

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.Лукьянец

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. μ -Оксо(-нитридо-, -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).^{1,2}

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

красителей, пигментов и катализаторов окислительной демеркаптанизации углеводородов.^{3,4} 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.⁵ В последние десятилетия на основе фталоцианинов созданы катализаторы с высокой оксидазной и пероксидазной активностью.³ Особенно перспективны железосодержащие комплексы. Они отличаются многообразием координационных и редокс-форм, что обуславливает повышенный научный и практический интерес к этим соединениям.^{6–11} 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^{3,4,9–14} 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

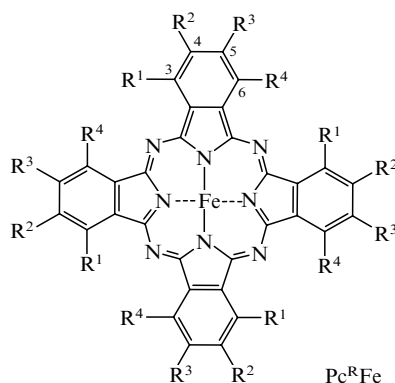
Область научных интересов авторов: координационная химия, металлокомплексный катализ.

Е.А.Лукьянец. 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 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$.

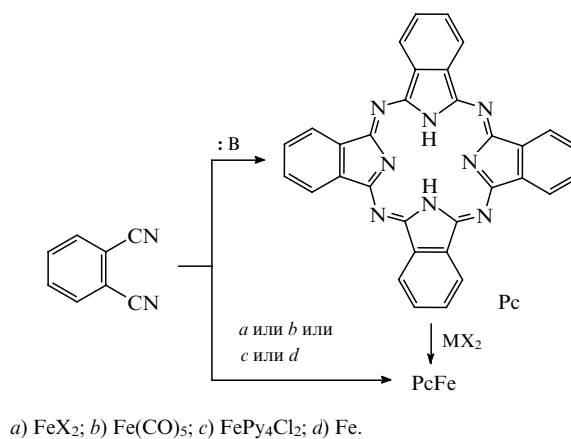


Так был открыт новый класс макроциклических тетрапиррольных соединений — фталоцианины.^{15–17} Синтез PcFe впервые подробно был описан в классических работах Линстеда.^{16, 17} В настоящее время PcFe и его многочисленные R-замещенные производные ($\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$) получают взаимодействием 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.^{3, 4, 10, 11} Так, нагревание *o*-фталонитрила с гидроксидом железа(II) в трихлорбензоле, содержащем 10% хинолина, с выходом 73% приводит к PcFe .¹⁸ При кипячении фталонитрила с пентакарбонилем железа в 1-хлорнафталине PcFe получен с выходом 50%, при этом он практически не требует дальнейшей очистки.^{19, 20} Описаны синтезы PcFe из фталонитрила и FePy_4Cl_2 (выходы до 70%),²¹ из фталового 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.^{22–24} Фталоцианин железа может быть синтезирован также металлизацией безметалльного фталоцианина (Pc), полученного из дииминопроизводного изоиндолиндиона или *o*-фталонитрила в присутствии основания (:B). Предложен удобный способ синтеза PcFe и его производных нагреванием реагентов с помощью микроволнового излучения.²⁵ 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.²⁶ Замещенные фталоцианины железа получают практически теми же методами, что и PcFe . В литературе описаны комплексы $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$, содержащие различное число заместителей R, где R — галоген, алкильная, арильная, нитро-, алкокси-, арилокси-, алкилтио-, арилтио-, арилсульфоновая, полифторалкокси-, полифторсульфамидоокси-, карбокси-, сульфо- и другие группы.^{4, 6–8, 27–36}

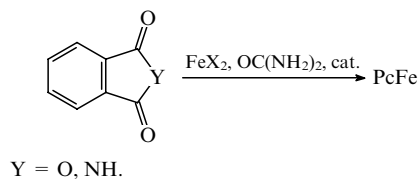
Окончательно комплексы очищают высокотемпературной вакуумной сублимацией или удалением лигандов (L) из бисаксиально-координированных комплексов общей формулы $\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeL}_2$ нагреванием в вакууме или в токе инертного газа.^{6–14}

Аналогично замещенным фталоцианинам железа могут быть получены полимерные соединения, содержащие фрагменты PcFe .^{37–40} Авторами работы⁴⁰ подробно исследовано образование полимерного PcFe при взаимодействии пирро-меллитовой кислоты, соли железа и мочевины в присутствии катализатора. В γ -резонансных спектрах полученного полимера присутствуют четыре дублета, принадлежащие полимерному и мономерному комплексам, а также продуктам

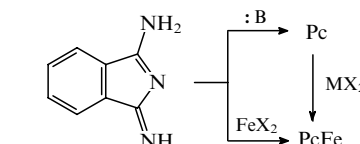
Схема 1



a) FeX_2 ; b) $\text{Fe}(\text{CO})_5$; c) FePy_4Cl_2 ; d) Fe.



Y = O, 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 $[\text{PcFe}^{\text{II}}]_n$.

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

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

$$\Delta E_{\text{Q}} = a\Sigma - b\Pi + c,$$

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 ₄	1.926, 1.927		41
[PcFe] [–]	+1/+2	N ₄	1.910		42
[PcFe] ^{2–}	+1/+2	N ₄	1.910		42
PcFe(DMSO) ₂	+2	N ₄ S ₂	1.931, 1.951	2.308	43
PcFe(4-MeC ₅ H ₄ N) ₂	+2	N ₆	1.932, 1.937	2.040	44
PcFe(MeIm) ₂	+2	N ₆	1.926, 1.955	1.946	45
PcFe(4-MeC ₅ H ₁₀ N) ₂	+2	N ₆	1.929, 1.930	2.119	46
PcFe(CO)(DMF)	+2	N ₄ OC	1.889	1.72 (CO), 2.07 (O)	47
1,2-NcFe(cyclo-C ₆ H ₁₁ NC) ₂	+2	N ₄ C ₂	1.936, 1.949	1.911	48
1,2-Nc ^t Fe(Bu ^t NC) ₂	+2	N ₄ C ₂	–	1.913	49
PNP[PcFe(CN) ₂]	+3	N ₄ C ₂	1.939, 1.957	1.976	50

Примечание. MeIm — *N*-метилимидазол, 1,2-NcFe — 1,2-нафтолоцианин железа, 1,2-Nc^tFe — тетраakis(7-*трет*-бутил)замещенный 1,2-NcFe, PNP — катион трифенилфосфиниммония.

температуры квадрупольное расщепление (см. табл. 2), типичное для комплексов железа(II) с промежуточным ($S = 1$) спиновым состоянием.^{27, 28, 41, 51}

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.⁵⁶ Близкие по форме и положению полосы в ЭСП зафиксированы для бензольных растворов Pc^RFe в инертной атмосфере (табл. 3, рис. 1).^{6, 7} Вид спектров Pc^RFe как в газовой фазе,⁶¹ так и в некоординирующих растворителях^{6, 7, 56} является нетипичным для комплексов Pc^RM (M — металл).^{61, 62} Например, в длинноволновой области (580–750 нм) в ЭСП тетраakis(4-*трет*-бутил)фталоцианина железа(II) (Pc^tFe) во всех случаях наблюдается

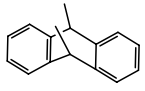
несколько перекрывающихся полос примерно одинаковой интенсивности, тогда как спектр его бисаксиально-координированного аддукта Pc^tFePy₂ в этой области имеет вид, обычный для комплексов Pc^RM (см. рис. 1). (Следует отметить, что аксиальная координация в комплексах Pc^RM других металлов сравнительно мало влияет на вид ЭСП.) Первоначально эту аномалию объясняли тем, что комплексы Pc^RFe в некоординирующих растворителях сильно агрегированы.²⁹ Однако более поздние исследования Pc^RFe с объемными заместителями в α -положении фталоцианинового макрокольца 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.⁷ В связи с этим и с учетом того, что для комплексов железа(II) плоскоквадрат-

Таблица 2. Параметры мессбауэровских спектров комплексов Pc^RFe.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	T, K	δ^a , мм·с ^{–1}	ΔE_Q , мм·с ^{–1}	Ссылки	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	T, K	δ^a , мм·с ^{–1}	ΔE_Q , мм·с ^{–1}	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 ^b	2.601	54					79	0.48	2.67	
				163	0.691 ^b	2.609						297	0.38	2.58	
				203	0.667 ^b	2.604		H		OCH ₂ O	H	4.6	0.47	2.88	27
				298	0.634 ^b	2.581						79	0.47	2.80	
H	CO ₂ C ₁₀ H ₂₁	H	H	4.3	0.29	2.78	28					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 ₂ C ₁₀ H ₂₁	CO ₂ C ₁₀ H ₂₁	H	4.2	0.23	2.48	28					297	0.33	2.49	
				79.3	0.20	2.50		H	Bu ^t	H	H	79	0.43	2.42	27
				298	0.17	2.48		H	OBu ⁱ	H	H	4.2	0.28	2.91	27
H	C(O)N(C ₁₀ H ₂₁)C(O)	H	H	4.3	0.30	1.96	28					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 ₂	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 ₂ H	CO ₂ 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 ₂ H	H	H	77	0.297	2.923	9
				291	0.25	1.69		H		(CH ₂) ₄	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

^a Относительно металлического железа; ^b относительно нитропруссиды натрия.

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

R^1	R^2	R^3	R^4	Положение полос в ЭСП, нм ($\epsilon \cdot 10^{-5}$)	Ссылки
$\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$					
H	Bu ^t	H	H	690 пл, 647, 550, 350	6
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	H	H	H	690 пл, 647(0.60), 550(0.18), 460 пл, 410 пл, 352(0.46)	7
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	H	Bu ^t	H	710 пл, 653, 550, 490 пл, 450 пл, 354	7
H	Bu ⁱ	Bu ⁱ	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. ^a)	58
					
4-Bu ^t C ₆ H ₄	4-Bu ^t C ₆ H ₄			648(1), 550(0.34), 386(1.24), 322(1.93)	59
				635(4.41), 595(4.30), 455(4.38), 345(4.85)	60

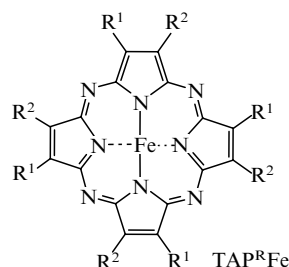
^a Параметры мессбауэровских спектров при 300 К относительно металлического железа: $\delta = 0.05 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.53 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁵⁸).

