0.98	108
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−6.85	−2.95	−2.14	108
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	−6.06	−2.74	−1.18	108
4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	$\text{CDCl}_3$		1.95	4.78	90
Pyz	$\text{CDCl}_3$		1.92	6.01	90

$\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeL}_2$ . Действительно, в близких к октаэдрическим комплексах с изонитрильными лигандами квадрупольное расщепление невелико,<sup>9,90</sup> тогда как в комплексах с азотцентрированными аксиальными лигандами оно достигает значительных величин (см. табл. 5).<sup>46,68,69,71,93,95–97</sup> Рост  $\Delta E_Q$  наблюдается в следующем ряду аксиальных лигандов: изонитрилы  $\approx$  цианиды  $<$  CO  $<$  фосфиты  $<$  (CO)L  $\approx$  фосфины  $<$  пиридины, алкиламины и другие азотсодержащие лиганды. Анализ уравнения (1) свидетельствует о том, что квадрупольное расщепление должно уменьшаться с увеличением как  $\sigma$ -донорных, так и  $\pi$ -акцепторных свойств аксиальных лигандов. Тем не менее для лигандов с ярко выраженным  $\pi$ -акцепторными свойствами (CO, изонитрилы) наблюдаемые значения  $\Delta E_Q$  в некоторых случаях выше ожидаемых (см. табл. 5).<sup>47,76</sup> Хотя для объяснения такого аномального поведения и были привлечены гипотезы о *цис*- и *транс*-влиянии аксиальных лигандов на фталоцианиновое макрокольцо,<sup>76</sup> вопрос о механизме, вызывающем уменьшение квадрупольного расщепления, по-прежнему остается открытым.

Для трактовки полученных результатов пытались применять также эмпирические или полуэмпирические подходы. Так, в работе<sup>104</sup> предложен простой эмпирический путь

оценки  $\Delta E_Q$  для комплексов  $\text{PcFeL}_2$  с использованием величин абсолютных парциальных квадрупольных расщеплений. Авторами работ<sup>46,92</sup> получена удовлетворительная корреляция между значениями  $\Delta E_Q$  и основностью, а авторами статьи<sup>71</sup> — между значениями  $\Delta E_Q$  и стерическими свойствами алкиламинов. Также для оценки  $\Delta E_Q$  для всех типов аксиальных лигандов предложен<sup>46,92</sup> подход, основанный на использовании теории возмущений.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeL}_2$  наглядно проявляется влияние колъевальных токов протяженной  $\pi$ -системы на величины химических сдвигов — во всех случаях сигналы координированных лигандов смешены в более сильные поля по сравнению с сигналами исходных аминов (табл. 6).<sup>72,90,105–109</sup> Высокая селективность аксиальной координации, большие индуцированные сдвиги сигналов протонов, возможность прогнозирования их положения по результатам квантово-химических расчетов позволяют успешно решать ряд аналитических задач.<sup>105–108</sup>

Исследование термостабильности некоторых комплексов  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeP}_2$  показало, что обе молекулы лиганда отщепляются в одну стадию, причем электроноакцепторные заместители в макрокольце повышают, а электронодонорные —

**Таблица 7.** Некоторые характеристики полимерных комплексов фталоцианинов железа ( $Pc^RFeL_n$ ) и нафталоцианинов железа ( $Nc^RFeL_n$ ).<sup>9, 13, 110–114</sup>

$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	L	$\sigma, \text{Cm} \cdot \text{cm}^{-1}$	T, K	$\delta^a, \text{mm} \cdot \text{c}^{-1}$	$\Delta E_Q, \text{mm} \cdot \text{c}^{-1}$	Другие характеристики <sup>b</sup>
<i>Фталоцианины</i>									
H	H	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$2 \cdot 10^{-5}$	293	0.12	0.68	$v_{NC} 2100$
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$2 \cdot 10^{-10}$	82	0.18	0.57	$\lambda_{max} 671, 607, 394, 321; v_{NC} 2095$
H	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$2 \cdot 10^{-6}$	82	0.18	0.48	$\lambda_{max} 679, 610, 466, 395, 342, 303; v_{NC} 2098$
H	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$4 \cdot 10^{-9}$	82	0.18	0.45	$\lambda_{max} 680, 612 \text{ пл}, 459, 331, 302; v_{NC} 2100$
H	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	$C_6Me_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$< 10^{-12}$				
H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	H	$C_6Me_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$< 10^{-12}$				
H	H	H	H	$C_6Me_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$1 \cdot 10^{-7}$				
H	H	H	H	Pyz	$2 \cdot 10^{-5}$	298	0.5 <sup>c</sup>	2.009	
H	H	H	H	Tz	$2 \cdot 10^{-2}$	298	0.13	2.23	
H	Me	Me	H	Pyz	$9 \cdot 10^{-6}$				
H	Me	Me	H	Tz	$1 \cdot 10^{-3}$				
H	H	H	H	Me <sub>2</sub> Tz	$4 \cdot 10^{-3}$				
H	CN	CN	H	Pyz	$5 \cdot 10^{-9}$				
H	CN	CN	H	Tz	$1 \cdot 10^{-6}$				
H	Bu <sup>t</sup>	H	H	Pyz	$5 \cdot 10^{-11}$				
H	Bu <sup>t</sup>	H	H	Tz	$9 \cdot 10^{-9}$				
H	Et	H	H	Pyz	$8 \cdot 10^{-9}$				
H	Et	H	H	Tz	$2 \cdot 10^{-4}$				
H	H	H	H	dabco	$1 \cdot 10^{-9}$				
H	H	H	H	bipy	$2 \cdot 10^{-8}$	298	0.24	2.00	
<i>Допированные фталоцианины</i>									
H	H	H	H	Pyz	$4 \cdot 10^{-2}$				Допирован (BF <sub>4</sub> ) <sub>0.45n</sub>
H	H	H	H	Pyz	$3 \cdot 10^{-2}$				(PF <sub>6</sub> ) <sub>0.5n</sub>
H	H	H	H	Pyz	$1 \cdot 10^{-5}$				(HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.4n</sub>
H	H	H	H	Pyz	$1 \cdot 10^{-6}$				(SCN) <sub>0.3n</sub>
H	H	H	H	Pyz	$3 \cdot 10^{-3}$				(ClO <sub>4</sub> ) <sub>0.3n</sub>
H	H	H	H	Pyz	$2 \cdot 10^{-1}$				I <sub>2.5n</sub>
H	H	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$7 \cdot 10^{-3}$				I <sub>1.4n</sub>
H	H	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$3 \cdot 10^{-2}$				I <sub>3.0n</sub>
H	H	H	H	$C_6Me_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$1 \cdot 10^{-3}$				I <sub>1.5n</sub>
H	H	H	H	$C_6Me_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$2 \cdot 10^{-2}$				I <sub>3.0n</sub>
H	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	$C_6Me_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$9 \cdot 10^{-7}$				I <sub>1.8n</sub>
H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	H	$C_6Me_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$2 \cdot 10^{-10}$				I <sub>2.5n</sub>
<i>1,2-Нафталоцианин</i>									
H	H	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$6 \cdot 10^{-10}$				$\lambda_{max} 712, 387; v_{NC} 2090$
<i>2,3-Нафталоцианины (R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = H)</i>									
H	H	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$2 \cdot 10^{-3}$	293	0.13	0.58	$v_{NC} 2124$
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$4 \cdot 10^{-6}$	82	0.17	0.51	$\lambda_{max} 771, 690 \text{ пл}, 346; v_{NC} 2102$
H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$1 \cdot 10^{-5}$	82	0.18	0.47	$\lambda_{max} 778, 692 \text{ пл}, 365; v_{NC} 2093$
H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	$C_6H_4(NC)_2 \cdot 1,4$	$2 \cdot 10^{-6}$				$\lambda_{max} 765, 686, 359; v_{NC} 2095$
H	H	H	H	Pyz	$5 \cdot 10^{-5}$	298	0.26	1.90	
H	H	H	H	Tz	0.3	298	0.19	1.97	

**Примечание.** Tz — тетразин, Me<sub>2</sub>Tz — диметилтетразин, dabco — 1,4-диазабицикло[1.2.2]октан, bipy — 2,2'-бипиридин; <sup>a</sup> относительно металлического железа; <sup>b</sup>  $v_{NC}$  в  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{max}$  (ЭСП) в нм; <sup>c</sup> относительно нитропруссида натрия.

понижают термостабильность комплексов по сравнению с незамещенным аналогом.<sup>70</sup>

Среди аксиально-координированных комплексов  $PcFe(II)$  особую группу составляют полимерные соединения общей формулы ( $Pc^RFeL_n$ )<sub>(sm. 9, 13, 109–113)</sub>. Большой интерес к этим соединениям вызван обнаружением у них полупроводниковых свойств.<sup>114–119</sup> Так как по данной тематике существует несколько исчерпывающих обзоров,<sup>9, 13, 110, 112</sup> мы ограничимся описанием основных представителей этой группы.

Полимерные комплексы ( $Pc^RFeL_n$ ) синтезируют взаимодействием  $Pc^RFe$  с различными бидентатными лигандами, такими как пиразин, тетразин, 4,4'-бипиридин, 1,4-диизоцианобензол, 4-фенилендиамин, 9,10-антрацендиизоцианид, которые служат спивающими агентами. По полупроводни-

ковым свойствам их можно разделить на два типа: комплексы, проявляющие хорошие полупроводниковые свойства лишь при допировании галогенами и другими акцепторами электронов, и комплексы, проявляющие полупроводниковые свойства без допирования (табл. 7). Полимерные соединения первого типа стабильны до температуры порядка 100–130°C и теряют свои полупроводниковые свойства при потере допирующего агента. К этому типу относятся все комплексы за исключением соединений с тетразином в качестве аксиального лиганда. Тетразинсодержащие полимеры относятся ко второму типу, они термически более устойчивы и не нуждаются в допировании.<sup>9, 13, 110, 112</sup>

Среди описанных в литературе аксиально координированных комплексов  $TAP^RFeL_2$  систематические исследования методами электронной и мессбаузерской спектро-

Таблица 8. Характеристики комплексов типа  $\text{TAP}^R\text{FeL}_2$  ( $R^1 = R^2 = \text{Et, Ph}$ ).

R	L	Положение полос в ЭСП, нм ( $\lg \varepsilon$ )	Относительная интенсивность	Ссылки
Ph	CN	643(4.39), 572(4.38), 451 пл, 383(4.46) (см. <sup>a</sup> ) 643(4.27), 574(4.59), 457 пл, 374(4.62) (см. <sup>b</sup> )		122
Ph	Py	610, 595 пл, 571, 513, 483 пл, 434 пл, 364	0.97:0.3:0.33:1	58
Ph	4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	621, 599 пл, 571, 519, 485 пл, 422 пл, 363	0.84:0.33:0.33:1	58, 120, 121
Ph	4-EtC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	621, 599 пл, 571, 517, 483 пл, 424 пл, 361	0.8:0.4:0.29:1	58
Ph	3,4-Me <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	621, 595 пл, 575 пл, 520, 424 пл, 365	0.77:0.34:1	58
Ph	4-CH <sub>2</sub> =CHC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	621, 595 пл, 570, 510, 481, 425 пл, 362	0.75:0.33:0.33:0.35:1	58
Ph	3-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	616, 592 пл, 567, 488, 454, 423, 362	0.89:0.36:0.31:0.37:0.42:1	58
Ph	4-ClC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	615, 592 пл, 568, 424 пл, 356	0.69:0.25:1	58
Ph	Im	627, 599 пл, 575 пл, 539, 445 пл, 366	0.69:0.48:1	58, 120, 121
Ph	MeIm	629, 581 пл, 539, 450 пл, 365	0.77:0.43:1	58
Ph	PhNH <sub>2</sub>	627, 602 пл, 581 пл, 530, 450 пл, 370	0.53:0.34:1	58
Ph	NH <sub>3</sub>	631, 602 пл, 585 пл, 537, 424 пл, 365	0.68:0.37:1	58
Ph	Pip	629, 602 пл, 581 пл, 537, 420 пл, 366 623, 535, 367	0.68:0.45:1 0.52:0.44:1 (см. <sup>c</sup> )	58
Ph	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	631, 606 пл, 585 пл, 536, 420 пл, 363	0.53:0.35:1	58
Ph	Pr <sup>i</sup> NH <sub>2</sub>	627, 545, 371	0.82:0.70:1 (см. <sup>c</sup> )	120, 121
Ph	Pr <sup>2</sup> <sub>2</sub> NH	622, 538, 364	0.82:0.49:1 (см. <sup>c</sup> )	120, 121
Ph	Et <sub>2</sub> NH	622, 536, 364	0.81:0.56:1 (см. <sup>c</sup> )	120, 121
Ph	Mor	623, 533, 365	0.81:0.59:1 (см. <sup>c</sup> )	120, 121
Ph	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	628, 541, 366	0.83:0.71:1	120, 121
Et	Py	586, 564 пл, 541, 458, 332 (см. <sup>d</sup> )		57
Et	MeIm	590, 574 пл, 550 пл, 491, 333, 315 пл (см. <sup>e</sup> )		57

<sup>a</sup> В  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; <sup>b</sup> в ацетоне; <sup>c</sup> в ацетонитриле; <sup>d</sup> в  $\text{PhH}-\text{Py}$ ; <sup>e</sup> в  $\text{PhH}$ .