ное окружение является нетипичным, было предположено,⁷ 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 PcFe как ${}^3E_g [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z^2})^1]$.^{51, 63} Авторы работы⁵³ на основании данных магнитной восприимчивости PcFe постулировали другую конфигурацию иона железа — ${}^3A_{2g} [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^2]$. Последующие квантово-химические расчеты^{64, 65} и исследование мессбауэровских спектров широкого круга замещенных фталоцианинов железа^{27, 28} позволили надежно описать конфигурацию основного электронного состояния иона железа в них как ${}^3E_g [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z^2})^1]$. Исключение, по-видимому, составляет лишь тетраakis(4-фенилтио)фталоцианин железа, имеющий аномальные мессбауэровские параметры (см. табл. 2), в связи с чем конфигурацию основного электронного состояния иона железа в нем авторы работы²⁷ описали как ${}^3A_{2g} [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^2]$.

Взаимодействием PcFe с *трет*-бутилмеркаптитом калия в присутствии 2,2,2-криптана ($\text{K} \subset 222$) получен⁴² одно-электронно-восстановленный комплекс $[\text{K} \subset 222]^+ [\text{PcFe}]^-$. Реакция PcFe с 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.⁴²). В обоих случаях центральный атом железа координирован четырьмя атомами азота изоиндольных 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 тетразапорфина железа ($\text{TAP}^{\text{R}}\text{Fe}$).^{6, 57–60, 66}



К настоящему времени с помощью ЭСП, γ -резонансных спектров и данных магнитной восприимчивости надежно охарактеризованы лишь октафенильные,^{58, 60} октаэтильные,⁵⁷ дибензобарреленовые^{59, 66} и октакис(4-*трет*-бутилфенильные)⁶⁰ комплексы (см. табл. 3 и примечание к ней). На основании данных магнитной восприимчивости (3.8⁵⁸ и 3.82 μ_B ⁵⁷ для октафенил- и октаэтилпорфиразиновых комплексов железа соответственно) и γ -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-нафталопорфиринов железа (1,2-Nc^RFe) и особенно 2,3-нафталопорфиринов железа (2,3-Nc^RFe), 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.²⁷

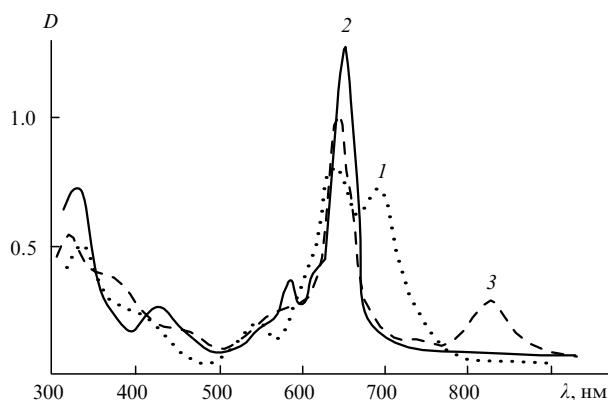
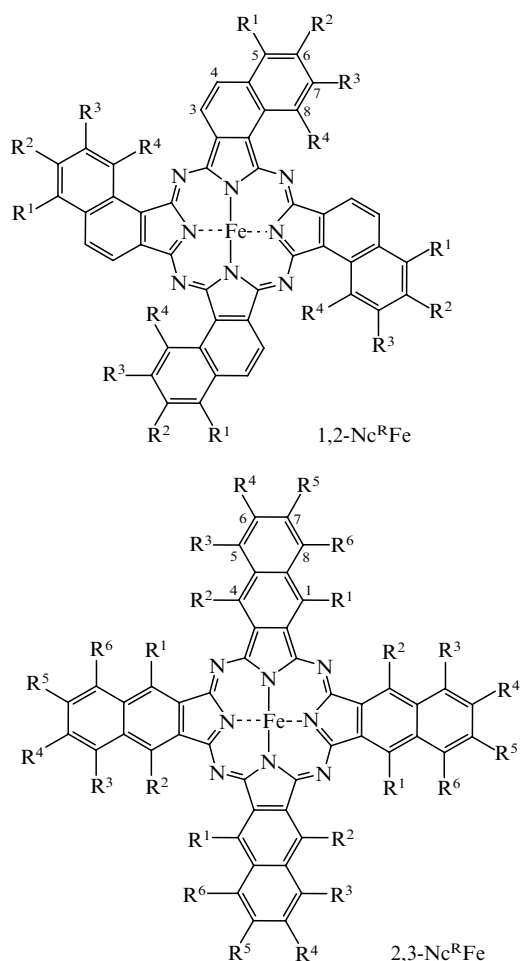


Рис. 1. Электронные спектры поглощения тетракис(4-*трет*-бутил)-фталоцианина железа(II) ($\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$) в сухом деаэрированном бензоле (1), $\text{Pc}^{\text{R}}\text{FePy}_2$ в бензоле с добавкой пиридина (2) и $\text{HPc}^{\text{R}}\text{FeCl}$ в бензоле (3) ($c \approx 10^{-3}$ моль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



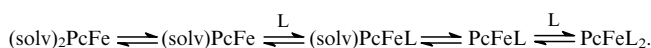
Синтезированы также конденсированные азааналоги PcFe — комплексы тетракис(2,3-хиноксалино- и -хинолино)-порфиразина и исследована их термическая стабильность.⁶⁷

III. Бисаксиально-координированные комплексы фталоцианина железа и его аналогов

1. Комплексы железа(II)

Координационно ненасыщенные соединения Pc^RFe легко образуют аксиально-координированные диамагнитные низкоспиновые ($S = 0$) комплексы общей формулы Pc^RFeL₂ с азот-,^{15, 17, 46, 68–73} фосфор-,⁷⁴ серо-,⁴⁷ углеродсодержащими^{75, 76} σ-донорными и (или) π-акцепторными лигандами (L). Кроме того, в случае различных аксиальных лигандов возможно образование смешанных комплексов^{76–78} общей формулы Pc^RFeL¹L².

Образование бисаксиально-координированных комплексов PcFeL₂, где L — азотистые основания, подробно исследовано кинетическими методами.^{77–84} В соответствии с развитыми в этих работах представлениями происходит ступенчатая последовательная координация двух молекул лиганда по схеме диссоциативного механизма



Среди комплексов типа Pc^RFeL₂ наиболее хорошо изучены соединения, в которых аксиальные лиганды — азотистые основания гетероароматического или алифатического рядов.^{46, 68, 69, 71, 72} Комплексы с лигандами, содержащими атомы азота пиридинового типа (одновременно являющиеся σ-донорами и π-акцепторами), более устойчивы по

сравнению с комплексами, содержащими алифатические амины (чистые σ-доноры).^{46, 71, 73} Авторами работы⁷⁸ исследована кинетика замещения аксиального лиганда в PcFeL₂, где L — метилимидазол, пиридин или пиперидин, на бензилизоцианид. Прямая реакция замещения одного аксиального лиганда наблюдается лишь в темноте. Освещение образовавшегося комплекса PcFeL(BnNC) в присутствии L вновь приводит к PcFeL₂.⁷⁸

В реакцию аксиальной координации вступают производные пиридина, содержащие заместители в β- и γ-положениях, тогда как заместители в α-положении ей препятствуют.⁶⁹ Фталоцианин железа хорошо реагирует также с первичными алифатическими аминами, включая даже такие стерически затрудненные, как *трет*-бутиламин.⁷¹ Набор диалкиламинов, способных к аксиальной координации с Pc^RFe, более узок. Разветвление углеродного скелета у α-углеродного атома (Pr¹NH, (cyclo-C₆H₁₁)₂NH) делает невозможным получение аксиально-координированных комплексов типа PcFeL₂.^{46, 71} 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 триалкиламинами: единственным выделенным и охарактеризованным спектроскопическими методами соединением является неустойчивый комплекс с хинуклидином.⁷²

В отличие от третичных аминов, тризамещенные фосфины и фосфиты легко образуют комплексы с PcFe.^{74, 85, 86} Хорошо изучены также соединения типа Pc^RFeL₂, где L — алифатические или ароматические изонитрилы,⁷⁵ монооксид углерода^{47, 76–78} или цианид-ион.^{68, 87, 88} Из комплексов, содержащих связь Fe—S, описаны лишь соединения с тетрагидротиофеном и ДМСО,^{43, 47} а данные об аналогичных комплексах, содержащих связь Fe—O, в литературе отсутствуют. Среди смешанно-лигандных комплексов типа Pc^RFeL¹L² исследованы соединения PcFe(CO)L, где L — азот-, серо- или кислородсодержащие лиганды;^{47, 76, 78, 87} Pc^RFe(CN)L, где L — азотсодержащий лиганд;⁵⁰ PcFeL¹L², где L¹ и L² — или два различных азотсодержащих лиганда,⁷⁷ или изонитрильный и азотсодержащий лиганды.⁷⁸

Структура нескольких комплексов типа PcFeL₂ — PcFe(4-MeC₅H₄N)₂, PcFe(MeIm)₂, PcFe(DMSO)₂, PcFe(4-MeC₅H₁₀N)₂, PcFe(CO)(DMF) — доказана методом PCA (см. табл. 1).^{43–47} Следует отметить, что в PcFe(4-MeC₅H₄N)₂ и PcFe(MeIm)₂ аксиальные лиганды располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, тогда как в PcFe(4-MeC₅H₁₀N)₂ они лежат практически в одной плоскости. Это указывает на существенный вклад обратного π-связывания в комплексах PcFe(4-MeC₅H₄N)₂ и PcFe(MeIm)₂. По той же причине в комплексе PcFe(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 π-акцепторами, как изонитрильные лиганды (см. табл. 1).^{48, 49}

Для PcFeL₂ электронные спектры поглощения изучены практически для всех известных типов аксиальных лигандов.^{46, 62, 68–74, 77–84, 87} 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. σ-Донорные и π-акцепторные свойства аксиально-координированных лигандов в этих комплексах наиболее существенно влияют на положение ППЗ (табл. 4).^{68, 69, 71, 87} Указанное влияние было исследовано авторами многих работ (см., например,^{46, 68, 69, 71}). Гутерман с соавт.⁶⁴ 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,⁶⁸

Таблица 4. Электронные спектры поглощения комплексов $PcFeL_2$.

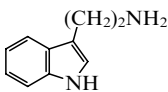

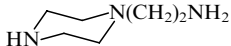


L	Растворитель	Положение полос в ЭСП, нм (lg ε)	Относительная интенсивность	Ссылки
NH ₃	PhH – L	664, 637, 604, 425, 335	2.08 : 0.72 : 0.61 : 0.3 : 1	71
MeNH ₂	PhH – L	664, 637, 603, 427.5, 335	2.05 : 0.56 : 0.47 : 0.31 : 1	71
Pr ⁿ NH ₂	PhH – L	664, 637, 605, 427.5, 334	1.47 : 0.81 : 0.57 : 0.28 : 1	71
Pr ⁱ NH ₂	PhH – L	663, 636, 604, 424.5, 334	1.64 : 0.7 : 0.64 : 0.28 : 1	71
Bu ⁿ NH ₂	PhH – L	664, 637, 605, 427, 334	1.58 : 0.71 : 0.6 : 0.35 : 1	71
Bu ^s NH ₂	PhH – L	663, 636, 604, 425, 334	2.06 : 0.8 : 0.69 : 0.32 : 1	71
Bu ⁱ NH ₂	PhH – L	663, 635, 606, 427, 332	1.37 : 0.61 : 0.52 : 0.25 : 1	71
Bu ^t NH ₂	PhH – L	661, 634, 600, 421.5, 331	2.23 : 0.68 : 0.57 : 0.32 : 1	71
n-C ₅ H ₁₁ NH ₂	PhH – L	665, 636, 606, 428, 331	1.45 : 0.55 : 0.47 : 0.24 : 1	71
n-C ₆ H ₁₃ NH ₂	PhH – L	663, 636, 604, 427.5, 333	1.75 : 0.72 : 0.51 : 0.21 : 1	71
(EtO) ₃ Si(CH ₂) ₃ NH ₂	PhH – L	664, 637, 605, 428, 334	1.65 : 0.64 : 0.55 : 0.29 : 1	71
CF ₃ CH ₂ NH ₂	PhH – L	655, 628, 595, 416, 330	1.82 : 0.6 : 0.52 : 0.29 : 1	71
cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂	PhH – L	663, 636, 603, 425, 332	1.61 : 0.56 : 0.49 : 0.33 : 1	71
BnCH(NH ₂)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 ₂) ₂ NH ₂	PhH – L	664, 635, 603, 426.5, 333	—	71
BnNH ₂	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 ₆ H ₁₀)(NH ₂) ₂	PhH – L	666, 639, 605, 432, 335	2.39 : 0.74 : 0.63 : 0.36 : 1	71
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	CH ₂ Cl ₂	667, 640, 606, 435, 330	—	89
NH ₂ (CH ₂) ₃ NH ₂	PhH – L	665, 639, 607, 433, 334	1.72 : 0.75 : 0.69 : 0.32 : 1	71
NH ₂ (CH ₂) ₄ NH ₂	PhH – L	666, 640, 608, 433, 334	1.84 : 0.81 : 0.71 : 0.35 : 1	71
NH ₂ (CH ₂) ₅ NH ₂	PhH – L	665, 636, 604, 429, 337	2.51 : 0.78 : 0.66 : 0.37 : 1	71
NH ₂ (CH ₂) ₇ NH ₂	PhH – L	664, 636, 603, 428, 334	3.41 : 1 : 0.87 : 0.43 : 1	71
HO(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ NH ₂	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 ₂ Cl ₂	659, 598, 425, 340	—	87
4-MeC ₅ H ₁₀ 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 ₂ NH	PhH – L	662, 637, 602, 426, 333	1.61 : 0.53 : 0.45 : 0.32 : 1	71
Pr ₂ 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 ₂ Cl ₂	651, 591, 412, 328	—	68
3-MeC ₅ H ₄ N	CHCl ₃	655, 630, 595, 415	—	69
4-MeC ₅ H ₄ N	CHCl ₃	656, 630, 595, 412.5	—	69
	CHCl ₃	656, 594, 410, 328	—	90
	CH ₂ Cl ₂	652, 592, 413, 331	—	87
3,4-Me ₂ C ₅ H ₃ N	CHCl ₃	656, 630, 595, 412.5	—	69
3,5-Me ₂ C ₅ H ₃ N	CHCl ₃	656, 630, 595, 415	—	69
3-OHC ₅ H ₄ N	DMSO	656, 630, 595, 412	—	69
4-OHC ₅ H ₄ N	DMSO	662, 635, 602, 432	—	69
3-ClC ₅ H ₄ N	CHCl ₃	653, 627, 592, 446, 407	—	69
4-ClC ₅ H ₄ N	DMSO	680, 642, 613, 555	—	69
3,5-Cl ₂ C ₅ H ₃ N	CHCl ₃	650, 625, 591, 465, 397	—	69
3-CHOC ₅ H ₄ N	DMSO	655, 630, 595, 410	—	69
4-CHOC ₅ H ₄ N	DMSO	654, 630, 595, 520 пл, 410	—	69
3-CNC ₅ H ₄ N	CHCl ₃	651, 625, 591, 482, 402	—	69
4-CNC ₅ H ₄ N	CHCl ₃	652.5, 625, 591, 527 пл, 405	—	69
Im	CHCl ₃	663, 640, 602, 430	—	69
	CH ₂ Cl ₂	657, 596, 423, 339	—	87
MeIm	CH ₂ Cl ₂	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 ε)	Относительная интенсивность	Ссылки
	PhH – L	654, 595, 412, 327	1.71 : 0.45 : 0.23 : 1	76
CN [–]	CH ₂ Cl ₂	664, 602, 426, 394, 310	—	87
CN [–] /N ₂ H ₄	CH ₂ Cl ₂ – N ₂ H ₄	663, 635, 600, 425, 357, 310	—	50
NH ₃ /CO	CH ₂ Cl ₂	659, 596, 363, 317, 288	—	87
N ₂ H ₄	CH ₂ Cl ₂ – N ₂ H ₄	660, 633, 597, 417, 327	—	50
Bu ^t NC	CHCl ₃	658, 598, 387 пл, 326	—	91
cyclo-C ₆ H ₁₁ NC	CHCl ₃	658, 598, 386 пл, 325	—	91
PhNC	CHCl ₃	658, 598, 325	—	91
Me ₂ C ₆ H ₃ NC	CHCl ₃	658, 598, 393 пл, 325	—	91
<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ NC	CHCl ₃	663, 601, 388 пл, 319	—	91
<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ NC	CHCl ₃	662, 598, 391, 324	—	91
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ NC	CHCl ₃	663, 599, 392, 324	—	91
Pr ⁱ C ₆ H ₄ NC	CHCl ₃	662, 598, 391, 325	—	91

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

исследуя серию комплексов 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 пиридиновых⁶⁹ и алкиламиновых⁷¹ лигандов. Авторы работы⁶⁹, следуя за Гутерманом, также предположили, что эта полоса — ППЗ $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$. Однако Стилман с соавт.,⁸⁷ изучив ЭСП и спектры магнитного кругового дихроизма (МКД) ряда комплексов 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 π^* -орбиталь фталоцианинового лиганда симметрии b_{1u} . Аксиальная координация чистых σ -донорных лигандов, например алкиламинов, происходит главным образом за счет взаимодействия d_{z^2} -орбитали центрального атома и n -орбитали лиганда. Увеличение σ -донорности аксиального лиганда приводит к возрастанию заселенности d_{z^2} -орбитали атома железа и, следовательно, к ее дестабилизации, а также к дестабилизации d_{π} -орбиталей, что, в свою очередь, приводит к батохромному сдвигу ППЗ.^{71, 87} Усиление π -акцепторного характера аксиальных лигандов приводит к прямой стабилизации d_{π} -орбиталей центрального атома и, как следствие, к увеличению энергии ППЗ. Так, эта полоса наблюдается в области 450 нм для цианидных (σ - и π -доноры),^{87, 88} 430 нм — для алкиламино-вых (чистые σ -доноры),^{46, 68, 71} 415 нм — для пиридиновых (σ -доноры, π -акцепторы)^{68, 69, 87, 90} и 400 нм — для изонитрильных (слабые σ -доноры, сильные π -акцепторы)^{75, 76, 78} комплексов типа PcFeL_2 (см. табл. 4). Для получения удовлетворительной корреляции между положением ППЗ и основностью аксиальных лигандов необходимо учитывать также их стерические свойства.⁷¹ Авторами работ^{46, 92} предложен новый подход для оценки положения ППЗ в комплексах PcFeL^1L^2 с лигандами всех типов, исходя из их электронного строения и стерических свойств, с использованием теории возмущений второго порядка. В случае комплексов PcFeL_2 с аксиальными лигандами пиридинового типа, содержащими акцепторные заместители, в ЭСП наблюдается дополнительная полоса в области 500 нм, которую авторы работы⁶⁹ отнесли к ППЗ $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$. Следует отметить, что положение ППЗ в комплексах Pc^RFeL_2 имеет разную чувствительность к природе растворителя для аксиальных лигандов различных типов. Так, если аксиальные лиганды способны к образованию дативной π -связи (лиганды пиридинового типа, изонитрилы и т.д.), то ее

положение слабо зависит от природы растворителя. Например, ППЗ для комплекса PcFePy_2 наблюдается при 415, 413.5 и 412 нм соответственно в ДМСО, пиридине и хлористом метиле.^{68, 69, 79, 87} В случае алкиламинов и особенно полиаминов, способных к образованию внутримолекулярной водородной связи, положение этой полосы может изменяться в зависимости от природы растворителя в широких пределах.^{68, 69, 71, 87} Например, для комплекса $\text{PcFe}(\text{NH}_3)_2$ она наблюдается при 440 нм в ДМСО⁶⁸ и при 426 нм в дихлорметане.⁸⁷ Возможно, такое поведение отражает уменьшение энергии связи при переходе к комплексам Pc^RFeL_2 с чистыми σ -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 PcFePy_2 интенсивность ППЗ падает по мере образования комплекса $\text{PcFe}(\text{CO})\text{Py}$.⁷⁸ Подобным же образом, при взаимодействии комплекса PcFePy_2 с изонитридами 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 PcFeL^1L^2 изучены для поликристаллических образцов или замороженных растворов (табл. 5).^{9, 46, 47, 69, 71, 76, 86, 93–98} Спектры свежеприготовленных образцов PcFeL^1L^2 представляют собой дублет, и их параметры характерны для низкоспиновых ($S = 0$) комплексов железа(II).^{99, 100} В зависимости от природы лиганда значения δ изменяются относительно слабо, тогда как величина ΔE_Q варьируется в более широких пределах (см. табл. 5). Изомерный сдвиг отражает s -электронную плотность на ядре железа,⁹⁹ поэтому увеличение заселенности $4s$ -орбитали атома железа приводит к уменьшению δ . Для обсуждаемых комплексов увеличение заселенности $4s$ -орбитали центрального атома является непосредственным следствием увеличения σ -донорного характера аксиального лиганда и того, что $3d_{z^2}$ - и $4s$ -орбитали центрального атома железа имеют одинаковую симметрию и могут смешиваться.⁹⁹ Более чувствительным к строению аксиального лиганда является ΔE_Q (см. табл. 5), характеризующее градиент электрического поля (ГЭП) вокруг ядра железа⁹⁹

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

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

Для комплексов PcFeL_2 $V_{xx} \approx V_{yy}$, а значит, и $\eta \approx 0$.^{76, 95, 101} Знак ГЭП — положительный.^{95, 101} Для низкоспиновых комплексов железа(II) q можно представить как

Таблица 5. Параметры мессбауэровских спектров комплексов PcFeL^1L^2 .