скопии проводили лишь для комплексов октафенилпорфицина железа, где L — лиганд пиридинового типа, алкиламин или цианид-ион (табл. 8).<sup>58, 120–122</sup> Все комплексы этого типа относятся к низкоспиновым соединениям железа(II). Для некоторых октафенилзамещенных комплексов были получены значения  $\delta$  и  $\Delta E_Q$  (относительно нитропруссида натрия):

Комплекс	$\delta, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta E_Q, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
TAP <sup>Ph</sup> FePy <sub>2</sub>	0.47	2.26	58
TAP <sup>Ph</sup> Fe(4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub>	0.45	2.30	58
TAP <sup>Ph</sup> FeIm <sub>2</sub>	0.18	2.12	58
	0.50	2.10	120, 121

По общему виду ЭСП октафенилзамещенных комплексов  $\text{TAP}^R\text{FeL}_2$  с лигандами пиридинового типа аналогичны ЭСП комплексов  $\text{PcFeL}_2$  (рис. 2).<sup>6, 57, 58</sup> Авторы работы<sup>58</sup>

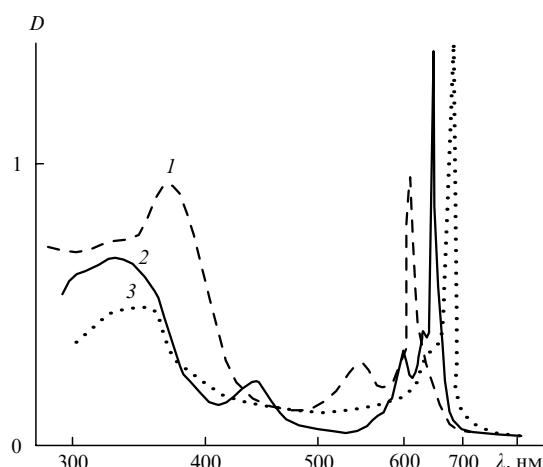
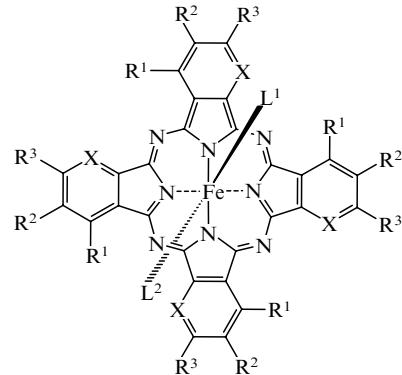


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов  $\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{FePy}_2$  (1),  $\text{PcFePy}_2$  (2) и  $2,3\text{-NcFePy}_2$  (3) в бензоле.

пришли к выводу, что полоса, наблюдаемая в области 550 нм, — ППЗ  $\text{Fe} \rightarrow \text{TAP}$  ( $e_g(d_\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ ), однако такое отнесение недавно было подвергнуто серьезной критике и предложено<sup>120, 121</sup> другое — ППЗ  $\text{Fe} \rightarrow \text{TAP}$  ( $e_g(d_\pi) \rightarrow b_{1g}(\pi^*)$ ). В электронных спектрах поглощения комплексов  $\text{TAP}^R\text{FeL}_2$ , где аксиальные лиганды — алкиламины или цианид-ион, ППЗ в области 500 нм имеет практически такую же интенсивность, как и Q-полоса, однако, учитывая, что указанные комплексы не были охарактеризованы другими спектроскопическими методами, к этим данным следует относиться с осторожностью.<sup>120–122</sup>

Среди комплексов нафталоцианинов железа наиболее изучены соединения



с изонитрильными аксиальными лигандами (табл. 9).<sup>48, 94, 123–126</sup>

Для производных  $1,2\text{-Nc}^R\text{FeL}_2$  возможно наличие четырех структурных изомеров. Авторы работ<sup>48, 49</sup> смогли выделить индивидуальный изомер симметрии  $C_{4h}$  с третибутилизонитрильными и циклогексилизонитрильными аксиальными лигандами и подтвердить его структуру. Из-за сильных  $\pi$ -акцепторных свойств аксиальных лигандов длина связи  $\text{Fe} - \text{C}_{\text{ax}}$  становится меньше расстояния  $\text{Fe} - \text{N}(\text{Pc})$  (см. табл. 1). В целом, спектральные характеристики и свойства комплексов  $1,2\text{-Nc}^R\text{FeL}_2$  очень близки к таковым для

Таблица 9. Свойства аксиально координированных комплексов нафталоцианинов и пиридинопорфиразинов железа.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	L	Положение полос в ЭСП, нм	$\nu_{\text{NC}}$ , см <sup>-1</sup>	Ссылки	
<i>1,2-Нафталоцианины</i>								
CH = CHCH = CH	H	CH	Bu <sup>t</sup> NC cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NC Bu <sup>n</sup> NC		653, 594, 353 654, 594, 354 654, 595, 354	2140 2155 2153	48	
CH = CBu <sup>t</sup> CH = CH	H	CH	Py Bu <sup>t</sup> NC		666, 604, 353 662, 602, 354	49		
CH = CMeCH = CH	H	CH	Py		668, 606, 354	49		
CH = CPhCH = CH	H	CH	Py		670, 607, 364	49		
<i>2,3-Нафталоцианин</i>								
H	CH = CHCH = CH	CH	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NC) <sub>2</sub> -1,4			2145	94	
<i>Тетракис(2,3-пиридино)порфиразины</i>								
H	H	H	N	Bu <sup>t</sup> NC cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NC PhNC Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NC <i>o</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC <i>m</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC <i>p</i> -Pr <sup>i</sup> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NC		627, 573, 339 628, 574 пл, 398 пл, 339 633, 577 пл, 332 632, 577 пл, 393 пл, 331 634, 579 пл, 393 пл, 331 634, 580 пл, 330 633, 579 пл, 391 пл, 332 634, 579 пл, 394 пл, 332	2157 2171 2141 2140 2136 2134 2144 2144	91

Pc<sup>R</sup>FeL<sub>2</sub> (см. табл. 4–7). В комплексах 2,3-Nc<sup>R</sup>FeL<sub>2</sub> линейное аннелирование дополнительных бензольных колец (в противоположность угловому, приводящему к 1,2-NcFe) вызывает резкое изменение свойств этих соединений, что выражается, например, в сильном батохромном сдвиге Q-полосы в ЭСП и усилении полупроводниковых свойств (см. табл. 7, 9, рис. 2).<sup>9, 13, 110, 112</sup> При этом увеличение  $\pi$ -системы макроцикла приводит к уменьшению стабильности комплексов, содержащих фрагмент 2,3-Nc<sup>R</sup>Fe.<sup>123–126</sup>

Комплексы тетракис(2,3-фенантро)порфиразина железа получены<sup>127</sup> фотохимическим окислением *транс*-1,2-дициано-1,2-дифенилэтилена в присутствии иода с последующей темплатной конденсацией с соединениями железа и аксиальной координацией с различными изонитрилами. Они охарактеризованы методами электронной и мессбауэровской спектроскопии. Кроме того, получены и охарактеризованы комплексы тетракис(2,3-пиридино)порфиразина железа с изонитрилами в качестве аксиальных лигандов (см. табл. 9).<sup>91</sup>

## 2. Комpleксы железа(III)

Несмотря на то, что азапорфиновые комплексы железа(III) фигурируют в литературе уже несколько десятилетий, реальные доказательства их существования и, тем более, описание свойств появились лишь совсем недавно. Окисление раствора Na<sub>2</sub>[PcFe<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>] в дихлорметане бромом приводит к гексакоординированному комплексу Na[PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>].<sup>55</sup> В электронных спектрах поглощения этот процесс характеризуется четкими изобистерическими точками (рис. 3). Комплекс Na[PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>] может быть получен также окислением Na<sub>2</sub>[PcFe<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>] гидропероксидом кумола<sup>128</sup> либо при взаимодействии Na[PcFe<sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>] с цианидами.<sup>50</sup> Комплекс [PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> подробно охарактеризован ЭСП, мессбауэровскими, ИК- и КР-спектрами, спектрами ЭПР и МКД, данными магнитной восприимчивости, методом РСА (табл. 10).<sup>50, 55, 129</sup> Значения магнитной восприимчивости, параметры мессбауэровских спектров и характер ЭСП позволяют описать его как низкоспиновый ( $S = 1/2$ ) комплекс железа(III) с электронной конфигурацией  $(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3$ . Наличие «дырок» на  $d_{\pi}$ -орбитали центрального атома приводит к возникновению в ЭСП серии ППЗ L(Pc) – Fe. Наибо-

лье подробные отнесения полос в ЭСП комплекса Na[PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>] приведены в работе<sup>55</sup>. На основании анализа спектров МКД и ЭСП были идентифицированы<sup>55</sup> две ППЗ Fe → L(Pc) и четыре ППЗ Fe → Pc. По данным РСА<sup>50</sup> (см. табл. 1), длина связи Fe–C<sub>ax</sub> в PNP[PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>] больше длины связи Fe–N(Pc). Этот комплекс по своему строению ближе к соединениям типа PcFe<sup>II</sup>L<sub>2</sub> с азотсодержащими аксиальными лигандами<sup>43–46</sup> и отличается от аналогичных комплексов, у которых аксиальные лиганды — сильные  $\pi$ -акцепторы.<sup>48, 49</sup> При взаимодействии [PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> с пиридином и имидазолом образуются соединения состава PcFe<sup>III</sup>(CN)L, тогда как при взаимодействии с гидразином происходит восстановление иона железа с образованием [PcFe<sup>II</sup>(CN)(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>–</sup> (см.<sup>50</sup>). Комpleксы типа PcFe<sup>III</sup>(CN)L можно также получить взаимодействием лиганда L с полимерным цианидным комплексом [PcFe<sup>III</sup>(CN)]<sub>n</sub>.<sup>130</sup> Реакция Na[PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>] с кислотами приводит к образованию комплексов типа Pc<sup>+</sup>·Fe<sup>III</sup>(CN)X, в состав которых входит фталоцианиновый катион-радикал. Наконец, Na[PcFe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>] может быть восстановлен до цианидного комплекса железа(II) действием различных восстановителей.<sup>50</sup>

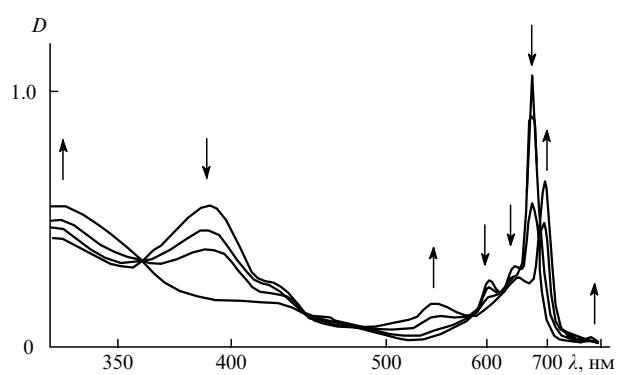


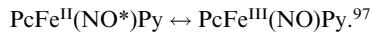
Рис. 3. Динамика окисления комплекса [Pc<sup>t</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> гидропероксидом кумола с образованием [Pc<sup>t</sup>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>.

**Таблица 10.** Физико-химические свойства комплексов  $[PcFe^{III}XY]^n$  ( $S = 1/2$ )<sup>89, 129, 130</sup>

$n$	X	Y	$T, K$	$\delta^a, mm \cdot s^{-1}$	$\Delta E_Q, mm \cdot s^{-1}$	$\mu, \mu_B (T, K)$	Значения g-фактора в спектрах ЭПР	Положение полос в ЭСП, нм
-1	OH	OH	4.2	0.18	2.22	2.31 (300) 2.06 (4.2)	2.31, 2.11, 1.96	800, 690, 630, 575, 450, 360
-1	OPh	OPh	4.2	0.22	2.64	2.3 (300)	2.31, 2.12, 1.93	
-1	NCO	NCO	4.2	0.29	2.25	2.44 (300) 1.96 (4.2)	Широкие линии	775, 685, 673, 655, 645, 610, 555, 435, 375, 330, 280
-1	NCS	NCS	4.2	0.26	2.65	2.4 (300)	То же	790, 690, 673, 645, 610, 565, 525, 485, 385, 330
-1	N <sub>3</sub>	N <sub>3</sub>	4.2	0.21	2.49	2.05 (300) 1.76 (4.2)	2.41, 2.07, 1.79	
-1	CN	CN	4.2	0.11	0.99	2.49 (300) 1.89 (4.2)	2.41, 2.07, 1.79 2.00 (широкий пик)	775, 685, 650, 620, 600, 540, 500, 425, 400, 322 781, 755, 688, 663, 646, 623, 603, 545, 421, 399, 325, 285
0	Py	CN	293	0.04	1.57			783, 690, 651, 595, 555, 510, 412, 317 (см. <sup>b</sup> )
0	Bu <sup>t</sup> Py	CN	293	0.04	1.57			см. <sup>c</sup>
0	Pyz	CN	293	0.05	1.60			