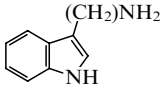
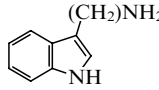
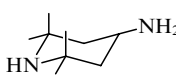
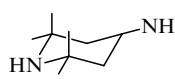
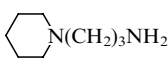













L^1	L^2	T, K	$\delta^a, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	$\Delta E_Q, \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
Pr^nNH_2	Pr^nNH_2	300	0.50	1.97	97
Pr^iNH_2	Pr^iNH_2	298	0.51	2.02	71
Bu^nNH_2	Bu^nNH_2	77	0.34 ^b	1.94	93
Bu^sNH_2	Bu^sNH_2	298	0.52	1.97	71
Bu^tNH_2	Bu^tNH_2	298	0.61	2.38	71
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	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_2NH	Et_2NH	300	0.51	2.22	97
Pip	Pip	298	0.52	2.20	71
		77	0.364 ^b	2.19	69
		77	0.33 ^b	2.21	93
		295	0.28 ^b	2.34	95
		115	0.36 ^b	2.25	
		4.2	0.34 ^b	2.24	
4-MeC ₅ H ₁₀ N MeIm	4-MeC ₅ H ₁₀ N MeIm	300	0.52	2.22	98
		298	0.53	2.27	71
		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
Im	Im	77	0.55	1.68	
		77	0.313 ^b	1.74	69
		77	0.29 ^b	1.75	93
		295	0.54	1.79	96
		195	0.59	1.76	
		77	0.63	1.71	
Py	Py	77	0.322 ^b	1.94	69
		293	0.26 ^b	2.02	93
		77	0.33 ^b	1.97	
		300	0.53	2.01	98
		295	0.53	2.05	96
		195	0.58	2.00	
3-MeC ₅ H ₄ N	3-MeC ₅ H ₄ N	77	0.62	1.89	
		77	0.321 ^b	1.87	69
		295	0.55	1.95	96
		195	0.60	1.88	
4-MeC ₅ H ₄ N	4-MeC ₅ H ₄ N	77	0.61	1.81	
		77	0.347 ^b	1.97	69
		295	0.55	1.96	96
		195	0.58	1.89	
3,4-Me ₂ C ₅ H ₃ N	3,4-Me ₂ C ₅ H ₃ N	77	0.342 ^b	1.98	69
3,5-Me ₂ C ₅ H ₃ N	3,5-Me ₂ C ₅ H ₃ N	77	0.338 ^b	1.95	69
3-OHC ₅ H ₄ N	3-OHC ₅ H ₄ N	77	0.355 ^b	1.90	69
4-OHC ₅ H ₄ N	4-OHC ₅ H ₄ N	77	0.265 ^b	1.80	69
3-ClC ₅ H ₄ N	3-ClC ₅ H ₄ N	77	0.343 ^b	1.91	69
4-ClC ₅ H ₄ N	4-ClC ₅ H ₄ N	77	0.389 ^b	2.45	69
3,5-Cl ₂ C ₅ H ₃ N	3,5-Cl ₂ C ₅ H ₃ N	77	0.360 ^b	2.05	69

Таблица 5 (окончание).

L ₁	L ₂	T, K	δ ^a , мм·с ⁻¹	ΔE _Q , мм·с ⁻¹	Ссылки
3-CHOC ₅ H ₄ N	3-CHOC ₅ H ₄ N	77	0.345 ^b	1.97	69
4-CHOC ₅ H ₄ N	4-CHOC ₅ H ₄ N	77	0.325 ^b	1.84	69
3-CNC ₅ H ₄ N	3-CNC ₅ H ₄ N	77	0.355 ^b	2.17	69
4-CNC ₅ H ₄ N	4-CNC ₅ H ₄ N	77	0.340 ^b	1.90	69
Pyz	Pyz	298	0.5	2.006	9
MeC ₄ H ₃ N ₂	MeC ₄ H ₃ N ₂	298	0.498	1.895	9
2,3-Me ₂ C ₄ H ₂ N ₂	2,3-Me ₂ C ₄ H ₂ N ₂	298	0.498	1.968	9
ClC ₄ H ₃ N ₂	ClC ₄ H ₃ N ₂	298	0.513	2.149	9
EtC ₄ H ₃ N ₂	EtC ₄ H ₃ N ₂	298	0.504	2.016	9
		298	0.15 ^b	1.79	9
		298	0.53	2.20	47
DMSO	DMSO	298	0.50	2.08	47
PEt ₃	PEt ₃	291	0.16 ^b	1.54	86
		78.6	0.25 ^b	1.47	
PBu ₃	PBu ₃	291	0.15 ^b	1.57	86
		78.8	0.24 ^b	1.47	
		4.3	0.23 ^b	1.45	
P(OEt) ₃	P(OEt) ₃	291	0.13 ^b	1.07	86
		78.8	0.17 ^b	0.99	
		4.3	0.18 ^b	0.95	
P(OBu) ₃	P(OBu) ₃	298	0.42	1.05	86
		77	0.48	0.96	
CO	THF	298	0.36	1.82	76
CO	H ₂ O	298	0.37	1.75	76
CO	OPPh ₃	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 ₂ 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 ⁿ NH ₂	298	0.36	1.11	76
CO	NH ₃	298	0.38	1.02	76
CO	CO	298	0.36	0.82	76
CN	CN	77	0.19 ^b	0.56	93
Bu ^t NC	Bu ^t NC	298	0.16 ^b	0.79	9
cyclo-C ₆ H ₁₁ NC	cyclo-C ₆ H ₁₁ NC	298	0.13 ^b	0.69	9
PhNC	PhNC	298	0.11 ^b	0.67	9
Me ₂ C ₆ H ₃ NC	Me ₂ C ₆ H ₃ NC	298	0.12 ^b	0.70	9
Cl ₄ C ₆ HNC	Cl ₄ C ₆ HNC	298	0.09 ^b	0.67	9
Me ₂ C ₆ H ₂ (NC) _{2-1,4}	Me ₂ C ₆ H ₂ (NC) _{2-1,4}	298	0.11 ^b	0.65	9
C ₆ Me ₄ (NC) _{2-1,4}	C ₆ Me ₄ (NC) _{2-1,4}	298	0.12 ^b	0.66	9

Примечание. Pyz — , HMPT — гескамилфосфотриамид; ^a относительно нитропрусида натрия; ^b относительно металлического железа.

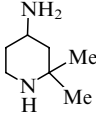
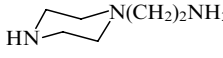

сумму: $q = q_{\text{lat}} + q_{\text{val}} + q_{\text{mo}}$.^{99, 102, 103} Первый член — q_{lat} — является решеточным вкладом в ГЭП, он убывает пропорционально кубу расстояния и пренебрежимо мал для объемных комплексов. Третий член — q_{mo} — связан с неодинаковым заполнением электронами разных МО, 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_{val} отражает симметрию заполнения атомных орбиталей железа и его σ- и π-взаимодействия с лигандами. Его можно записать как^{99, 103}

$$q_{\text{val}} = 4/7(1 - R) \langle r^{-3} \rangle_{3d} [n_{x^2-y^2} + n_{xy} - n_{z^2} - 1/2(n_{xz} + n_{yz})],$$

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

Если строение координационного полиэдра атома железа близко к октаэдрическому, член q_{val} для низкоспиновой конфигурации t_{2g} равен нулю.^{99, 103} При аксиальном искажении он вносит основной вклад в ГЭП комплексов типа

Таблица 6. Параметры спектров ЯМР ^1H аксиально координированных лигандов в комплексах типа PcFeL_2 .

L	Растворитель	Положение сигналов протонов координированного лиганда			Ссылки
		NH_n	$\alpha\text{-CH}_n$	$\beta\text{-CH}_n$	
MeNH_2	CD_2Cl_2	-7.28	-2.73		108
	CDCl_3	-7.28	-2.73		106
	C_6D_6	-8.75	-3.70		107
Pr^iNH_2	CD_2Cl_2	-7.46	-3.09	-1.94	108
	CDCl_3	-7.67	-3.15	-1.94	73
Bu^sNH_2	CD_2Cl_2	-7.36	-3.49	-2.06	108
	CDCl_3	-7.78	-3.49	-2.06	73
Bu^nNH_2	CD_2Cl_2	-7.28	-2.98	-1.41	108
	CDCl_3	-7.44	-3.01	-1.41	73
Bu^iNH_2	CD_2Cl_2	-7.29	-3.21	-1.31	108
	CDCl_3	-7.45	-3.26	-1.16	73
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-7.17	-3.01	-1.42	108
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-7.17	-3.00	-1.41	108
	CDCl_3	-7.42	-3.00	-1.42	106
$\text{Bu}^n\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-7.38	-3.01	-1.49	108
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-7.18	-2.98	-1.26	108
	CD_2Cl_2	-7.48	-3.23	-2.23	108
Pip	CD_2Cl_2	-7.89	-3.12	-1.46	108
Et_2NH	CD_2Cl_2	-7.97	-3.12	-1.80	108
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-6.43	-2.86	-1.24	108
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-6.46	-3.01	-1.31	108
	CDCl_3	-6.58	-3.05	-1.4	105
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-7.06	-3.00	-1.39	108
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-7.15	-3.09	-1.43	108
	CD_2Cl_2	-6.65	-2.86	-0.70	108
	CDCl_3	-6.81	-2.80	-0.3	108
	C_6D_6	-7.10	-3.22	-1.18	108
	CDCl_3	-6.18	-2.9	-0.98	108
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-6.85	-2.95	-2.14	108
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	CD_2Cl_2	-6.06	-2.74	-1.18	108
$4\text{-MeC}_3\text{H}_4\text{N}$	CDCl_3		1.95	4.78	90
Pyz	CDCl_3		1.92	6.01	90

Pc^RFeL_2 . Действительно, в близких к октаэдрическим комплексах с изонитрильными лигандами квадрупольное расщепление невелико,^{9,90} тогда как в комплексах с азот-центрированными аксиальными лигандами оно достигает значительных величин (см. табл. 5).^{46, 68, 69, 71, 93, 95–97} Рост ΔE_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 усилением как σ -донорных, так и π -акцепторных свойств аксиальных лигандов. Тем не менее для лигандов с ярко выраженными π -акцепторными свойствами (CO, изонитрилы) наблюдаемые значения ΔE_Q в некоторых случаях выше ожидаемых (см. табл. 5).^{47, 76} Хотя для объяснения такого аномального поведения и были привлечены гипотезы о *цис*- и *транс*-влиянии аксиальных лигандов на фталоцианиновое макрокольцо,⁷⁶ вопрос о механизме, вызывающем уменьшение квадрупольного расщепления, по-прежнему остается открытым.

Для трактовки полученных результатов пытались применять также эмпирические или полуэмпирические подходы. Так, в работе¹⁰⁴ предложен простой эмпирический путь

оценки ΔE_Q для комплексов PcFeL_2 с использованием величин абсолютных парциальных квадрупольных расщеплений. Авторами работ^{46, 92} получена удовлетворительная корреляция между значениями ΔE_Q и основностью, а авторами статьи⁷¹ — между значениями ΔE_Q и стерическими свойствами алкиламинов. Также для оценки ΔE_Q для всех типов аксиальных лигандов предложен^{46, 92} подход, основанный на использовании теории возмущений.

В спектрах ЯМР ^1H комплексов Pc^RFeL_2 наглядно проявляется влияние кольцевых токов протяженной π -системы на величины химических сдвигов — во всех случаях сигналы координированных лигандов смещены в более сильные поля по сравнению с сигналами исходных аминов (табл. 6).^{72, 90, 105–109} Высокая селективность аксиальной координации, большие индуцированные сдвиги сигналов протонов, возможность прогнозирования их положения по результатам квантово-химических расчетов позволяют успешно решать ряд аналитических задач.^{105–108}

Исследование термостабильности некоторых комплексов Pc^RFeRu_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 ($\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeL}$)_n и нафталоцианинов железа ($\text{Nc}^{\text{R}}\text{FeL}$)_n.^{9, 13, 110–114}

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	L	σ , См·см ⁻¹	T, К	δ^{a} , мм·с ⁻¹	ΔE_{Q} , мм·с ⁻¹	Другие характеристики ^b
<i>Фталоцианины</i>									
H	H	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$2 \cdot 10^{-5}$	293	0.12	0.68	ν_{NC} 2100
n-C ₇ H ₁₅	H	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$2 \cdot 10^{-10}$	82	0.18	0.57	λ_{max} 671, 607, 394, 321; ν_{NC} 2095
H	n-C ₅ H ₁₁	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$2 \cdot 10^{-6}$	82	0.18	0.48	λ_{max} 679, 610, 466, 395, 342, 303; ν_{NC} 2098
H	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$4 \cdot 10^{-9}$	82	0.18	0.45	λ_{max} 680, 612 пл, 459, 331, 302; ν_{NC} 2100
H	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ Me ₄ (NC) ₂ -1,4	$< 10^{-12}$				
H	n-C ₆ H ₁₃ O	H	H	C ₆ Me ₄ (NC) ₂ -1,4	$< 10^{-12}$				
H	H	H	H	C ₆ Me ₄ (NC) ₂ -1,4	$1 \cdot 10^{-7}$				
H	H	H	H	Pyz	$2 \cdot 10^{-5}$	298	0.5 ^c	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 ₂ 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 ^t	H	H	Pyz	$5 \cdot 10^{-11}$				
H	Bu ^t	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 ₄) _{0.45n}
H	H	H	H	Pyz	$3 \cdot 10^{-2}$				(PF ₆) _{0.5n}
H	H	H	H	Pyz	$1 \cdot 10^{-5}$				(HSO ₄) _{0.4n}
H	H	H	H	Pyz	$1 \cdot 10^{-6}$				(SCN) _{0.3n}
H	H	H	H	Pyz	$3 \cdot 10^{-3}$				(ClO ₄) _{0.3n}
H	H	H	H	Pyz	$2 \cdot 10^{-1}$				I _{2.5n}
H	H	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$7 \cdot 10^{-3}$				I _{1.4n}
H	H	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$3 \cdot 10^{-2}$				I _{3.0n}
H	H	H	H	C ₆ Me ₄ (NC) ₂ -1,4	$1 \cdot 10^{-3}$				I _{1.5n}
H	H	H	H	C ₆ Me ₄ (NC) ₂ -1,4	$2 \cdot 10^{-2}$				I _{3.0n}
H	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ Me ₄ (NC) ₂ -1,4	$9 \cdot 10^{-7}$				I _{1.8n}
H	n-C ₆ H ₁₃ O	H	H	C ₆ Me ₄ (NC) ₂ -1,4	$2 \cdot 10^{-10}$				I _{2.5n}
<i>1,2-Нафталоцианин</i>									
H	H	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$6 \cdot 10^{-10}$				λ_{max} 712, 387; ν_{NC} 2090
<i>2,3-Нафталоцианины (R⁵ = R⁶ = H)</i>									
H	H	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$2 \cdot 10^{-3}$	293	0.13	0.58	ν_{NC} 2124
n-C ₆ H ₁₃ O	H	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$4 \cdot 10^{-6}$	82	0.17	0.51	λ_{max} 771, 690 пл, 346; ν_{NC} 2102
H	n-C ₆ H ₁₃ O	H	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$1 \cdot 10^{-5}$	82	0.18	0.47	λ_{max} 778, 692 пл, 365; ν_{NC} 2093
H	n-C ₆ H ₁₃ O	n-C ₆ H ₁₃ O	H	C ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4	$2 \cdot 10^{-6}$				λ_{max} 765, 686, 359; ν_{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, Me₂Tz — диметилтетразин, dabco — 1,4-диазабисцикло[1.2.2]октан, bipy — 2,2'-бипиридил; ^a относительно металлического железа; ^b ν_{NC} в см⁻¹, λ_{max} (ЭСП) в нм; ^c относительно нитропруссиды натрия.

понижают термостабильность комплексов по сравнению с незамещенным аналогом.⁷⁰

Среди аксиально-координированных комплексов PcFe(II) особую группу составляют полимерные соединения общей формулы $(\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeL})_n$ (см.^{9, 13, 109–113}). Большой интерес к этим соединениям вызван обнаружением у них полупроводниковых свойств.^{114–119} Так как по данной тематике существует несколько исчерпывающих обзоров,^{9, 13, 110, 112} мы ограничимся описанием основных представителей этой группы.

Полимерные комплексы $(\text{Pc}^{\text{R}}\text{FeL})_n$ синтезируют взаимодействием $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ с различными бидентатными лигандами, такими как пиразин, тетразин, 4,4'-бипиридил, 1,4-диизоцианобензол, 4-фенилендиамин, 9,10-антрацендиизоцианид, которые служат сшивающими 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.^{9, 13, 110, 112}

Среди описанных в литературе аксиально координированных комплексов $\text{TAP}^{\text{R}}\text{FeL}_2$ систематические исследования методами электронной и мессбауэровской спектро-

Таблица 8. Характеристики комплексов типа TAP^RFeL_2 ($R^1 = R^2 = \text{Et, Ph}$).

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

^a В CH₂Cl₂; ^b в ацетоне; ^c в ацетонитриле; ^d в PhH–Py; ^e в PhH.

скопии проводили лишь для комплексов октафенилпорфирина железа, где L — лиганд пиридинового типа, алкиламин или цианид-ион (табл. 8).^{58, 120–122} Все комплексы этого типа относятся к низкоспиновым соединениям железа(II). Для некоторых октафенилзамещенных комплексов были получены значения δ и ΔE_Q (относительно нитропрусида натрия):

Комплекс	δ , мм·с ⁻¹	ΔE_Q , мм·с ⁻¹	Ссылки
$\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{FePy}_2$	0.47	2.26	58
$\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{Fe}(4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N})_2$	0.45	2.30	58
$\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{FeIm}_2$	0.18	2.12	58
	0.50	2.10	120, 121

По общему виду ЭСП октафенилзамещенных комплексов $\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{FeL}_2$ с лигандами пиридинового типа аналогичны ЭСП комплексов PcFeL_2 (рис. 2).^{6, 57, 58} Авторы работы⁵⁸

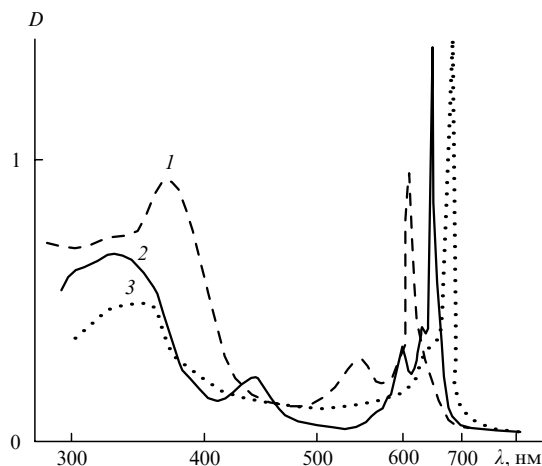
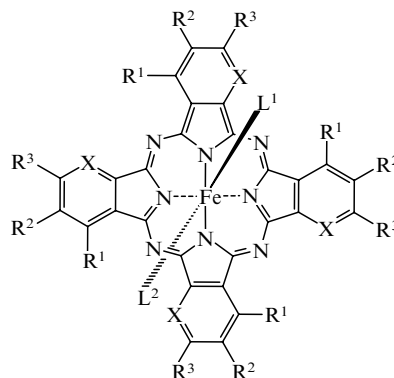


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов $\text{TAP}^{\text{Ph}}\text{FePy}_2$ (1), PcFePy_2 (2) и $2,3\text{-NcFePy}_2$ (3) в бензоле.