<sup>a</sup> Относительно нитропруссида натрия; <sup>b</sup>  $v_{CN} 2131 \text{ см}^{-1}, \sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ; <sup>c</sup>  $v_{CN} 2132 \text{ см}^{-1}, \sigma_{RT} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Синтезированы<sup>89, 129</sup> комплексы общей формулы PNP(PcFe<sup>III</sup>XY) (X = Y) и охарактеризованы ЭСП, мессбауэровскими спектрами, спектрами ЭПР, а также данными магнитной восприимчивости (см. табл. 10). Эти соединения имеют следующие характерные особенности: 1) в ЭСП всех комплексов наблюдаются дополнительные ППЗ  $Pc \rightarrow Fe$  и  $Fe \rightarrow Pc$  в области 400–800 нм, а Q-полоса претерпевает батохромный сдвиг по сравнению с таковой для комплексов  $PcFeL_2$ ; 2) спектры ЭПР в большинстве случаев являются типичными для аксиально-координированных низкоспиновых ( $S = 1/2$ ) комплексов железа(III);<sup>131, 132</sup> 3) для всех исследованных комплексов, за исключением цианидного, квадрупольные дублеты в мессбауэровских спектрах характеризуются значительной асимметрией; при этом для комплексов со связью  $Fe - O_{ax}$  низкоинтенсивная широкая компонента дублета наблюдается при низких скоростях, тогда как для комплексов со связью  $Fe - N_{ax}$  — при более высоких скоростях;<sup>129</sup> так же, как и в случае хорошо изученных комплексов железа(III) с порфириновыми лигандами<sup>100, 133</sup> (для азидного комплексного аниона  $[PcFe^{III}(N_3)]^-$  был определен знак ГЭП — отрицательный<sup>134</sup>); 4) величины магнитных моментов для всех исследованных комплексов при комнатной температуре лежат в пределах 2.0–2.5  $\mu_B$ . На основании данных спектров МКД и ЭСП авторы работы<sup>55</sup> сделали вывод, что в  $[PcFe^{II}(CN)_2]^{2-}$  фталоцианиновый лиганд является  $\sigma$ -донором и  $\pi$ -акцептором, а окисление иона железа с образованием  $[PcFe^{III}(CN)_2]^-$  приводит к тому, что фталоцианиновый лиганд ведет себя как  $\sigma$ - и  $\pi$ -донор. Отдельно следует упомянуть комплекс  $PcFe^{III}(NO)Py$ , полученный реакцией лигандного обмена. На основании данных магнитной восприимчивости и мессбауэровских спектров он является низкоспиновым ( $S = 1/2$ ) соединением железа(III), в котором возможно наличие двух изомерных форм, отличающихся местом локализации электронной «дырки»:



Аналогично полимерным комплексам железа(II) синтезированы<sup>110, 112</sup> полимерные комплексы железа(III), сшитые мостиковыми лигандами:  $[PcFe^{III}(CN)]_n$ ,  $[2,3-NcFe^{III}(CN)]_n$  и  $[PcFe^{III}(SCN)]_n$ . Полученные полимеры характеризуются высокой термической стабильностью (до 250°C) и довольно высокими значениями электропроводности при комнатной температуре ( $10^{-5} - 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Единственным охарактеризованным тетраазапорфиновым комплексом этого типа является октафенилзамещен-

ный —  $(Bu_4N)[TaPPh_3Fe^{III}(CN)]_2$ .<sup>122</sup> Для него получены ИК-спектры, ЭСП, а также сделан элементный анализ. В отличие от соответствующих комплексов фталоцианина, в этом комплексе при окислении иона  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  Q-полоса смещается не батохромно, а гипсохромно.

### 3. «Кислотные» комплексы фталоцианина железа и его аналогов

Так называемый «хлорсодержащий»  $PcFe$  впервые был получен Баретом с соавт. при нагревании  $PcFe$  с концентрированной соляной кислотой.<sup>17</sup> Это же соединение образуется при взаимодействии  $\mu$ -оксидимера  $PcFe$ ,<sup>6, 56, 135</sup> комплексов  $PcFe(en)_2$  (см.<sup>50</sup>), где en — этилендиамин, или PNP[PcFe<sup>III</sup>(OH)]<sup>89, 129</sup> с соляной кислотой, а также непосредственно в реакции, например, при кипячении смеси безводного  $FeCl_3$  с фталонитрилом в 1-хлорнафталине.<sup>89</sup>

Первоначально полученному соединению была приписана структура с атомом хлора у  $Fe^{III}$  —  $PcFe^{III}Cl$  (1) (см.<sup>17</sup>). Однако Левер<sup>53</sup> предпочел гидрохлоридную структуру  $PcFe^{II} \cdot HCl$  (2), так как при попытке сублимации полученного комплекса в вакууме образуется  $PcFe$  и выделяется хлористый водород. В дальнейшем тот же автор, основываясь на данных магнитной восприимчивости, вернулся к первоначальной гипотезе о структуре «хлорсодержащего» фталоцианина железа(III).<sup>52</sup> С тех пор обсужденные выше точки зрения на структуры этого соединения и аналогичных пентакоординированных комплексов с аксиальными ацидо-лигандами X по-прежнему существуют. Так, на основании лишь спектральных данных (табл. 11) авторы работ<sup>89, 129</sup> относят «кислотные» комплексы фталоцианина железа к производным железа(III) со спин-смешанным ( $S = 5/2 - 3/2$ ) электронным состоянием (структуре 1). Другие авторы<sup>6, 7, 56, 136–138</sup> по совокупности химических свойств и спектральных данных рассматривают их как производные железа(II) с промежуточным ( $S = 1$ ) спином (структуре 2) и считают, что наиболее вероятным местом локализации протона является пирролениновый атом азота.<sup>6, 138</sup>

Особенностью ЭСП комплексов HPcFeX является наличие кроме интенсивной Q-полосы в длинноволновой области (~660 нм), ППЗ в ближней ИК-области (~820–860 нм), положение которой зависит от природы лиганда X (см. рис. 1, табл. 11).<sup>56, 89</sup> Наличие низкоэнергетической ППЗ в ближней ИК-области легко объясняется с точки зрения обеих обсужденных выше структур; положение Q-полосы в спектрах HPcFeX практически совпадает с таковым в ЭСП

Таблица 11. Спектральные характеристики «кислотных» комплексов фталоцианина железа типа HPcFeX<sup>56, 129</sup>

X	Положение полос в ЭСП, нм	$\delta$ (4.2 К), мм · с <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ (4.2 К), мм · с <sup>-1</sup>	$\mu_{\text{эфф}}$ , мБ		Значения g-фактора в спектрах ЭПР
				300 К	4.2 К	
F	832, 758, 710, 655, 615, 600, 465, 368					
Cl	832, 758, 655, 595, 485, 450	0.28	2.94	4.53	3.25	4.67, 2.0
Br	840, 710, 658, 590, 450	0.28	3.12	4.09	3.2	Широкие линии
I	848, 710, 690, 595, 465	0.28	3.23	3.62	2.32	—
CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>		0.28	3.08	4.08	3.39	Сигнал не обнаружен
CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>		0.29	3.07	3.90	3.06	2.0
HCO <sub>2</sub>				4.09		~6.3, ~4.3
CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>				4.14		Сигнал не обнаружен
Ts				4.17		То же

комплексов типа PcFe<sup>II</sup>L<sub>2</sub> (см. 47, 68–77) и PcFe<sup>II</sup>L(DMSO)<sup>79–84</sup> и существенно отличается от положения Q-полосы в ЭСП бисаксиально координированных комплексов железа(III) — [PcFe<sup>III</sup>X<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (см. табл. 10).<sup>89, 129</sup> В спектрах Мессбауэра (см. табл. 11) «кислотных» комплексов величины  $\Delta E_Q$  очень большие, что не характерно ни для высокоспиновых комплексов железа(III) с макроциклическими лигандами,<sup>86, 99, 100, 103, 139</sup> однако вполне согласуется с гипотезой о промежуточном спиновом состоянии ( $S = 3/2$ ) ионов железа в них.<sup>99, 100, 103</sup> Единственным принципиальным моментом, не согласующимся с этим предположением, является отсутствие в мессбауэровских спектрах характерной для комплексов железа(III) асимметрии дублета.<sup>100, 133</sup> Вместе с тем параметры мессбауэровских спектров «кислотных» комплексов близки к таковым для комплексов железа(II) с макроциклическими лигандами с промежуточным спиновым состоянием ионов железа ( $S = 1$ ).<sup>99, 100, 103</sup> Спектры ЭПР и данные магнитной восприимчивости «кислотных» комплексов описаны<sup>89, 129</sup> лишь для незамещенных фталоцианинов (см. табл. 11). В отличие от низкоспиновых комплексов [PcFe<sup>III</sup>X<sub>2</sub>]<sup>–</sup>, спектры ЭПР которых типичны для электронной конфигурации  $d^5$  (см. табл. 10),<sup>129</sup> для большинства «кислотных» комплексов наблюдаются либо широкие линии, либо отсутствие сигнала. Измеренные для твердых образцов спектры отличаются друг от друга (см. табл. 11), более того, даже для комплексов с одним и тем же X получены разные спектры.<sup>129</sup> Вместе с тем для аналогичных высокоспиновых комплексов порфиринов<sup>100</sup> и соответствующих комплексов порфиразинов с промежуточным спиновым состоянием (которые будут обсуждаться ниже) спектры ЭПР как в замороженных матрицах, так и в твердом состоянии совпадают и являются типичными для аксиальных комплексов железа(III). Если же согласиться со сторонниками структуры 2, то спектры ЭПР в этих случаях вообще не должны наблюдаться из-за наличия быстрой спин-решеточной релаксации, характерной для парамагнитных комплексов железа(II).<sup>132</sup> На основании данных магнитной восприимчивости (см. табл. 11) авторы работ<sup>89, 129</sup> отнесли «кислотные комплексы» к соединениям железа со спин-смешанным ( $S = 3/2 – 5/2$ ) электронным состоянием центральных ионов, так как значения магнитной восприимчивости отличаются от чисто спиновых значений ( $S = 3/2 \mu_B = 3.87$ ;  $S = 5/2 \mu_B = 5.92$ ). Однако полученные экспериментально величины близки к таковым для комплексов железа(II) с промежуточным спином при сильном взаимодействии основного состояния с орбитальным угловым моментом.<sup>51–53</sup> Например, магнитная восприимчивость для комплексов PcFe, октаэтилпорфиразина и тетрафенилпорфина железа при комнатной температуре составляет соответственно 3.85,<sup>51–53</sup> 3.82<sup>57</sup> и 4.4  $\mu_B$ ,<sup>139</sup> что близко к значениям  $\mu_{\text{эфф}}$  для «кислотных» комплексов (см. табл. 11). Химическое поведение «кислотных» комплексов, а именно выделение HCl и образование PcFe при сублимации «хлорсодержащего»

PcFe,<sup>53</sup> отсутствие продуктов радикальной природы и водорода при взаимодействии PcFe и HCl,<sup>6, 56</sup> образование «кислотных» комплексов из  $\mu$ -оксидимера (форма 690) железа(II)<sup>56, 135</sup> при отсутствии продуктов редокс-превращения свидетельствует скорее о двухвалентном, чем о трехвалентном состоянии железа в этих комплексах. Более того, взаимодействие  $\mu$ -оксидимера PcFe(II) (форма 630) с кислотами приводит к нестабильным продуктам, имеющим по сравнению с «кислотными» комплексами совершенно иной вид ЭСП.<sup>7</sup>

Таким образом, по сумме изложенных фактов структура 2 выглядит предпочтительной. Однако необходимы дальнейшие исследования «кислотных» комплексов хорошо растворимых производных PcFe как физическими (прежде всего ЭПР и магнитная восприимчивость), так и химическими методами, чтобы сделать окончательный вывод об их структуре.

В ряду «кислотных» порфиразиновых комплексов железа исследованы производные октаэтил-,<sup>57, 140</sup> октафенил-<sup>141, 142</sup> и окта(этилтио)порфиразина.<sup>143</sup> Они были получены либо взаимодействием соответствующих  $\mu$ -оксидимеров<sup>57, 141–143</sup> или анионных дигидроксокомплексов<sup>143</sup> с кислотами, либо путем лигандного обмена.<sup>140</sup> На основании данных магнитной восприимчивости, параметров мессбауэровских спектров и спектров ЭПР в замороженных матрицах (табл. 12) октаэтил- и октафенилпорфиразиновые комплексы отнесены к производным железа(III) с промежуточным ( $S = 3/2$ ) спином. Этому не противоречат и данные РСА (см. табл. 12).<sup>57, 140</sup> Тем не менее химические свойства и ЭСП «кислотных» комплексов *трет*-бутилзамещенных аналогов<sup>6</sup> лучше могут быть объяснены с помощью структуры 2. Таким образом, делать окончательные выводы по этой проблеме нам представляется преждевременным.

Необычная координация центрального атома была обнаружена в «кислотном» комплексе окта(этилтио)порфиразина.<sup>143</sup> По данным РСА координационную сферу центрального атома составляют четыре атома азота макроциклического лиганда, ион хлора и атом серы периферийного заместителя соседней молекулы. Различное поведение данного комплекса в поликристаллическом состоянии и в растворах авторы объясняют различиями в его электронной структуре в этих двух состояниях. Так, для твердого состояния она определена как смешанно-спиновая ( $S = 5/2 – 1/2$ ), тогда как для растворов постулировано состояние с промежуточным спином ( $S = 3/2$ ).<sup>143</sup>

Недавно опубликованы спектроскопические параметры комплекса TAP<sup>E</sup>Fe(NO) (см. табл. 12),<sup>144</sup> синтезированного восстановительным нитрозированием «кислотного» комплекса TAP<sup>E</sup>Fe в присутствии 2,6-диметилпиридина. Полученные данные позволяют отнести его к пентакоординированым производным железа(II) с угловой структурой нитрозильного лиганда.