пришли к выводу, что полоса, наблюдаемая в области 550 нм, — $\text{ППЗ Fe} \rightarrow \text{TAP} (e_g(d_\pi) \rightarrow e_g(\pi^*))$, однако такое отнесение недавно было подвергнуто серьезной критике и предложено^{120, 121} другое — $\text{ППЗ Fe} \rightarrow \text{TAP} (e_g(d_\pi) \rightarrow b_{1g}(\pi^*))$. В электронных спектрах поглощения комплексов TAP^RFeL_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.^{120–122}

Среди комплексов нафталоцианинов железа наиболее изучены соединения



с изонитрильными аксиальными лигандами (табл. 9).^{48, 94, 123–126}

Для производных $1,2\text{-Nc}^R\text{FeL}_2$ возможно наличие четырех структурных изомеров. Авторы работ^{48, 49} смогли выделить индивидуальный изомер симметрии C_{4h} с третбутилизонитрильными и циклогексизонитрильными аксиальными лигандами и подтвердить его структуру. Из-за сильных π -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 ¹	R ²	R ³	X	L	Положение полос в ЭСП, нм	ν_{NC} , см ⁻¹	Ссылки
<i>1,2-Нафталоцианины</i>							
CH=CHCH=CH	H	CH	Bu ¹ NC		653, 594, 353	2140	48
			cyclo-C ₆ H ₁₁ NC		654, 594, 354	2155	
			Bu ⁿ NC		654, 595, 354	2153	
CH=CBu ¹ CH=CH	H	CH	Py		666, 604, 353		49
			Bu ¹ NC		662, 602, 354		
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 ₆ H ₄ (NC) ₂ -1,4			2145	94
<i>Тетракис(2,3-пиридино)порфиразины</i>							
H	H	H	N	Bu ¹ NC	627, 573, 339	2157	91
				cyclo-C ₆ H ₁₁ NC	628, 574 пл, 398 пл, 339	2171	
				PhNC	633, 577 пл, 332	2141	
				Me ₂ C ₆ H ₃ NC	632, 577 пл, 393 пл, 331	2140	
				<i>o</i> -MeC ₆ H ₄ NC	634, 579 пл, 393 пл, 331	2136	
				<i>m</i> -MeC ₆ H ₄ NC	634, 580 пл, 330	2134	
				<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ NC	633, 579 пл, 391 пл, 332	2144	
				<i>p</i> -Pr ⁱ C ₆ H ₄ NC	634, 579 пл, 394 пл, 332	2144	

Pc^RFeL₂ (см. табл. 4–7). В комплексах 2,3-Nc^RFeL₂ линейное аннелирование дополнительных бензольных колец (в противоположность угловому, приводящему к 1,2-NcFe) вызывает резкое изменение свойств этих соединений, что выражается, например, в сильном bathochromном сдвиге Q-полосы в ЭСП и усилении полупроводниковых свойств (см. табл. 7, 9, рис. 2).^{9, 13, 110, 112} При этом увеличение π-системы макроцикла приводит к уменьшению стабильности комплексов, содержащих фрагмент 2,3-Nc^RFe.^{123–126}

Комплексы тетракис(2,3-фенантро)порфиразина железа получены¹²⁷ 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).⁹¹

2. Комплексы 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 Na₂[PcFe^{II}(CN)₂] в дихлорметане бромом приводит к гексакоординированному комплексу Na[PcFe^{III}(CN)₂].⁵⁵ В электронных спектрах поглощения этот процесс характеризуется четкими изобестическими точками (рис. 3). Комплекс Na[PcFe^{III}(CN)₂] может быть получен также окислением Na₂[PcFe^{II}(CN)₂] гидропероксидом кумола¹²⁸ либо при взаимодействии Na[PcFe^{III}(OH)₂] с цианидами.⁵⁰ Комплекс [PcFe^{III}(CN)₂]⁻ подробно охарактеризован ЭСП, мессбауэровскими, ИК- и КР-спектрами, спектрами ЭПР и МКД, данными магнитной восприимчивости, методом РСА (табл. 10).^{50, 55, 129} 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 «дырки» на *d_π*-орбитали центрального атома приводит к возникновению в ЭСП серии ППЗ L(Pc)–Fe. Наибо-

лее подробные отнесения полос в ЭСП комплекса Na[PcFe^{III}(CN)₂] приведены в работе⁵⁵. На основании анализа спектров МКД и ЭСП были идентифицированы⁵⁵ две ППЗ Fe → L(Pc) и четыре ППЗ Fe → Pc. По данным РСА⁵⁰ (см. табл. 1), длина связи Fe–C_{ax} в PNP[PcFe^{III}(CN)₂] больше длины связи Fe–N(Pc). Этот комплекс по своему строению ближе к соединениям типа PcFe^{II}L₂ с азотсодержащими аксиальными лигандами^{43–46} и отличается от аналогичных комплексов, у которых аксиальные лиганды — сильные π-акцепторы.^{48, 49} При взаимодействии [PcFe^{III}(CN)₂]⁻ с пиридином и имидазолом образуются соединения состава PcFe^{III}(CN)L, тогда как при взаимодействии с гидразином происходит восстановление иона железа с образованием [PcFe^{II}(CN)(N₂H₄)]⁻ (см.⁵⁰). Комплексы типа PcFe^{III}(CN)L можно также получить взаимодействием лиганда L с полимерным цианидным комплексом [PcFe^{III}(CN)]_n.¹³⁰ Реакция Na[PcFe^{III}(CN)₂] с кислотами приводит к образованию комплексов типа Pc⁺Fe^{III}(CN)X, в состав которых входит фталоцианиновый катион-радикал. Наконец, Na[PcFe^{III}(CN)₂] может быть восстановлен до цианидного комплекса железа(II) действием различных восстановителей.⁵⁰

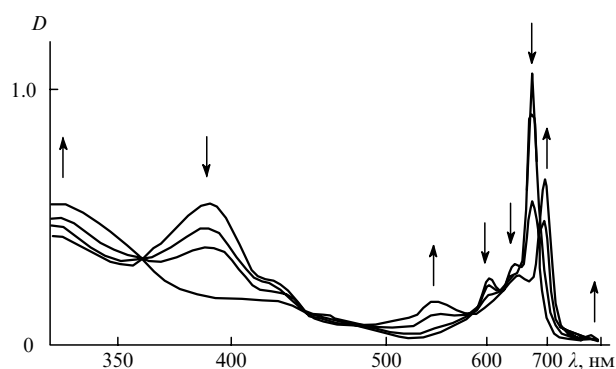


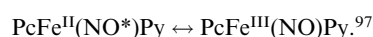
Рис. 3. Динамика окисления комплекса [Pc^{II}Fe(CN)₂]²⁻ гидропероксидом кумола с образованием [Pc^{III}Fe(CN)₂]⁻.

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

n	X	Y	T, K	δ^a , мм·с ⁻¹	ΔE_{Q_0} , мм·с ⁻¹	μ , мБ (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 ₃	N ₃	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. ^b)
0	Bu ^t Py	CN	293	0.04	1.57			см. ^c
0	Pyz	CN	293	0.05	1.60			

^a Относительно нитропруссиды натрия; ^b ν_{CN} 2131 см⁻¹, $\sigma_{RT} = 1 \cdot 10^{-10}$ См·см⁻¹; ^c ν_{CN} 2132 см⁻¹, $\sigma_{RT} = 6 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹.

Синтезированы^{89, 129} комплексы общей формулы $PNP(PcFe^{III}XY)$ ($X = Y$) 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);^{131, 132} 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,¹²⁹ так же, как и в случае хорошо изученных комплексов железа(III) с порфириновыми лигандами^{100, 133} (для азидного комплексного аниона $[PcFe^{III}(N_3)]^-$ был определен знак ГЭП — отрицательный¹³⁴); 4) величины магнитных моментов для всех исследованных комплексов при комнатной температуре лежат в пределах 2.0–2.5 мБ. На основании данных спектров МКД и ЭСП авторы работы⁵⁵ сделали вывод, что в $[PcFe^{II}(CN)_2]^{2-}$ фталоцианиновый лиганд является σ -донором и π -акцептором, а окисление иона железа с образованием $[PcFe^{III}(CN)_2]^-$ приводит к тому, что фталоцианиновый лиганд ведет себя как σ - и π -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^{110, 112} 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} См·см⁻¹).

Единственным охарактеризованным тетраапорфиновым комплексом этого типа является октафенилзамещен-

ный — $(Bu_4N)[TAP^PhFe^{III}(CN)_2]$.¹²² 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.¹⁷ Это же соединение образуется при взаимодействии μ -оксодимера $PcFe$,^{6, 56, 135} комплексов $PcFe(en)_2$ (см.⁵⁰), где en — этилендиамин, или $PNP[PcFe^{III}(OH)_2]$ ^{89, 129} с соляной кислотой, а также непосредственно в реакции, например, при кипячении смеси безводного $FeCl_3$ с фталонитрилом в 1-хлорнафталине.⁸⁹

Первоначально полученному соединению была приписана структура с атомом хлора у Fe^{III} — $PcFe^{III}Cl$ (**1**) (см.¹⁷). Однако Леве⁵³ 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).⁵² С тех пор обсужденные выше точки зрения на структуры этого соединения и аналогичных пентакоординированных комплексов с аксиальными ацидо-лигандами X по-прежнему сосуществуют. Так, на основании лишь спектральных данных (табл. 11) авторы работ^{89, 129} относят «кислотные» комплексы фталоцианина железа к производным железа(III) со спин-смешанным ($S = 5/2 - 3/2$) электронным состоянием (структура **1**). Другие авторы^{6, 7, 56, 136–138} по совокупности химических свойств и спектральных данных рассматривают их как производные железа(II) с промежуточным ($S = 1$) спином (структура **2**) и считают, что наиболее вероятным местом локализации протона является пирролениновый атом азота.^{6, 138}

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).^{56, 89} 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 .^{56, 129}

X	Положение полос в ЭСП, нм	δ (4.2 K), мм · с ⁻¹	ΔE_Q (4.2 K), мм · с ⁻¹	$\mu_{\text{эфф}}$, мБ		Значения g-фактора в спектрах ЭПР
				300 K	4.2 K	
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 ₃ CO ₂		0.28	3.08	4.08	3.39	Сигнал не обнаружен
CCl ₃ CO ₂		0.29	3.07	3.90	3.06	2.0
HCO ₂				4.09		~6.3, ~4.3
CF ₃ SO ₃				4.14		Сигнал не обнаружен
Ts				4.17		То же