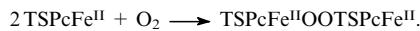
**Таблица 12.** Спектральные характеристики комплексов типа  $\text{TaP}^{\text{R}}\text{FeX}$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et, EtS, Ph}$ )<sup>140, 142–144</sup>

R	X	Положение полос в ЭСП, нм	$T^{\text{a}}$ , К	$\delta$ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta E_Q$ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Значения g-фактора в спектрах ЭПР	Данные РСА			
							Fe—X	Fe—N <sub>4</sub>	Fe—N	
Et	Cl	318, 364, 436, 555, 672	298	0.28	2.98	3.98, 1.99	3.89	2.278	0.352	1.929
				80	0.37	3.0				
Et	ClO <sub>4</sub>	312, 375, 497, 582, 711	300	0.35	4.38	3.98, 1.99	3.87	2.091	0.263	1.913
Et	PF <sub>6</sub>	312, 372, 505, 558, 687	300	0.3	4.02	4.05, 2.04	3.44–3.94			
Et	SbF <sub>6</sub>	322, 372, 509, 588, 722				4.07, 2.01	3.55–3.79			
Et	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	310, 371, 445, 566, 684	300	0.23	3.36	3.55, 2.01	3.80–4.06			
Ph	F	665, 533, 435, 318	300	0.2	3.0					
				140	0.28	2.99				
				82	0.29	2.97				
Ph	Cl	709, 544, 431, 335	300	0.23	2.15		3.44			
				82	0.26	2.85				
Ph	Br	716, 548, 432, 329	300	0.19	2.75		2.98; 4.66 <sup>b</sup>			
				82	0.25	3.04				
Ph	I	723, 561, 444, 328	300	0.19	3.21					
				82	0.24	3.39				
Ph	HSO <sub>4</sub>	721, 563, 440, 329	300	0.16	3.25					
				82	0.28	3.58				
EtS	Cl					4.3, 2.36; <sup>b</sup> 2.17, 1.96; <sup>b</sup> 3.92, 1.96 <sup>b</sup>		2.308	0.286	1.936
Et	NO	590, 350, 316	100	0.21	1.95	1.99		1.931	0.308	1.721

<sup>a</sup> Температура регистрации спектров Мессбауэра; <sup>b</sup> данные разных работ.

#### IV. $\mu$ -Оксо(-нитридо, -карбидо)биядерные комплексы фталоцианина железа и его аналогов

В 1965 г. появилось сообщение<sup>145</sup> об обратимом присоединении кислорода к тетрасульфофталоцианину железа(II) (TSPcFe<sup>II</sup>) в водных растворах с образованием  $\mu$ -пероксидимерного комплекса



Структура полученного соединения была поставлена под сомнение авторами работ<sup>146, 147</sup>, которые приписали продукту взаимодействия TSPcFe<sup>II</sup> ( $\lambda_{\text{max}} = 670$  нм) с кислородом ( $\lambda_{\text{max}} = 630$  нм) структуру TSPcFe<sup>III</sup>X, хотя им и не удалось его выделить и охарактеризовать. В 1971 г. при исследовании мессбауэровских спектров образцов PcFe, синтезированных различными способами, было обнаружено,<sup>98</sup> что при обработке PcFe 2-пиколином на воздухе и при нагревании PcFe на воздухе спектры полученных продуктов ( $\delta = 0.29$  и  $0.348 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.36$  и  $1.13 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно) существенно отличаются от спектров исходного свежеприготовленного PcFe ( $\delta = 0.385 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 2.58 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Как будет показано в дальнейшем, первые два комплекса, описанные как «другие формы PcFe»,<sup>98</sup> являются  $\mu$ -оксадимерными комплексами железа.

Несколько позднее авторы работы<sup>56</sup> при попытке хроматографического выделения  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}$  в качестве основного продукта получили вещество, содержащее в своем составе кислород и имеющее примерно удвоенную молекулярную массу по сравнению с  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}$ . Его спектральные характеристики полностью отличались от известных для PcFe и его замещенных аналогов. На основании спектральных данных и химических свойств хроматографически чистых образцов этому веществу была приписана<sup>56</sup> структура  $\mu$ -оксадимера с мостиком Fe—O—Fe, аналогичная структуре хорошо изученных  $\mu$ -оксадимерных порфириновых комплексов железа.<sup>148–151</sup> Уже в своей первой работе<sup>56</sup> эти авторы рассматривали для  $\mu$ -оксадимерных комплексов PcFe две альтернативные структуры, отличающиеся степенью окисле-

ния железа:  $\text{PcFe}^{\text{III}}\text{OFe}^{\text{III}}\text{Pc}$  (**3**) и  $\text{HpcFe}^{\text{II}}\text{OFe}^{\text{II}}\text{PcH}$  (**4**). На основании данных элементного анализа, ИК- и РЭ-спектров, ЭСП, а также химического поведения комплекса, предпочтение было отдано структуре **4**, в которой, по предположению авторов, атомы водорода локализованы на пирролениновых атомах азота фталоцианиновых лигандов.<sup>56, 152</sup>

В 1979 г. взаимодействием PcFe с кислородом в ДМСО или ДМФА был получен устойчивый димерный комплекс, которому было приписано строение  $\mu$ -пероксидимера  $\text{PcFe}^{\text{III}}\text{OOFe}^{\text{III}}\text{Pc}$ .<sup>153</sup> Однако вскоре авторы работ<sup>154, 155</sup> на основании спектроскопических данных, в частности ИК-спектров комплекса, содержащего в  $\mu$ -мостице изотоп  $^{18}\text{O}$ , отвергли это предположение и предложили  $\mu$ -оксадимерную структуру. Исходя из результатов волюметрических исследований поглощения кислорода комплексом PcFe,  $\mu$ -оксадимеру была приписана структура (**3**) с центральными ионами железа(III). Этую точку зрения поддержали многие авторы.<sup>135, 156–162</sup> Она является доминирующей и в настоящее время, хотя недавно вновь была подвергнута серьезной критике.<sup>7, 128, 163</sup> Хотя  $\mu$ -оксадимерные комплексы являются одной из наиболее устойчивых координационных форм PcFe, вопрос об их электронном строении по-прежнему остается открытым. В связи с этим рассмотрим более подробно свойства этих комплексов.

$\mu$ -Оксадимерный комплекс PcFe получают одним из следующих методов: 1) барботированием воздуха или кислорода через раствор PcFe в серной кислоте, а также в ДМСО, ДМФА или других органических растворителях;<sup>56, 154, 155</sup> 2) непродолжительным кипячением суспензии PcFe со стерически затрудненными алифатическими аминами<sup>157</sup> или  $\alpha$ -замещенными пиридинами<sup>98</sup> в среде амина или в органическом растворителе; 3) взаимодействием PcFe и кислорода в твердой фазе при нагревании;<sup>98</sup> 4) димеризацией мономерных бисаксиально координированных комплексов PcFe.<sup>89, 156</sup> В ИК-спектрах  $\mu$ -оксадимерного комплекса PcFe наблюдаются полосы при  $851$  и  $822 \text{ см}^{-1}$ , которые были отнесены к колебаниям фрагмента Fe—O—Fe.<sup>56, 135, 155–157</sup>  $\mu$ -Оксадимерные комплексы  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$  получают хроматографи-

Таблица 13. Мессбауэровские спектры и ЭСП  $\mu$ -оксодимерных комплексов  $\text{PcFe}$  (форма 690).

$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$T^a, \text{ K}$	$\delta, \text{ mm} \cdot \text{c}^{-1}$	$\Delta E_Q, \text{ mm} \cdot \text{c}^{-1}$	Положение полос в ЭСП, <sup>b</sup> нм	Ссылки
H	H	H	H	77	0.36 0.25	0.44 1.26		156, 157
H	Bu <sup>t</sup>	H	H	82	0.22 0.33	1.39 0.39	363, 590, 687, 704	56, 128, 135
H	Et	H	H	82	0.22 0.35	1.35 0.45	363, 588, 687, 703	135
H	EtOCH <sub>2</sub>	H	H	100	0.22 0.35	1.34 0.43	290, 358, 600, 692, 704	135
H	CO <sub>2</sub> Et	H	H	82	0.22 0.33	1.35 0.41	345, 586, 690, 710	135
H	CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13-n</sub>	H	H	82	0.22 0.33	1.35 0.53	285, 350, 586, 697, 710	135
H	OCH <sub>2</sub> CH(Et)Bu <sup>n</sup>	H	H	82	0.22 0.36	1.33 0.45	300, 370, 410, 610, 715	135
H	OCH <sub>2</sub> Bu <sup>t</sup>	H	H	82	0.35	0.41	295, 368, 400, 610, 711	135
H	OCH <sub>2</sub> C(Me) <sub>2</sub> Bn	H	H	82	0.22 0.36	1.34 0.41	289, 367, 593, 697, 709	135
H	OC <sub>8</sub> H <sub>17-n</sub>	OC <sub>8</sub> H <sub>17-n</sub>	H	82	0.22 0.34	1.34 0.52	300, 360, 425, 600, 670, 714	135
H	OCH <sub>2</sub> CH(Et)Bu <sup>n</sup>	OCH <sub>2</sub> CH(Et)Bu <sup>n</sup>	H	82	0.36	0.52	300, 360, 425, 600, 670, 714	135

<sup>a</sup> Температура регистрации спектров Мессбауэра; <sup>b</sup> растворитель — толуол.

рованием комплексов  $\text{Pc}^R\text{Fe}$  (если элюент не содержит потенциальных лигандов типа органических оснований и кислот),<sup>56, 135, 152, 163</sup> либо одним из приведенных выше способов синтеза  $\mu$ -оксодимера  $\text{PcFe}$ .

В электронных спектрах поглощения  $\mu$ -оксодимерных комплексов  $\text{PcFe}$  в некоординирующих растворителях наблюдается батохромный сдвиг Q- и В-полос по сравнению с их положением в спектрах других форм  $\text{PcFe}$  (табл. 13).  $\mu$ -Оксодимерным фталоцианиновым комплексам других металлов такое поведение не свойственно.<sup>62</sup> Q-Полоса находится в области 700 нм, во всех случаях она уширена и имеет плечо в более коротковолновой области.<sup>6, 7, 56, 135, 152</sup> Для объяснения батохромного сдвига на основании теории экситонных расщеплений было высказано следующее предположение: фталоцианиновые лиганды в этих комплексах расположены под углом или смешены друг относительно друга (slipped-stack),<sup>128</sup> что для  $\mu$ -оксодимерных комплексов железа(III) не характерно.<sup>148, 149</sup>

Необычность геометрии  $\mu$ -оксодимерных комплексов  $\text{PcFe}$  подтверждают данные ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Как отмечалось рядом авторов,<sup>6, 7, 56, 128</sup> спектры этих соединений более сложные по сравнению со спектрами других обсуждаемых ниже форм  $\text{PcFe}$ , содержащих  $\mu$ -оксофрагмент, и близки к таковым для  $\mu$ -оксодимерных фталоцианинов кремния.<sup>164</sup> Вид спектров свидетельствует о значительной незэквивалентности протонов периферийных заместителей, которую можно объяснить лишь в предположении, что геометрия  $\mu$ -оксодимерных комплексов  $\text{PcFe}$  сильно отличается от геометрии, типичной для других  $\mu$ -оксодимерных комплексов железа с макроциклическими лигандами (угол Fe—O—Fe близок к 180°, макроциклы расположены параллельно<sup>148, 149</sup>).

В отличие от растворов в твердом виде  $\mu$ -оксодимерные комплексы  $\text{PcFe}$  находятся в двух изомерных формах, обладающих разными свойствами.<sup>135, 156, 157</sup> При димеризации мономера PNP[PcFe<sup>III</sup>(OH)<sub>2</sub>] в основном образуется так называемый изомер оксо(1)  $\mu$ -оксодимерного комплекса  $\text{PcFe}$ , тогда как при барботировании воздуха через раствор оксо(1) в серной кислоте или при непродолжительном нагревании  $\text{PcFe}$  со стерически затрудненными алифатическими аминами или  $\alpha$ -замещенными пиридинами образуется преимущественно изомер оксо(2).<sup>89, 129, 156, 157</sup> Хроматографи-

чески чистые образцы хорошо растворимых  $\mu$ -оксодимерных комплексов  $\text{Pc}^R\text{Fe}$ , по данным мессбауэровской спектроскопии (см. табл. 13), представляют собой смесь изомеров оксо(1) и оксо(2), до настоящего времени не выделенных в индивидуальном виде.<sup>56, 128, 135, 152</sup> Притом что параметры мессбауэровских спектров  $\mu$ -оксодимерных комплексов  $\text{Pc}^R\text{Fe}$  очень слабо зависят от природы периферийных заместителей, знак ГЭП у оксо(1) отрицательный, а у оксо(2) — положительный. Это еще раз подтверждает предположение о различной геометрии изомеров.<sup>165</sup> Кроме того, при исследовании мессбауэровских спектров  $\mu$ -оксодимерного комплекса  $\text{Pc}^t\text{Fe}$  в замороженных матрицах (например, в толуоле) при 77 К наблюдается<sup>6</sup> лишь один сигнал, принадлежащий изомеру оксо(1). Сторонники гипотезы о трехвалентном состоянии центральных атомов железа полагают, что изомер оксо(1) имеет угловую геометрию, тогда как фрагмент Fe—O—Fe в оксо(2) является квазилинейным и оба изомера представляют собой комплексы высокоспинового (для оксо(1) и оксо(2)  $S = 5/2$  для обоих атомов Fe) железа(III).<sup>157</sup> Сторонники гипотезы о двухвалентном состоянии предполагают, что для изомера оксо(1) наиболее вероятна slipped-stack-ориентация фталоцианиновых лигандов, тогда как для изомера оксо(2) характерна угловая геометрия лигандов. Оба его иона железа(II) обладают промежуточным спином ( $S = 1$ ).<sup>128, 163</sup> Менее достоверны, на наш взгляд, данные, полученные при измерении магнитной восприимчивости и спектров ЭПР  $\mu$ -оксодимерных комплексов  $\text{PcFe}$  оксо(1) и оксо(2).<sup>135, 155–157</sup> Результаты измерений магнитной восприимчивости различных образцов изомера оксо(1) при комнатной температуре лежат в пределах от 2.19 до 2.23  $\mu\text{B}$ , а для изомера оксо(2) — от 1.38 до 1.42  $\mu\text{B}$ . Рассчитанные из этих величин значения константы антиферромагнитного взаимодействия  $J$  составляют соответственно —120 и —195  $\text{см}^{-1}$  (см. <sup>156, 157</sup>). Напротив, результаты измерений магнитной восприимчивости для десяти независимо синтезированных хроматографически чистых высокорасторвимых образцов  $\mu$ -оксодимерного комплекса  $\text{Pc}^t\text{Fe}$ , полученные авторами работ<sup>6, 56, 152</sup>, свидетельствуют о диамагнетизме этого соединения. Максимальное значение магнитного момента не превышает 0.48  $\mu\text{B}$ . Таким образом, следует признать, что с высокой долей вероятности

в образцах  $\mu$ -оксадимерных комплексов  $\text{PcFe}$ , исследованных в работах<sup>135, 155–157</sup>, присутствуют значительные количества мономерных высокоспиновых примесей, искажающих реальные значения магнитной восприимчивости. Этот вывод хорошо согласуется с данными спектров ЭПР и  $\gamma$ -резонансной спектроскопии.<sup>156, 157, 163</sup> В спектрах ЭПР порошков  $\mu$ -оксадимерных комплексов  $\text{PcFe}$  при температурах кипения жидкого азота или гелия наблюдаются сигналы с  $g$ -фактором  $\sim 6$ , характерные для мономерных высокоспиновых комплексов железа(III), а для некоторых образцов наблюдаются еще и дополнительные сигналы с  $g$ -фактором  $\sim 4.3$ , характерные для мономерных комплексов железа(III) с промежуточным ( $S = 3/2$ ) спиновым состоянием.<sup>7, 132</sup> Для  $\mu$ -оксадимерного комплекса  $\text{Pc}'\text{Fe}$  спектр ЭПР порошка при 77 К представляет собой набор линий с  $g$ -фактором, близким 2.<sup>135</sup> В аналогичных условиях авторы работы<sup>163</sup> для этого соединения наблюдали, кроме того, очень слабые сигналы с  $g$ -фактором, близким 6. Следует отметить, что все данные ЭПР получены лишь для порошкообразных образцов, а как уже неоднократно отмечалось в литературе,<sup>128, 166</sup> к спектрам ЭПР фталоцианиновых комплексов в твердом виде следует относиться с большой осторожностью. Так, сигналы с  $g$ -фактором, близким 2, наблюдались для многих диамагнитных фталоцианинов в твердой фазе.<sup>166</sup> Более того, в сравнительно недавнем обзоре<sup>149</sup>, посвященном синтезу и свойствам биядерных комплексов железа, специально указывалось на отсутствие достоверных данных спектров ЭПР, в частности соединений, содержащих фрагмент  $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ . И действительно, некоторые авторы считают,<sup>163, 167</sup> что растворы  $\mu$ -оксадимерного  $\text{Pc}'\text{Fe}$  являются неактивными для ЭПР как при комнатной температуре, так и при 77 К.

Взаимодействие  $\mu$ -оксадимеров  $\text{PcFe}$  с азотсодержащими соединениями на первом этапе приводит к  $\mu$ -оксадимерным комплексам, которым, в соответствии с гипотезами о структуре исходных  $\mu$ -оксадимеров, приписывалось строение  $\text{LPCFe}^{\text{II}}\text{OFe}^{\text{II}}\text{PcL}$  (5),<sup>168, 169</sup>  $\text{H}_2(\text{LPCFe}^{\text{II}}\text{OFe}^{\text{II}}\text{PcL})$  или  $(\text{LH})_2[\text{PcFe}^{\text{II}}\text{OFe}^{\text{II}}\text{Pc}]$  (6).<sup>6, 7, 56, 128, 152</sup> Полная расшифровка структуры одного из комплексов этого типа ( $\text{L} = \text{MeIm}$ ) методом РСА свидетельствует о том, что фталоцианиновые лиганды в нем расположены параллельно.<sup>45</sup> Расстояние  $\text{Fe} - \text{N}(\text{MeIm})$  (2.039 Å) практически совпадает с таковым для комплекса  $\text{PcFe}(4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N})_2$  (2.04 Å),<sup>44</sup> угол  $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$  равен 178.9° (см.<sup>45</sup>). Структура аксиально координированного  $\mu$ -оксадимерного комплекса  $\text{PcFe}$  имеет два основных отличия от структуры хорошо охарактеризованных  $\mu$ -оксадимерных комплексов порфиринов железа без аксиальных лигандов:<sup>148–151</sup> 1) центральные атомы железа находятся практически в плоскости фталоцианинового лиганда, что явно контрастирует со строением порфириновых аналогов, в которых высокоспиновые ионы железа(III) выходят из плоскости лиганда на 0.3–0.5 Å;<sup>100, 148, 149</sup> 2) координационный полиздр центральных атомов — тетрагональная бипирамида, тогда как для всех  $\mu$ -оксадимерных комплексов железа с макроциклическими лигандами он представляет собой тетрагональную пирамиду.<sup>148, 149</sup> Первую аномалию авторы работ<sup>45, 168</sup>, приписавшие аксиально координированному  $\mu$ -оксадимерному комплексу  $\text{PcFe}$  строение (5), объяснили тем, что в его состав входят не высокоспиновые ионы железа(III), а низкоспиновые ( $S = 1/2$ ;  $S = 1/2$ ).<sup>168</sup> Необычность координационного полиздра была отнесена к «уникальным» свойствам данного класса соединений.<sup>45</sup> Однако, как отмечалось авторами работы<sup>128</sup>, все указанные выше аномалии легко объясняются, если предположить, что степень окисления центральных атомов железа в  $\mu$ -оксадимерных комплексах  $\text{PcFe}$  равна двум (структура 6). Их электронные спектры поглощения типичны для  $\mu$ -оксадимерных комплексов  $\text{PcFe}$  с параллельным расположением фталоцианиновых лигандов:<sup>62</sup> Q-полоса ( $\lambda_{\text{max}} \approx 627$  нм) смешена гипсохромно по сравнению с Q-полосой мономерных комплексов  $\text{PcFe}$ , и ее положе-

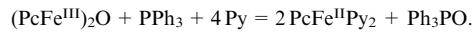
**Таблица 14.** Мессбауэровские спектры формы 627 комплексов фталоцианина железа.<sup>168</sup>

L	T, K	$\delta$ , мм · с <sup>-1</sup>	$\Delta E_Q$ , мм · с <sup>-1</sup>	$\mu_{\text{эфф}}$ , мБ
4-MeC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	295	0.12	1.81	1.99
	77	0.19	1.75	—
	4.2	0.20	1.76	—
Pip	4.2	0.19	1.61	2.11
MeIm	4.2	0.17	1.58	2.16
Py	4.2	0.18	1.73	1.86

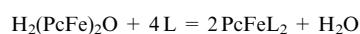
жение слабо зависит от природы аксиального лиганда. Данные измерений магнитной восприимчивости и параметры мессбауэровских спектров этих соединений представлены в табл. 14. Вновь подчеркнем, что по данным мессбауэровской спектроскопии во всех случаях в исследованных образцах наблюдалась смесь различных координационных форм  $\text{PcFe}$ ,<sup>45, 168, 169</sup> и, следовательно, к результатам измерений магнитной восприимчивости следует относиться с большой осторожностью. Тем не менее параметры мессбауэровских спектров скорее соответствуют низкоспиновым комплексам железа(II) (см. табл. 2, 5), чем низкоспиновым комплексам железа(III) (см. табл. 10). Знак ГЭП аксиально координированного с 4-MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N  $\mu$ -оксадимерного комплекса  $\text{PcFe}$  — положительный.<sup>134</sup> Сопоставление мессбауэровских спектров, имеющихся для формы 627, и спектров изомеров оксо(1) и оксо(2) позволяет предположить, что изомер оксо(2) и аксиально-координированный  $\mu$ -оксадимерный комплекс имеют одинаковую геометрию.

С целью определить валентное состояние центральных атомов железа в  $\mu$ -оксадимерных комплексах  $\text{PcFe}$  авторы работ<sup>6, 7, 56, 128, 152</sup> детально исследовали их химическое поведение. При взаимодействии исходной  $\mu$ -оксадимерной формы как незамещенного, так и замещенного  $\text{PcFe}$  (форма 690) с азотсодержащими гетероциклическими соединениями<sup>6, 7, 128, 152, 168, 169</sup> или изонитрилами<sup>135</sup> конечными продуктами являются комплексы состава  $\text{PcFe}^{\text{II}}\text{L}_2$ . Если исходить из предположения, что форма 690 имеет структуру 3, то данная реакция является окислительно-восстановительной, однако никому из авторов не удалось обнаружить продукты окисления. Таким образом, для формы 690 более вероятна структура (4). При взаимодействии формы 690 комплекса  $\text{Pc}'\text{Fe}$  или ее аксиально-координированного аналога (форма 627) с цианид-анионами в органических растворителях образуется хорошо известный комплекс  $\text{Na}_2[\text{Pc}'\text{Fe}(\text{CN})_2]$ ,<sup>128, 167</sup> в ЭСП этой реакции наблюдаются четкие изобesticеские точки.

Опубликованы данные<sup>170</sup> об окислении трифенилфосфида  $\mu$ -оксадимером  $\text{PcFe}$  (форма 690) в инертной атмосфере:



По мнению авторов, образование  $\text{Ph}_3\text{PO}$  свидетельствует о трехвалентном состоянии центральных атомов железа в исходном соединении. Этим результатам противоречат данные работы<sup>6</sup>, в которой исследовано взаимодействие формы 690 и дифенилпирилгидразина в анаэробных условиях. Так, установлено, что в строго анаэробных условиях окисление дифенилпирилгидразина не происходит вообще. Однако если в реактор ввести контролируемое количество кислорода, то протекает катализируемое металлокомплексом окисление. Более того, показано, что при взаимодействии формы 690 с хинолином (в котором, вероятно, присутствует примесь изохинолина) образуется вода (в эквимольных количествах по отношению к исходной форме 690).<sup>6, 152</sup>



Такое поведение согласуется со структурой 4 для формы 690. Однако, как указано в работах<sup>154, 162</sup>, при получении

$\mu$ -оксадимерных комплексов  $\text{PcFe}$  взаимодействием с  $\text{O}_2$  кислород поглощается в соотношении  $\text{O}_2 : \text{PcFe} = 1 : 4$ , и при этом количественно образуется единственный продукт реакции —  $\mu$ -оксадимер. Это противоречит структуре  $[\text{HPC}^{\text{R}}\text{Fe}]_2\text{O}$  (4), образование которой из  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$  и  $\text{O}_2$  предполагает существование источника атомов водорода.

С целью уточнения структуры формы 690 было исследовано взаимодействие  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}$  с кислородом в некоординирующих растворителях (бензол, циклогексан). При этом найдено, что: 1) количество поглощенного кислорода на моль введенного в реакцию  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}$  зависит от концентрации последнего и в интервале концентраций  $6.3 \cdot 10^{-3} - 1.1 \cdot 10^{-1}$  моль  $\cdot \text{l}^{-1}$  соотношение  $\text{O}_2 : \text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}$  изменяется от 1 : 5.0 до 1 : 2.7; 2)  $\mu$ -оксадимер является основным, но не единственным продуктом этого взаимодействия — его выход колеблется от 78 до 95%. Установлено, что реагенты расходуются в побочных реакциях, в том числе в процессе окислительной деструкции макрокольца кислородом, сильно активированным за счет координации в комплексе с  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}$ . Таким образом, источником протонов для образования формы 690 могут служить побочные процессы окисления макрокольца фталоцианина, заместителей в нем или других субстратов.

Также требует объяснения образование формы 690 из производного железа(III) —  $[\text{PcFe}(\text{OH})_2]^-$  (см.<sup>128, 156</sup>). Этот процесс, на наш взгляд, сопровождается восстановлением атома железа гидроксид-анионом, который для комплексов  $\text{PcFe}$  является одним из наиболее сильных восстановителей.<sup>171</sup>

В работе<sup>7</sup> было впервые изучено окисление формы 690.  $\mu$ -Оксадимерный комплекс  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}$  (в дальнейшем форма 630), полученный при взаимодействии формы 690 с иодобензоловым или надкусиной кислотой, был охарактеризован ЭСП ( $\lambda_{\text{max}} = 630$  нм) и мессбауэровской спектроскопии ( $\delta = 0.58 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.34 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  при 80 К). В дальнейшем авторы работы<sup>128</sup> усовершенствовали метод получения этого соединения: оно образуется практически с количественным выходом при взаимодействии формы 690 с гидропероксидом кумола, генерируемым *in situ*. Этими же авторами впервые исследованы спектры ЯМР формы 630. Взаимодействие формы 630 с цианид-анионом приводит к известному низкоспиновому комплексу железа(III) —  $\text{Na}[\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CN})_2]$ ,<sup>128</sup> который также может быть получен окислением цианидного комплекса  $\text{Na}_2[\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CN})_2]$  бромом<sup>55</sup> или гидропероксидом кумола.<sup>128</sup> Взаимодействие формы 630 с хлористым водородом приводит к производным железа(II) и (формально) железа(IV), а именно: гидрохлориду  $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Fe} \cdot \text{HCl}$  и катион-радикалу  $\text{Pc}^+ \cdot \text{FeCl}_2$  (см.<sup>7</sup>). Все это свидетельствует о трехвалентном состоянии центральных атомов железа в форме 630. Таким образом, на основании спектров и химических свойств  $\mu$ -оксадимерных комплексов  $\text{PcFe}$ , авторы работ<sup>6, 7, 56, 128, 152, 163</sup> охарактеризовали формы 690 и 627 как производные  $\text{PcFe}(\text{II})$ , а форму 630 — как  $\mu$ -оксадимер фталоцианина железа(III).