комплексов типа $\text{PcFe}^{\text{II}}\text{L}_2$ (см.^{47, 68–77}) и $\text{PcFe}^{\text{II}}\text{L}(\text{DMSO})$ ^{79–84} и существенно отличается от положения Q-полосы в ЭСП бисаксиально координированных комплексов железа(III) — $[\text{PcFe}^{\text{III}}\text{X}_2]^-$ (см. табл. 10).^{89, 129} В спектрах Мессбауэра (см. табл. 11) «кислотных» комплексов величины ΔE_Q очень большие, что не характерно ни для высоко-, ни для низкоспиновых комплексов железа(III) с макроциклическими лигандами.^{86, 99, 100, 103, 139} Однако вполне согласуется с гипотезой о промежуточном спиновом состоянии ($S = 3/2$) ионов железа в них.^{99, 100, 103} Единственным принципиальным моментом, не согласующимся с этим предположением, является отсутствие в мессбауэровских спектрах характерной для комплексов железа(III) асимметрии дублета.^{100, 133} Вместе с тем параметры мессбауэровских спектров «кислотных» комплексов близки к таковым для комплексов железа(II) с макроциклическими лигандами с промежуточным спиновым состоянием ионов железа ($S = 1$).^{99, 100, 103} Спектры ЭПР и данные магнитной восприимчивости «кислотных» комплексов описаны^{89, 129} лишь для незамещенных фталоцианинов (см. табл. 11). В отличие от низкоспиновых комплексов $[\text{PcFe}^{\text{III}}\text{X}_2]^-$, спектры ЭПР которых типичны для электронной конфигурации d^5 (см. табл. 10),¹²⁹ 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.¹²⁹ Вместе с тем для аналогичных высокоспиновых комплексов порфиринов¹⁰⁰ 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).¹³² На основании данных магнитной восприимчивости (см. табл. 11) авторы работ^{89, 129} 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.^{51–53} Например, магнитная восприимчивость для комплексов PcFe , октаэтилпорфиразина и тетрафенилпорфина железа при комнатной температуре составляет соответственно 3.85,^{51–53} 3.82⁵⁷ и 4.4 μ_B ,¹³⁹ 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 ,⁵³ отсутствие продуктов радикальной природы и водорода при взаимодействии PcFe и HCl ,^{6, 56} образование «кислотных» комплексов из μ -оксодимера (форма 690) железа(II)^{56, 135} при отсутствии продуктов редокс-превращения свидетельствует скорее о двухвалентном, чем о трехвалентном состоянии железа в этих комплексах. Более того, взаимодействие μ -оксодимера $\text{PcFe}(\text{III})$ (форма 630) с кислотами приводит к нестабильным продуктам, имеющим по сравнению с «кислотными» комплексами совершенно иной вид ЭСП.⁷

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-,^{57, 140} октафенил-,^{141, 142} и окта(этилтио)порфиразина.¹⁴³ Они были получены либо взаимодействием соответствующих μ -оксодимеров^{57, 141–143} или анионных дигидроксокомплексов¹⁴³ с кислотами, либо путем лигандного обмена.¹⁴⁰ 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).^{57, 140} Тем не менее химические свойства и ЭСП «кислотных» комплексов *трет*-бутилзамещенных аналогов⁶ 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.¹⁴³ 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 ($S = 3/2$).¹⁴³

Недавно опубликованы спектроскопические параметры комплекса $\text{TAP}^{\text{Et}}\text{Fe}(\text{NO})$ (см. табл. 12),¹⁴⁴ синтезированного восстановительным нитрозированием «кислотного» комплекса $\text{TAP}^{\text{Et}}\text{Fe}$ в присутствии 2,6-диметилпиридина. Полученные данные позволяют отнести его к пентакоординированному производному железа(II) с угловой структурой нитрозильного лиганда.

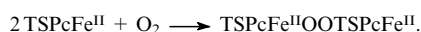
Таблица 12. Спектральные характеристики комплексов типа TAP^RFeX ($R^1 = R^2 = \text{Et, EtS, Ph}$).^{140, 142–144}

R	X	Положение полос в ЭСП, нм	T^a , К	δ , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	ΔE_Q , $\text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$	Значения g-фактора в спектрах ЭПР	$\mu_{\text{эфф}}$, μ_B	Данные PCA		
								Fe—X	Fe—N ₄	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 ₄	312, 375, 497, 582, 711	300	0.35	4.38	3.98, 1.99	3.87	2.091	0.263	1.913
Et	PF ₆	312, 372, 505, 558, 687	300	0.3	4.02	4.05, 2.04	3.44–3.94			
Et	SbF ₆	322, 372, 509, 588, 722				4.07, 2.01	3.55–3.79			
Et	CF ₃ CO ₂	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 ^b			
			82	0.25	3.04					
Ph	I	723, 561, 444, 328	300	0.19	3.21					
			82	0.24	3.39					
Ph	HSO ₄	721, 563, 440, 329	300	0.16	3.25					
			82	0.28	3.58					
EtS	Cl					4.3, 2.36; ^b 2.17, 1.96; ^b 3.92, 1.96 ^b		2.308	0.286	1.936
Et	NO	590, 350, 316	100	0.21	1.95	1.99		1.931	0.308	1.721

^a Температура регистрации спектров Мессбауэра; ^b данные разных работ.

IV. μ -Оксо(-нитридо, -карбида)бидерные комплексы фталоцианина железа и его аналогов

В 1965 г. появилось сообщение¹⁴⁵ об обратимом присоединении кислорода к тетрасульфоталоцианину железа(II) ($\text{TSPcFe}^{\text{II}}$) в водных растворах с образованием μ -пероксидимерного комплекса



Структура полученного соединения была поставлена под сомнение авторами работ^{146, 147}, которые приписали продукту взаимодействия $\text{TSPcFe}^{\text{II}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 670$ нм) с кислородом ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм) структуру $\text{TSPcFe}^{\text{III}}\text{X}$, хотя им и не удалось его выделить и охарактеризовать. В 1971 г. при исследовании мессбауэровских спектров образцов PcFe , синтезированных различными способами, было обнаружено,⁹⁸ 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 »,⁹⁸ являются μ -оксодимерными комплексами железа.

Несколько позднее авторы работы⁵⁶ при попытке хроматографического выделения Pc^4Fe в качестве основного продукта получили вещество, содержащее в своем составе кислород и имеющее примерно удвоенную молекулярную массу по сравнению с Pc^4Fe . 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 приписана⁵⁶ структура μ -оксодимера с мостиком Fe—O—Fe , аналогичная структуре хорошо изученных μ -оксодимерных порфириновых комплексов железа.^{148–151} Уже в своей первой работе⁵⁶ эти авторы рассматривали для μ -оксодимерных 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 пирролиновых атомах азота фталоцианиновых лигандов.^{56, 152}

В 1979 г. взаимодействием PcFe с кислородом в ДМСО или ДМФА был получен устойчивый димерный комплекс, которому было приписано строение μ -пероксодимера $\text{PcFe}^{\text{III}}\text{OOFe}^{\text{III}}\text{Pc}$.¹⁵³ Однако вскоре авторы работ^{154, 155} на основании спектроскопических данных, в частности ИК-спектров комплекса, содержащего в μ -мостике изотоп ^{18}O , отвергли это предположение и предложили μ -оксодимерную структуру. Исходя из результатов волнометрических исследований поглощения кислорода комплексом PcFe , μ -оксодимеру была приписана структура (3) с центральными ионами железа(III). Эту точку зрения поддержали многие авторы.^{135, 156–162} Она является доминирующей и в настоящее время, хотя недавно вновь была подвергнута серьезной критике.^{7, 128, 163} Хотя μ -оксодимерные 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.

μ -Оксодимерный 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;^{56, 154, 155} 2) непродолжительным кипячением суспензии PcFe со стерически затрудненными алифатическими аминами¹⁵⁷ или α -замещенными пиридинами⁹⁸ в среде амина или в органическом растворителе; 3) взаимодействием PcFe и кислорода в твердой фазе при нагревании;⁹⁸ 4) димеризацией мономерных бисаксиально координированных комплексов PcFe .^{89, 156} В ИК-спектрах μ -оксодимерного комплекса PcFe наблюдаются полосы при 851 и 822 см^{-1} , которые были отнесены к колебаниям фрагмента Fe—O—Fe .^{56, 135, 155–157} μ -Оксодимерные комплексы Pc^RFe получают хроматографи-

Таблица 13. Мессбауэровские спектры и ЭСП μ -оксодимерных комплексов $PcFe$ (форма 690).

R^1	R^2	R^3	R^4	T^a , K	δ , мм · с ⁻¹	ΔE_Q , мм · с ⁻¹	Положение полос в ЭСП, ^b нм	Ссылки
H	H	H	H	77	0.36 0.25	0.44 1.26		156, 157
H	Bu ^t	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 ₂	H	H	100	0.22 0.35	1.34 0.43	290, 358, 600, 692, 704	135
H	CO ₂ Et	H	H	82	0.22 0.33	1.35 0.41	345, 586, 690, 710	135
H	CO ₂ C ₆ H _{13-n}	H	H	82	0.22 0.33	1.35 0.53	285, 350, 586, 697, 710	135
H	OCH ₂ CH(Et)Bu ⁿ	H	H	82	0.22 0.36	1.33 0.45	300, 370, 410, 610, 715	135
H	OCH ₂ Bu ^t	H	H	82	0.35	0.41	295, 368, 400, 610, 711	135
H	OCH ₂ C(Me) ₂ Bn	H	H	82	0.22 0.36	1.34 0.41	289, 367, 593, 697, 709	135
H	OC ₈ H _{17-n}	OC ₈ H _{17-n}	H	82	0.22 0.34	1.34 0.52	300, 360, 425, 600, 670, 714	135
H	OCH ₂ CH(Et)Bu ⁿ	OCH ₂ CH(Et)Bu ⁿ	H	82	0.36	0.52	300, 360, 425, 600, 670, 714	135

^a Температура регистрации спектров Мессбауэра; ^b растворитель — толуол.

рованием комплексов Pc^RFe (если элюент не содержит потенциальных лигандов типа органических оснований и кислот),^{56, 135, 152, 163} либо одним из приведенных выше способов синтеза μ -оксодимера $PcFe$.