Взаимодействие  $\text{PcFe}$  с азидами приводит к  $\mu$ -нитридным комплексам  $\text{PcFe}$  формулы  $\text{PcFe}^{+3.5}\text{NFe}^{+3.5}\text{Pc}$  (табл. 15).<sup>172–174</sup> Эти соединения могут быть окислены электрохимически или химически до комплексов состава  $(\text{PcFe}^{+4}\text{NFe}^{+4}\text{Pc})^+ \text{X}^-$  (см. табл. 15).<sup>172</sup> Структура одного из них —  $[(\text{PcFe})_2\text{N}]^+$  — была расшифрована методом PCA.<sup>175</sup>

Взаимодействием  $\text{PcFe}$  с тетраодметаном в присутствии восстановителей, таких как дитионит натрия или боргидрид натрия, получены  $\mu$ -карбидные комплексы  $\text{PcFe}$  общей формулы  $\text{PcFe}^{\text{IV}}\text{CFe}^{\text{IV}}\text{Pc}$  (см. табл. 15).<sup>176–179</sup> Совсем недавно синтетическая методика была усовершенствована: авторы работ<sup>171, 180</sup> использовали реакцию  $[\text{PcFe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^-$  с дихлоркарбеном, генерируемым *in situ*. Плохое качество кристаллов  $[(\text{MeIm})\text{PcFe}]_2\text{C}$  (см.<sup>178</sup>) не позволило полностью расшифровать структуру этого комплекса, однако значения некоторых длин связей и углов удалось измерить и, в частности,

Таблица 15. Параметры мессбауэровских спектров  $\mu$ -нитридо- и  $\mu$ -карбидодимерных комплексов  $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ .<sup>172, 173</sup>

Комплекс	$\delta, \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta E_Q, \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
$(\text{PcFe})_2\text{N}$	0.06	1.76
$(\text{PcFe})_2\text{NPf}_6$	0.10	2.06
$(\text{PcFe})_2\text{C}$	-0.16	2.69
$[(4-\text{MeC}_5\text{H}_4\text{N})\text{PcFe}]_2\text{C}$	0.03 0.12	1.19 0.25
$(\text{PyPcFe})_2\text{C}$	0.01	1.16
$(\text{PipPcFe})_2\text{C}$	0.01	1.11
$[(\text{MeIm})\text{PcFe}]_2\text{C}$	0.01	0.94
$[(4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{N})\text{PcFe}]_2\text{NPf}_6$	-0.10	1.76
$(\text{PyPcFe})_2\text{NPf}_6$	-0.09	1.76
$(\text{PipPcFe})_2\text{NPf}_6$	-0.09	1.73
$[(\text{MeIm})\text{PcFe}]_2\text{NPf}_6$	-0.09	1.52

Примечание. Спектры регистрировали при 77 К относительно металлического железа.

показать, что два фталоцианиновых лиганда в нем практически параллельны (угол  $\text{Fe} - \text{C} - \text{Fe}$  равен  $178^\circ$ ).

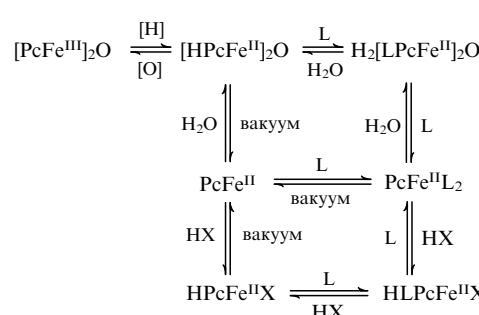
Синтезированы гетеробиметаллические  $\mu$ -оксадимерные комплексы типа  $\text{PCr}^{\text{IV}}\text{OFePc}$ , где Р — дианион замещенного порфирина, и исследованы их свойства.<sup>181</sup> Эти соединения получают взаимодействием комплексов  $\text{PCr}^{\text{IV}}=\text{O}$  и  $\text{PcFe}$ . Синтез, структура и свойства  $\mu$ -нитридного гетеродимера  $(\text{TPP})\text{Fe}^{+3.5}\text{NFe}^{+3.5}\text{Pc}$ , где TPP — тетрафенилпорфин, и его окисленных форм описаны в работе<sup>182</sup>.

Среди  $\mu$ -оксадимерных комплексов порфиразинов железа в настоящее время известны производные тетра-*трет*-бутил,<sup>6</sup> октафенил-,<sup>141</sup> октаэтил-<sup>57</sup> и окта(этилизо)замещенных<sup>143</sup> порфиразинов. Все они охарактеризованы методами электронной и ИК-спектроскопии, а также спектрами ЯМР. Взаимодействие пиридинового аддукта октафенилпорфиразина железа с хлорной кислотой и последующее добавление  $\text{HN}_3$  приводят к соответствующему  $\mu$ -нитридному димерному комплексу, который был охарактеризован ЭСП, данными ИК- и мессбауэровской спектроскопии, а также спектрами ЭПР.<sup>183</sup> Пиридиновый моноаддукт этого комплекса, образующийся в замороженных матрицах, обратимо присоединяет одну молекулу кислорода на каждую молекулу исходного комплекса.

Недавно опубликовано сообщение<sup>184</sup> о синтезе и некоторых свойствах гетеробиядерного комплекса  $\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{Mn}=\text{NFeTAP}^{\text{Ph}}$ . Однако данные ЭСП и масс-спектров (прежде всего, отсутствие молекулярного иона и фрагмента  $\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{FeN}$ ), а также отсутствие мессбауэровских спектров требуют отнести к предложенной структуре с некоторой осторожностью.

## V. Особенности координационной химии замещенных фталоцианинов железа и их аналогов

На схеме 2 представлены взаимопревращения координационных форм фталоцианинов железа. Как и следовало



ожидать, во многих случаях периферийные заместители в макроцикле вносят специфику в эти общие закономерности. Так, введение объемных заместителей (например, 2,4,6-триметилфенильных) в  $\alpha$ -положения макрокольца приводит к тому, что  $\mu$ -оксодимерные комплексы Fe(II) и Fe(III) вообще не образуются из-за стерических препятствий, создаваемых заместителями.<sup>7,8</sup> В этом случае (в условиях образования  $\mu$ -оксодимерных комплексов) можно выделить соответствующие мономерные гидроксокомплексы  $\text{HPC}^R\text{Fe(OH)}$ , которые в щелочной среде превращаются в соответствующие оксоферрильные производные, полимеризующиеся при длительном стоянии.<sup>7,8</sup>

Влияние электронных свойств заместителей на поведение фталоцианинов железа проявляется обычно лишь в относительной устойчивости тех или иных форм и положении полос поглощения в ЭСП. Качественные особенности такого влияния можно проследить только в особых случаях. Например, наличие восьми электроноакцепторных заместителей в октакис(3,5-нитро)фталоцианине железа<sup>7,8</sup> приводит к тому, что при его взаимодействии с азотистыми основаниями образующийся вначале комплекс типа  $\text{PcFe}^{II}\text{L}_2$  переходит в изоэлектронную форму  $\text{Pc}^{3+}\text{Fe}^{III}\text{L}_2$ , содержащую стабильный фталоцианиновый анион-радикал. Из-за наличия в тетра(фенилтио)фталоцианине железа четырех заместителей SPh ион железа в нем имеет электронную конфигурацию  ${}^3A_{2g} [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z2})^2]$ ,<sup>27</sup> а не обычную для  $\text{Pc}^R\text{Fe}$  конфигурацию  ${}^3E_g [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z2})^1]$ . Введение восьми электронодонорных аллоксигрупп в соседние к макрокольцу положения  $\text{PcFe}$  (положения 1 и 4) приводит к тому, что при электрохимическом окислении первоначально затрагивается центральный атом железа, тогда как в комплексах с другими заместителями в макрокольце окисляется фталоцианиновый лиганд.<sup>109</sup>

## VI. Основные области применения фталоцианинов железа и их аналогов

Высокая каталитическая активность  $\text{PcFe}$  в реакциях разложения пероксидов и окисления некоторых классов органических соединений была обнаружена Куком еще в конце 30-х годов.<sup>185–187</sup> К настоящему времени область применения фталоцианинов железа в катализе значительно расширилась.<sup>3,188</sup> Так, они были использованы в качестве гомогенных или гетерогенных катализаторов эпоксидирования олефинов,<sup>188,189</sup> окисления углеводородов в спирты, альдегиды, хиноны и кетоны,<sup>190–194</sup> окисления ариламинов,<sup>195</sup> фосфинов,<sup>162,196</sup> меркаптанов<sup>197–199</sup> и сопряженных ароматических систем.<sup>200</sup> Электроды, модифицированные фталоцианинами железа и их аналогами, были предложены для электроокисления меркаптанов,<sup>197</sup> электровосстановления молекулярного азота в аммиак,<sup>201,202</sup> диоксида углерода,<sup>203</sup> диоксида серы,<sup>204</sup> оксидов азота<sup>205</sup> и молекулярного кислорода.<sup>206–208</sup>

Хемио- и электрохромные свойства фталоцианинов железа и их аналогов, а также изменение проводящих свойств этих комплексов в зависимости от среды позволили использовать их в сенсорных устройствах, реагирующих на галогены,<sup>209</sup> оксиды азота,<sup>210</sup> кислород,<sup>211</sup> альдегиды.<sup>212</sup> Хорошо изучены фотохимические реакции  $\text{PcFe}$ , что позволяет применять его для изготовления фоточувствительных материалов (в том числе и для работы в ближней ИК-области спектра<sup>213</sup>), фотопроводниковых устройств,<sup>214</sup> фоточувствительных чернил,<sup>215</sup> материалов для оптической записи и хранения информации,<sup>216,217</sup> а также фотографических материалов с высокой контрастностью.<sup>218</sup>

Легкость образования аксиально-координированных комплексов фталоцианинов железа привела к созданию на их основе высокочувствительных и селективных мембран для разделения газов<sup>219</sup> и хранения пищевых продуктов.<sup>220</sup> Использование катодов, модифицированных  $\text{PcFe}$  и его анало-

гами, в литиевых элементах с агрессивными электролитами, такими как тионилхлорид и диоксид серы, приводит к значительному улучшению их разрядных характеристик;<sup>221–225</sup> фталоцианин железа, интеркалированный в структуру неорганических оксидов, приводит к появлению у них магнитных свойств.<sup>226</sup>

При катализе фталоцианинами железа реакций с восстановителями типа аскорбиновой кислоты с высоким выходом генерируются различные, так называемые активные формы кислорода, и прежде всего кислород-центрированные радикалы. Это позволило начать исследование комплексов фталоцианинов железа и их конъюгатов с белками, ДНК и РНК как потенциальных препаратов для катализитической (темновой) терапии онкологических заболеваний.<sup>21,227,228</sup> Кроме того, некоторые авторы<sup>5,229</sup> отмечали высокую антигистаминную и антисеротониновую активность производных  $\text{PcFe}$ . На высокой оксидазной активности этих соединений основано их применение в качестве дезодорирующих препаратов.<sup>230</sup> Пока мало используются полупроводниковые свойства фталоцианинов железа и их аналогов.<sup>9,13</sup> Селективная аксиальная координация фталоцианином железа азотсодержащих соединений позволяет решать ряд аналитических задач с помощью спектроскопии ЯМР.<sup>105–108</sup>

Обзор написан при частичной финансовой поддержке JSPS (грант P98418).

## Литература

1. M.Sono, M.P.Roach, E.D.Coulter, J.H.Dawson. *Chem. Rev.*, **96**, 2841 (1996)
2. S.Ferguson-Miller, G.T.Babcock. *Chem. Rev.*, **96**, 2889 (1996)
3. O.L.Kaliya, E.A.Luk'yanets. In *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. I.* (Ed. E.A.Shilov). Gordon and Breach, New York; London, 1986. P. 335
4. F.H.Moser, A.L.Thomas. *The Phthalocyanines. Vols I, II.* CRC Press, Boca Raton, FL, 1983
5. F.Feraudi, A.W.Snow, W.R.Barger, I.Rosenthal, E.Ben-Hur. In *Phthalocyanines, Properties and Applications. Vol. I. Pts 4, 5, 6.* (Eds C.C.Leznoff, A.B.P.Lever). VCH, New York, 1989
6. О.Л.Калия. Дис. д-ра хим. наук. НИОПИК, Москва, 1990. 412 с.
7. В.Д.Ли. Дис. канд. хим. наук. НИОПИК, Москва, 1994. 161 с.
8. V.D.Li, O.L.Kaliya, V.M.Derkacheva, V.M.Negrivovsky, E.A.Luk'yanets. In *The 2nd International Symposium on Chemistry of Functional Dyes. (Abstracts of Reports).* Kobe, 1992. P. 52
9. M.Hanack, S.Deger, A.Lange. *Coord. Chem. Rev.*, **83**, 115 (1988)
10. C.Ercolani, B.Floris. In *Phthalocyanines, Properties and Applications. Vol. II. Pt. I.* (Eds C.C.Leznoff, A.B.P.Lever). VCH, New York, 1989
11. C.Ercolani. In *Phthalocyanines, Properties and Applications. Vol. IV. Pt. 3.* (Eds C.C.Leznoff, A.B.P.Lever). VCH, New York, 1989
12. М.П.Тарасевич, К.А.Радюшкина, В.А.Богдановская. Электрохимия порфиринов. Наука, Москва, 1991. 312 с.
13. U.Drechsler, M.Hanack. *Compr. Supramol. Chem.*, **9**, 283 (1996)
14. Ж.Симон, Ж.-Ж.Андре. Молекулярные полупроводники. Мир, Москва, 1988. 339 с.
15. R.P.Linstead. *J. Chem. Soc.*, 1016 (1934)
16. P.A.Barrett, C.E.Dent, R.P.Linstead. *J. Chem. Soc.*, 1719 (1936)
17. P.A.Barrett, D.A.Frye, R.P.Linstead. *J. Chem. Soc.*, 1157 (1938)
18. Пат. 3140292 США; *Chem. Abstr.*, **61**, P6661 (1964)
19. E.G.Meloni, L.P.Ocone, B.P.Block. *Inorg. Chem.*, **6**, 424 (1967)
20. J.G.Jones, M.V.Twigg. *Inorg. Chem.*, **8**, 2120 (1969)
21. В.Я.Черний. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ НАН Украины, Киев, 1998. 157 с.
22. А.П.Руденко, Н.П.Добросельская. *Журн. общ. химии*, **31**, 3667 (1961)
23. А.П.Руденко. *Журн. общ. химии*, **32**, 531 (1962)
24. В.М.Деркачева, Н.И.Бундина, Н.Г.Мехрякова, Т.Ю.Гулина, О.Л.Калия, Е.А.Лукьяненц. *Журн. неорг. химии*, **26**, 1687 (1981)
25. Пат. 2045555 РФ; *Бюл. изобрет.*, (28), 183 (1995)
26. J.Silver, Q.A.A.Jassim. *Inorg. Chim. Acta*, **144**, 281 (1988)

27. T.Ohya, J.Takeda, N.Kobayashi, M.Sato. *Inorg. Chem.*, **29**, 3734 (1990)
28. T.Ohya, N.Kobayashi, M.Sato. *Inorg. Chem.*, **26**, 2506 (1987)
29. J.G.Jones, M.V.Twigg. *Inorg. Chem.*, **8**, 2018 (1969)
30. М.Г.Гальперн, В.Ф.Донягина, В.К.Шалаев, В.Р.Скварченко, Н.И.Бундина, Н.Г.Мехрякова, О.Л.Калия, Е.А.Лукьяненц. *Журн. общ. химии*, **52**, 715 (1982)
31. С.А.Михаленко, Е.А.Лукьяненц. *Журн. общ. химии*, **39**, 2129 (1969)
32. S.L.Gojkovic, S.Gupta, R.F.Savinell. *J. Electroanal. Chem.*, **462**, 63 (1999)
33. D.Woehrle, U.Huendorf. *Makromol. Chem.*, **186**, 2177 (1985)
34. H.Shirai, A.Maruyama, K.Kobayashi, N.Hojo, K.Urushido. *Makromol. Chem.*, **181**, 575 (1980)
35. W.A.Nevin, W.Liu, M.Melnik, A.B.P.Lever. *J. Electroanal. Chem.*, **213**, 217 (1986)
36. N.Kobayashi, Y.Nishiyama, T.Ohya, M.Sato. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 390 (1987)
37. D.R.Boston, J.C.Bailar. *Inorg. Chem.*, **11**, 1578 (1972)
38. D.Woehrle, E.Preussner. *Macromol. Chem.*, **186**, 2189 (1985)
39. D.Woehrle, U.Marose, R.Knoop. *Makromol. Chem.*, **186**, 2209 (1985)
40. J.Bломquist, L.C.Moberg, L.Y.Johansson, R.Larsson. *Inorg. Chim. Acta*, **53**, L39 (1981)
41. J.M.Robertson. *J. Chem. Soc.*, 615 (1935)
42. M.Tahiri, P.Doppelt, J.Fischer, R.Weiss. *Inorg. Chim. Acta*, **127**, L1 (1987)
43. F.Calderazzo, G.Pampaloni, D.Vitali, I.Collamati, G.Dessy, V.Fares. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1965 (1980)
44. F.Cariati, F.Marazzoni, M.Zocchi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1018 (1978)
45. C.Ercolani, F.Monacelli, S.Dzugan, V.L.Goedken, G.Penesi, G.Rossi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1309 (1991)
46. V.N.Nemykin, V.Y.Chernii, E.V.Polshin, V.K.Belsky, Y.Z.Voloshin, S.V.Volkov. In *The 2nd International Symposium on Phthalocyanines. (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, 1998. P. 24
47. F.Calderazzo, G.Pampaloni, D.Vitali, G.Pelizzi, I.Collamati, S.Frediani, A.M.Serra. *J. Organomet. Chem.*, **191**, 217 (1980)
48. M.Hanack, G.Renz, J.Strahle, G.Schmid. *Chem. Ber.*, **121**, 1479 (1988)
49. M.Hanack, G.Renz, J.Strahle, S.Schmid. *J. Org. Chem.*, **56**, 3501 (1991)
50. W.Kalz, H.Homborg, H.Kuppers, B.J.Kennedy, K.S.Murray. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **39**, 1478 (1984)
51. B.W.Dale, R.J.P.Williams, C.E.Johnson, T.L.Thorp. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3441 (1968)
52. A.B.P.Lever. *J. Chem. Soc.*, 1821 (1965)
53. A.B.P.Lever. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 27 (1965)
54. R.Taube, H.Drevs, E.Fluck, P.Kuhn, K.F.Brauch. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **364**, 297 (1969)
55. E.A.Ough, M.J.Stillman. *Inorg. Chem.*, **34**, 4317 (1995)
56. Н.И.Бундина, О.Л.Калия, О.Л.Лебедев, Е.А.Лукьяненц, Г.Н.Родионова, Т.М.Иванова. *Координат. химия*, **2**, 940 (1976)
57. J.P.Fitzgerald, B.S.Haggerty, A.L.Rheingold, L.May, G.A.Brewer. *Inorg. Chem.*, **31**, 2006 (1992)
58. П.А.Стужин, И.С.Мигалова, Б.Д.Березин. *Журн. неорг. химии*, **38**, 2004 (1993)
59. В.Н.Копраненков, Л.С.Гончарова, Е.А.Лукьяненц. *Журн. орг. химии*, **15**, 1076 (1979)
60. Л.Е.Маринина, С.А.Михаленко, Е.А.Лукьяненц. *Журн. общ. химии*, **43**, 2025 (1973)
61. L.Edwards, M.Gouterman. *J. Mol. Spectr.*, **33**, 292 (1970)
62. M.J.Stillman. In *Phthalocyanines, Properties and Applications. Vol. I. Pt. 3*. (Eds C.C.Leznoff, A.B.P.Lever). VCH, New York, 1989
63. B.W.Dale, R.J.P.Williams, P.R.Edwards, C.E.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3445 (1968)
64. A.M.Schaffer, M.Goutermann, E.R.Davidson. *Theor. Chim. Acta*, **30**, 9 (1973)
65. W.D.Edwards, B.Weiner, M.C.Zerner. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2196 (1986)
66. В.Н.Копраненков, Г.И.Румянцева. *Журн. общ. химии*, **45**, 1555 (1975)
67. Л.В.Маркова. Дис. канд. хим. наук. Ивановский химико-технол. ин-т, Иваново, 1991. 159 с.
68. B.W.Dale. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 331 (1969)
69. G.V.Ouedraogo, C.More, Y.Richard, D.Benlian. *Inorg. Chem.*, **20**, 4387 (1981)
70. J.Metz, O.Schneider, M.Hanack. *Inorg. Chem.*, **23**, 1065 (1984)
71. В.Н.Немыкин, В.Я.Черний, Э.В.Польшин, Н.А.Костромина, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **63** (12), 75 (1997)
72. Н.А.Костромина, В.Я.Черний, В.Н.Немыкин, И.В.Комаров. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1491 (1995)
73. T.Kobayashi, F.Kurokawa, N.Uyeda. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **53**, 186 (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 11641 (1976)
74. J.J.Watkins, A.L.Balch. *Inorg. Chem.*, **14**, 2720 (1975)
75. U.Keppeler, W.Kobel, H.-U.Siehl, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **118**, 2095 (1985)
76. F.Calderazzo, S.Frediani, B.R.James, G.Pampaloni, K.J.Reimer, J.R.Sams, A.M.Serra, D.Vitali. *Inorg. Chem.*, **21**, 2302 (1982)
77. D.V.Stynes. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5942 (1974)
78. D.V.Stynes. *Inorg. Chem.*, **16**, 1170 (1977)
79. J.G.Jones, M.V.Twigg. *Inorg. Chim. Acta*, **10**, 103 (1974)
80. B.Stymne, F.X.Sauvage, G.Wettermark. *Spectrochim. Acta*, **36A**, 397 (1980)
81. G.Penesi, C.Ercolani, P.Ascenzi, M.Brunori, F.Monacelli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1107 (1985)
82. P.Ascenzi, M.Brunori, G.Penesi, C.Ercolani, F.Monacelli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 105 (1990)
83. P.Ascenzi, C.Ercolani, F.Monacelli. *Inorg. Chim. Acta*, **219**, 199 (1994)
84. В.Я.Черний, Н.А.Костромина. В кн. VII Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов. (Тез. докл.). С.-Петербург, 1995. С. 102
85. D.A.Sweigart. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1476 (1976)
86. T.Ohya, H.Morohoshi, M.Sato. *Inorg. Chem.*, **23**, 1303 (1984)
87. E.A.Ough, M.J.Stillman. *Inorg. Chem.*, **33**, 573 (1994)
88. O.Schneider, M.Hanack. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **39**, 265 (1984)
89. W.Kalz, H.Homborg. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **38**, 470 (1983)
90. M.Hanack, P.Vermehren. *Inorg. Chem.*, **29**, 134 (1990)
91. M.Hanack, R.Thies. *Chem. Ber.*, **121**, 1225 (1988)
92. V.N.Nemykin, S.V.Volkov. In *The XIth Conference on Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Kishinev, 1996. P. 35
93. B.W.Dale, R.J.R.Williams, P.R.Edwards, C.E.Johnson. *Trans. Farad. Soc.*, **64**, 620 (1968)
94. M.Hanack, S.Knecht, R.Polley, L.R.Subramanian. *Synth. Met.*, **80**, 183 (1996)
95. B.R.James, R.Sams, T.B.Tsin, K.J.Reimer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 746 (1978)
96. A.Hudson, H.J.Whitfield. *Inorg. Chem.*, **6**, 1120 (1967)
97. R.Taube. *Pure Appl. Chem.*, **38**, 427 (1974)
98. D.C.Grenoble, H.G.Drickamer. *J. Chem. Phys.*, **55**, 1624 (1971)
99. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. (Под ред. В.И.Гольданского, Р.Г.Гербер). Мир, Москва, 1970. 502 с.
100. *Iron Porphyrins*. (Eds A.B.P.Lever, H.B.Gray). Addison Wesley, Reading, MA, 1983. 286 p.
101. B.W.Dale, R.J.P.Williams, P.R.Edwards, C.E.Johnson. *Trans. Farad. Soc.*, **64**, 3011 (1968)
102. Н.А.Костромина, Я.З.Волошин, А.Ю.Назаренко. Клатрохелаты, синтез, строение, свойства. Наукова думка, Киев, 1992. 233 с.
103. P.Gutlich, R.Link, A.Trautwein. *Moessbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag, New York, 1978
104. A.Y.Nazarenko, E.V.Polshin, Y.Z.Voloshin. *Mendeleev Commun.*, 45 (1993)
105. C.K.Choi, J.R.Mooney, M.E.Kenney. *J. Magn. Reson.*, **35**, 1 (1979)
106. J.E.Maskasky, M.E.Kenney. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1443 (1973)
107. J.E.Maskasky, J.R.Mooney, M.E.Kenney. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2132 (1972)
108. В.Н.Немыкин, В.Я.Черний, В.В.Трачевский, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **63** (7), 3 (1997)
109. G.Schmid, E.Witke, U.Schlück, S.Knecht, M.Hanack. *J. Mater. Chem.*, **5**, 855 (1995)
110. M.Hanack, M.Lang. *Chemtracts: Org. Chem.*, **8**, 131 (1995)

111. M.Hanack, M.Lang. *Adv. Mater.*, **6**, 819 (1994)
112. H.Schultz, H.Lehmann, M.Rein, M.Hanack. *Struct. Bonding*, **74**, 41 (1991)
113. M.Hanack, A.Datz, R.Fay, J.Fischer, U.Keppeler, J.Koch, J.Metz, M.Meitzer, O.Schneider, H.-J.Schulze. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. I.* (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986
114. O.Schneider, M.Hanack. *Angew. Chem.*, **95**, 804 (1983)
115. B.N.Diel, T.Inabe, N.K.Jaggi, J.W.Lyding, O.Schneider, M.Hanack, C.R.Kannewurf, T.J.Marks, L.H.Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3207 (1984)
116. M.Hanack, U.Keppeler, H.-J.Schulze. *Synth. Met.*, **20**, 347 (1987)
117. R.Müller, D.Wöhrl. *Makromol. Chem.*, **179**, 2161 (1978)
118. M.Hanack, A.Leverenz. *Synth. Met.*, **22**, 9 (1987)
119. U.Keppeler, O.Schneider, W.Stöffler, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3679 (1984)
120. V.N.Nemykin, V.Y.Chernii, N.A.Kostromina, S.V.Volkov. In *The XIth Conference on Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Kishinev, 1996. P. 62
121. V.N.Nemykin, P.A.Stoojin, V.Y.Chernii, E.V.Polshin, Y.Z.Voloshin. In *The XXIth International Symposium on Macrocyclic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Seoul, 1997. P. 90
122. П.А.Стужин. *Координат. химия*, **21**, 125 (1995)
123. E.Orti, M.C.Piqueras, R.Crespo, J.L.Bredas. *Chem. Met.*, **2**, 110 (1990)
124. E.Orti, J.L.Bredas, M.C.Piqueras, R.Crespo. *Synth. Met.*, **41**, 2647 (1991)
125. S.Deger, M.Hanack. *Isr. J. Chem.*, **27**, 347 (1986)
126. U.Ziener, N.Fahmy, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **126**, 2559 (1993)
127. M.Hanack, G.Renz. *Chem. Ber.*, **123**, 1105 (1990)
128. V.N.Nemykin, V.Y.Chernii, S.V.Volkov, N.I.Bundina, O.L.Kaliya, V.D.Li, E.A.Luk'yanets. *J. Porph. Phthalocyan.*, **3**, 87 (1999)
129. B.J.Kennedy, K.S.Murray, P.R.Zwack, H.Homborg, W.Kalz. *Inorg. Chem.*, **25**, 2539 (1986)
130. M.Hanack, A.Hirsch, A.Lange, M.Rein, G.Renz, P.Vermehren. *J. Mater. Res.*, **6**, 385 (1991)
131. P.H.Rieger. *Coord. Chem. Rev.*, **135/136**, 203 (1994)
132. И.О.Бакитин, Г.М.Ларин, В.В.Минин. *Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений*. Наука, Москва, 1993
133. T.Ohya, M.Sato. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1519 (1996)
134. E.N.Bakshi, K.S.Murray. *Hyperfine Interact.*, **40**, 283 (1988)
135. R.Dieing, G.Schmid, E.Witke, C.Feucht, M.Dreßen, J.Pohmer, M.Hanack. *Chem. Ber.*, **128**, 589 (1995)
136. J.G.Jones, M.V.Twigg. *J. Chem. Soc. A*, 1546 (1970)
137. J.G.Jones, M.V.Twigg. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6**, 245 (1970)
138. Н.И.Бундина, Т.Ю.Гулина, С.С.Иодко, Н.Г.Мехрякова, О.Л.Калия, Е.А.Лукьяненц. *Журн. общ. химии*, **54**, 1199 (1984)
139. D.C.Grenoble, C.W.Frank, C.B.Bargeron, H.G.Drickamer. *J. Chem. Phys.*, **55**, 1633 (1971)
140. J.P.Fitzgerald, G.P.A.Yap, A.L.Rheingold, C.T.Brewer, L.May, G.A.Brewer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1249 (1996)
141. П.А.Стужин, М.Хамдуш, Б.Д.Березин. *Координат. химия*, **21**, 379 (1995)
142. P.A.Stuzhin, M.Hamdush, U.Ziener. *Inorg. Chim. Acta*, **236**, 131 (1995)
143. G.Ricciardi, A.Bavoso, A.Bencini, A.Rosa, F.Lelj, F.Bonosi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2799 (1996)
144. D.S.Bohle, P.Debrunner, J.P.Fitzgerald, B.Hansert, C-H.Hung, A.J.Thomson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 91 (1997)
145. D.Vonderschmitt, K.Bernauer, S.Fallab. *Helv. Chim. Acta*, **48**, 951 (1965)
146. G.McLendon, A.E.Martell. *Inorg. Chem.*, **16**, 1812 (1977)
147. J.H.Weber, D.H.Busch. *Inorg. Chem.*, **4**, 469 (1965)
148. K.S.Murray. *Coord. Chem. Rev.*, **12**, 1 (1974)
149. D.M.Kurtz. *Chem. Rev.*, **90**, 585 (1990)
150. S.H.Strauss, M.J.Pawlak, J.Skowyra, J.R.Kennedy, O.P.Anderson, K.Spartalian, J.L.Dye. *Inorg. Chem.*, **26**, 724 (1987)
151. M.Wicholas, R.Mustacich, D.Jayne. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4518 (1972)
152. Н.Г.Мехрякова, Н.И.Бундина, Т.Ю.Гулина, О.Л.Калия, Е.А.Лукьяненц. *Журн. общ. химии*, **54**, 1656 (1984)
153. I.Collamati. *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 303 (1979)
154. C.Ercolani, M.Gardini, M.Monacelli, G.Penesi, G.Rossi. *Inorg. Chem.*, **22**, 2584 (1983)
155. B.Hutchinson, B.Spencer, R.Thompson, P.Neill. *Spectrochim. Acta*, **43A**, 631 (1987)
156. B.J.Kennedy, K.S.Murray, P.R.Zwack, H.Homborg, W.Kalz. *Inorg. Chem.*, **24**, 3302 (1985)
157. C.Ercolani, M.Gardini, K.S.Murray, G.Penesi, G.Rossi. *Inorg. Chem.*, **25**, 3972 (1986)
158. A.B.P.Lever, S.Liccoccia, B.S.Ramaswamy. *Inorg. Chim. Acta*, **64**, 87 (1982)
159. I.Collamati. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **17**, 69 (1981)
160. N.Kobayashi, M.Koshiyama, K.Funayama, T.Osa, H.Shirai, K.Hanabusa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 913 (1983)
161. C.Ercolani, M.Monacelli, G.Rossi. *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L215 (1980)
162. C.Ercolani, M.Gardini, G.Rossi, M.Monacelli, M.Verzino. *Inorg. Chim. Acta*, **73**, 95 (1983)
163. R.Heucher, G.V.R.Chandramouli, P.T.Manoharan. *J. Porph. Phthalocyan.*, **2**, 415 (1998)
164. J.Kleinwächter, M.Hanack. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10684 (1997)
165. M.Ravikanth, C.Achim, J.S.Typonas, E.Munck, J.S.Lindsey. *J. Porph. Phthalocyan.*, **1**, 385 (1997)
166. J.B.Raynor, M.Robson, S.M.Torrens-Burton. *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 2360 (1973)
167. V.N.Nemykin, V.Y.Chernii, S.V.Volkov, O.L.Kaliya, E.A.Lukyanets. In *The 2nd International Symposium on Phthalocyanines. (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, 1998. P. 26
168. C.Ercolani, M.Gardini, K.S.Murray, G.Penesi, G.Rossi, P.R.Zwack. *Inorg. Chem.*, **26**, 3539 (1987)
169. C.Ercolani, M.Gardini, G.Penesi, G.Rossi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 549 (1983)
170. C.Ercolani, M.Gardini, G.Penesi, G.Rossi. *J. Mol. Catal.*, **30**, 135 (1985)
171. A.Kienast, L.Galich, K.S.Murray, B.Moubaraki, G.Lazarev, J.D.Cashion, H.Homborg. *J. Porph. Phthalocyan.*, **1**, 141 (1997)
172. C.Ercolani, M.Gardini, G.Penesi, G.Rossi, U.Russo. *Inorg. Chem.*, **27**, 422 (1988)
173. V.L.Goedken, C.Ercolani. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 378 (1984)
174. L.A.Bottomley, J.-N.Gorce, V.L.Goedken, C.Ercolani. *Inorg. Chem.*, **24**, 3733 (1985)
175. B.Moubaraki, D.Benlian, A.L.Balch, M.Pierrot. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **45**, 393 (1989)
176. A.M.Paoletti, G.Penesi, G.Rossi, C.Ercolani. *Inorg. Chem.*, **34**, 4780 (1995)
177. F.Bottomley, S.-K.Goh. *Polyhedron*, **15**, 3045 (1996)
178. G.Rossi, V.L.Goedken, C.Ercolani. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 46 (1988)
179. C.Ercolani, M.Gardini, V.L.Goedken, G.Penesi, G.Rossi, U.Russo, P.Zanonato. *Inorg. Chem.*, **28**, 3097 (1989)
180. E.N.Bakshi, C.D.Delfs, K.S.Murray, B.Peters, H.Homborg. *Inorg. Chem.*, **27**, 4318 (1988)
181. D.J.Liston, B.J.Kennedy, K.S.Murray, B.O.West. *Inorg. Chem.*, **24**, 1561 (1985)
182. C.Ercolani, J.Jubb, G.Penesi, U.Russo, G.Trigante. *Inorg. Chem.*, **34**, 2535 (1995)
183. P.A.Stuzhin, L.Latos-Grazynski, A.Jazierski. *Trans. Met. Chem.*, **14**, 341 (1989)
184. P.A.Stuzhin, M.Hamdush, H.Homborg. *Mendeleev Commun.*, 196 (1997)
185. A.H.Cook. *J. Chem. Soc.*, 1761 (1938)
186. A.H.Cook. *J. Chem. Soc.*, 1768 (1938)
187. A.H.Cook. *J. Chem. Soc.*, 1774 (1938)
188. O.Kaliya, E.Lukyanets, G.Vorozhtsov. In *The 2nd International Symposium on Phthalocyanines. (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, 1998. P. 1998
189. R.Belal, B.Meunier. *J. Mol. Catal.*, **44**, 187 (1988)
190. J.-E.Bäckvall, R.B.Hopkins. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2885 (1988)
191. Пат. 4978799 США; *Chem. Abstr.*, **114**, 188007 (1991)
192. Н.Kropf, S.Ivanov. *Izv. Khim.*, **20**, 27 (1987); *Chem. Abstr.*, **109**, 5935 (1988)
193. S.V.Barkanova, V.M.Derkacheva, O.V.Dolotova, V.D.Li, V.M.Negrivovsky, O.L.Kaliya, E.A.Luk'yanets. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 1637 (1996)

194. V.M.Derkacheva, S.V.Barkanova, O.L.Kaliya, E.A.Luk'yanets. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **66**, 44 (1991)
195. C.Zhong, Y.Wu. *Fenzi Cuihua*, **1**, 108 (1987); *Chem. Abstr.*, **107**, 215718 (1987)
196. S.Wu, H.Zhang, G.Cui, D.Xu, H.Xu. *Huahue Xuebao*, **43**, 10 (1985); *Chem. Abstr.*, **102**, 194953 (1985)
197. J.H.Zagal, C.Paez. *Electrochim. Acta*, **34**, 243 (1989)
198. T.Buck, E.Preussner, D.Woehrle, G.Schulz-Ekloff. *J. Mol. Catal.*, **53**, L17 (1989)
199. K.Hanabusa, X.Ye, T.Koyama, A.Kurose, H.Shirai, N.Hojo. *J. Mol. Catal.*, **60**, 127 (1990)
200. Пат. 2045531 РФ; *Бюл. изобрет.*, (28), 176 (1995)
201. N.Furuya, H.Yoshiba. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **263**, 171 (1989)
202. N.Furuya, H.Yoshiba. *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **57**, 261 (1989); *Chem. Abstr.*, **111**, 66527 (1989)
203. N.Furuya, K.Matsui. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **271**, 181 (1989)
204. Н.П.Данилова, К.А.Радюшкина, Е.М.Шембель, О.С.Ксенжек, М.В.Меренкова, М.Р.Тарасевич. *Электрохимия*, **26**, 894 (1990)
205. В.С.Рязанова, Н.А.Аркадова, В.Л.Ивасенко. *Кинетика и катализ*, **26**, 1516 (1985)
206. L.Wang. *Cuihua Xuebao*, **9**, 71 (1988); *Chem. Abstr.*, **109**, 100699 (1988)
207. F.Cowar, O.Contamin, M.Savy, G.Scarbeck. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **246**, 119 (1988)
208. A.A.Tanaka. Ph. D. Thesis. Case Western Reserve University, Cleveland, OH, 1987
209. M.Nieuwenhuizen, A.J.Nederlof. *Anal. Chem.*, **60**, 236 (1988)
210. M.Nieuwenhuizen, A.J.Nederlof, A.W.Barendsz. *Anal. Chem.*, **60**, 230 (1988)
211. Пат. 59138942 Япония; *Chem. Abstr.*, **102**, 39108 (1985)
212. Пат. 63243861 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 16964 (1989)
213. Пат. 63128678 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 49798 (1989)
214. Z.Chen, B.Zheng, M.Zhan, X.Gu. *Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kehueban*, **26**, 599 (1987)
215. Пат. 0199038 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 45762 (1990)
216. Пат. 63127447 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 240794 (1988)
217. Пат. 63129540 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 240816 (1988)
218. Пат. 01206333 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 168984 (1990)
219. Пат. 63283718 Япония; *Chem. Abstr.*, **110**, 194362 (1988)
220. Пат. 63296875 Япония; *Chem. Abstr.*, **112**, 54060 (1990)
221. Пат. 62256372 Япония; *Chem. Abstr.*, **108**, 115910 (1988)
222. S.Okada, J.Yamaki, T.Okada. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 340 (1989)
223. Пат. 62229670 Япония; *Chem. Abstr.*, **108**, 97880 (1988)
224. Пат. 62202464 Япония; *Chem. Abstr.*, **108**, 59451 (1988)
225. R.J.Nowak, D.R.Rolison, J.J.Smith, S.Szpak. *Electrochim. Acta*, **33**, 1313 (1988)
226. А.К.Arutyunyan, L.S.Groryan. *Mater Sci.*, **14**, 121 (1988)
227. М.Е.Вольпин, Н.Ю.Крайнова, И.В.Москаleva, Г.Н.Новодарова, Г.Н.Ворожцов, М.Г.Гальперн, О.Л.Калия, Е.А.Лукьянец, С.А.Михаленко. *Изв АН. Сер. хим.*, 2105 (1996)
228. В.М.Белков, Н.Ф.Крынцевая, З.А.Шабарова, Г.Н.Новодарова, М.Е.Вольпин. *Изв АН. Сер. хим.*, 2112 (1996)
229. T.Ichinohe, M.Miyajima, Y.Noguchi, M.Ito, M.Kimura, T.Koyama, K.Hanabusa, A.Hachimori, H.Shirai. *J. Porph. Phthalocyan.*, **2**, 101 (1998)
230. Пат. 6357053 Япония; *Chem. Abstr.*, **109**, 26975 (1988)

## SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF IRON PHTHALOCYANINE SERIES AND ITS ANALOGUES

**V.N.Nemykin, I.N.Tretyakova, S.V.Volkov, V.D.Li, N.G.Mekhryakova, O.L.Kaliya, E.A.Lukyanets**  
*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
 32/34, Prospekt Palladina, 252680 Kiev, Ukraine, Fax +38(044)444–3070  
 State Scientific Centre of the Russian Federation «NIOPIK»  
 1/4, Ul. B.Sadovaya, 103787 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)254–1200*

The synthetic methods, structure, properties and applications of various coordination compounds of the iron phthalocyanine series and their closest analogues — iron porphyrazines and naphthalocyanines — are considered.

Bibliography — 230 references.

Received 30th June 1999