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

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

В отличие от растворов в твердом виде μ -оксодимерные комплексы $PcFe$ находятся в двух изомерных формах, обладающих разными свойствами.^{135, 156, 157} При димеризации мономера $PNP[PcFe^{III}(OH)_2]$ в основном образуется так называемый изомер оксо(1) μ -оксодимерного комплекса $PcFe$, тогда как при барботировании воздуха через раствор оксо(1) в серной кислоте или при непродолжительном нагревании $PcFe$ со стерически затрудненными алифатическими аминами или α -замещенными пиридинами образуется преимущественно изомер оксо(2).^{89, 129, 156, 157} Хроматографи-

чески чистые образцы хорошо растворимых μ -оксодимерных комплексов Pc^RFe , по данным мессбауэровской спектроскопии (см. табл. 13), представляют собой смесь изомеров оксо(1) и оксо(2), до настоящего времени не выделенных в индивидуальном виде.^{56, 128, 135, 152} При этом что параметры мессбауэровских спектров μ -оксодимерных комплексов Pc^RFe 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.¹⁶⁵ Кроме того, при исследовании мессбауэровских спектров μ -оксодимерного комплекса $PcFe$ в замороженных матрицах (например, в толуоле) при 77 К наблюдается⁶ 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).¹⁵⁷ Сторонники гипотезы о двухвалентном состоянии предполагают, что для изомера оксо(1) наиболее вероятно slipped-stack-ориентация фталоцианиновых лигандов, тогда как для изомера оксо(2) характерна угловая геометрия лигандов. Оба его иона железа(II) обладают промежуточным спином ($S = 1$).^{128, 163} Менее достоверны, на наш взгляд, данные, полученные при измерении магнитной восприимчивости и спектров ЭПР μ -оксодимерных комплексов $PcFe$ оксо(1) и оксо(2).^{135, 155–157} Результаты измерений магнитной восприимчивости различных образцов изомера оксо(1) при комнатной температуре лежат в пределах от 2.19 до 2.23 μ_B , а для изомера оксо(2) — от 1.38 до 1.42 μ_B . Рассчитанные из этих величин значения константы антиферромагнитного взаимодействия J составляют соответственно -120 и -195 см⁻¹ (см.^{156, 157}). Напротив, результаты измерений магнитной восприимчивости для десяти независимо синтезированных хроматографически чистых высокорастворимых образцов μ -оксодимерного комплекса $PcFe$, полученные авторами работ^{6, 56, 152}, свидетельствуют о диамагнетизме этого соединения. Максимальное значение магнитного момента не превышает 0.48 μ_B . Таким образом, следует признать, что с высокой долей вероятности

в образцах μ -оксодимерных комплексов $PcFe$, исследованных в работах ^{135, 155–157}, присутствуют значительные количества мономерных высокоспиновых примесей, искажающих реальные значения магнитной восприимчивости. Этот вывод хорошо согласуется с данными спектров ЭПР и γ -резонансной спектроскопии.^{156, 157, 163} В спектрах ЭПР порошков μ -оксодимерных комплексов $PcFe$ при температурах кипения жидких азота или гелия наблюдаются сигналы с g -фактором ~ 6 , характерные для мономерных высокоспиновых комплексов железа(III), а для некоторых образцов наблюдаются еще и дополнительные сигналы с g -фактором ~ 4.3 , характерные для мономерных комплексов железа(III) с промежуточным ($S = 3/2$) спиновым состоянием.^{7, 132} Для μ -оксодимерного комплекса $Pc^I Fe$ спектр ЭПР порошка при 77 К представляет собой набор линий с g -фактором, близким 2.¹³⁵ В аналогичных условиях авторы работы¹⁶³ 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,^{128, 166} 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.¹⁶⁶ Более того, в сравнительно недавнем обзоре¹⁴⁹, посвященном синтезу и свойствам биядерных комплексов железа, специально указывалось на отсутствие достоверных данных спектров ЭПР, в частности соединений, содержащих фрагмент $Fe-O-Fe$. И действительно, некоторые авторы считают,^{163, 167} что растворы μ -оксодимерного $Pc^I Fe$ являются неактивными для ЭПР как при комнатной температуре, так и при 77 К.

Взаимодействие μ -оксодимеров $PcFe$ с азотсодержащими соединениями на первом этапе приводит к μ -оксодимерным комплексам, которым, в соответствии с гипотезами о структуре исходных μ -оксодимеров, приписывалось строение $LPcFe^{III}OFe^{III}PcL$ (5),^{168, 169} $H_2(LPcFe^{II}OFe^{II}PcL)$ или $(LH)_2[PcFe^{II}OFe^{II}Pc]$ (6).^{6, 7, 56, 128, 152} Полная расшифровка структуры одного из комплексов этого типа ($L = MeIm$) методом РСА свидетельствует о том, что фталоцианиновые лиганды в нем расположены параллельно.⁴⁵ Расстояние $Fe-N(MeIm)$ (2.039 Å) практически совпадает с таковым для комплекса $PcFe(4-MeC_5H_4N)_2$ (2.04 Å),⁴⁴ угол $Fe-O-Fe$ равен 178.9° (см.⁴⁵). Структура аксиально координированного μ -оксодимерного комплекса $PcFe$ имеет два основных отличия от структуры хорошо охарактеризованных μ -оксодимерных комплексов порфиринов железа без аксиальных лигандов:^{148–151} 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;^{100, 148, 149} 2) координационный полиэдр центральных атомов — тетрагональная бипирамида, тогда как для всех μ -оксодимерных комплексов железа с макроциклическими лигандами он представляет собой тетрагональную пирамиду.^{148, 149} Первую аномалию авторы работ^{45, 168}, приписавшие аксиально координированному μ -оксодимерному комплексу $PcFe$ строение (5), объяснили тем, что в его состав входят не высокоспиновые ионы железа(III), а низкоспиновые ($S = 1/2$; $S = 1/2$).¹⁶⁸ Необычность координационного полиэдра была отнесена к «уникальным» свойствам данного класса соединений.⁴⁵ Однако, как отмечалось авторами работы¹²⁸, все указанные выше аномалии легко объясняются, если предположить, что степень окисления центральных атомов железа в μ -оксодимерных комплексах $PcFe$ равна двум (структура 6). Их электронные спектры поглощения типичны для μ -оксодимерных комплексов $PcFe$ с параллельным расположением фталоцианиновых лигандов:⁶² Q-полоса ($\lambda_{max} \approx 627$ нм) смещена гипсохромно по сравнению с Q-полосой мономерных комплексов $PcFe$, и ее поло-

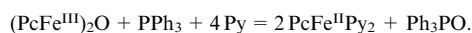
Таблица 14. Мессбауэровские спектры формы 627 комплексов фталоцианина железа.¹⁶⁸

L	T, K	δ , мм·с ⁻¹	ΔE_Q , мм·с ⁻¹	$\mu_{эфф}$, МБ
4-MeC ₅ H ₄ 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

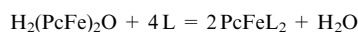
жение слабо зависит от природы аксиального лиганда. Данные измерений магнитной восприимчивости и параметры мессбауэровских спектров этих соединений представлены в табл. 14. Вновь подчеркнем, что по данным мессбауэровской спектроскопии во всех случаях в исследованных образцах наблюдалась смесь различных координационных форм $PcFe$,^{45, 168, 169} 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-MeC₅H₄N μ -оксодимерного комплекса $PcFe$ — положительный.¹³⁴ Сопоставление мессбауэровских спектров, имеющих для формы 627, и спектров изомеров оксо(1) и оксо(2) позволяет предположить, что изомер оксо(2) и аксиально-координированный μ -оксодимерный комплекс имеют одинаковую геометрию.

С целью определить валентное состояние центральных атомов железа в μ -оксодимерных комплексах $PcFe$ авторы работ^{6, 7, 56, 128, 152} детально исследовали их химическое поведение. При взаимодействии исходной μ -оксодимерной формы как незамещенного, так и замещенного $PcFe$ (форма 690) с азотсодержащими гетероциклическими соединениями^{6, 7, 128, 152, 168, 169} или изонитрилами¹³⁵ конечными продуктами являются комплексы состава $PcFe^{III}L_2$. 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 $Pc^I Fe$ или ее аксиально-координированного аналога (форма 627) с цианид-анионами в органических растворителях образуется хорошо известный комплекс $Na_2[Pc^I Fe(CN)_2]$,^{128, 167} в ЭСП этой реакции наблюдаются четкие изобестические точки.

Опубликованы данные¹⁷⁰ об окислении трифенилфосфина μ -оксодимером $PcFe$ (форма 690) в инертной атмосфере:



По мнению авторов, образование Ph_3PO свидетельствует о трехвалентном состоянии центральных атомов железа в исходном соединении. Этим результатам противоречат данные работы⁶, в которой исследовано взаимодействие формы 690 и дифенилпикрилгидразина в анаэробных условиях. Так, установлено, что в строго анаэробных условиях окисление дифенилпикрилгидразина 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 эквивалентных количествах по отношению к исходной форме 690).^{6, 152}



Такое поведение согласуется со структурой 4 для формы 690. Однако, как указано в работах^{154, 162}, при получении

μ -оксодимерных комплексов PcFe взаимодействием с O_2 кислород поглощается в соотношении $\text{O}_2 : \text{PcFe} = 1 : 4$, и при этом количественно образуется единственный продукт реакции — μ -оксодимер. Это противоречит структуре $[\text{HPc}^{\text{R}}\text{Fe}]_2\text{O}$ (4), образование которой из $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ и O_2 предполагает существование источника атомов водорода.

С целью уточнения структуры формы 690 было исследовано взаимодействие $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ с кислородом в некоординирующих растворителях (бензол, циклогексан). При этом найдено, что: 1) количество поглощенного кислорода на моль введенного в реакцию $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ зависит от концентрации последнего и в интервале концентраций $6.3 \cdot 10^{-3} - 1.1 \cdot 10^{-1}$ моль \cdot л $^{-1}$ соотношение $\text{O}_2 : \text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ изменяется от 1 : 5.0 до 1 : 2.7; 2) μ -оксодимер 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 $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$. 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.^{128, 156}). Этот процесс, на наш взгляд, сопровождается восстановлением атома железа гидроксид-анионом, который для комплексов PcFe является одним из наиболее сильных восстановителей.¹⁷¹

В работе⁷ было впервые изучено окисление формы 690. μ -Оксодимерный комплекс $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ (в дальнейшем форма 630), полученный при взаимодействии формы 690 с иодозобензолом или надуксусной кислотой, был охарактеризован ЭСП ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм) и мессбауэровской спектроскопии ($\delta = 0.58$ мм \cdot с $^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.34$ мм \cdot с $^{-1}$ при 80 К). В дальнейшем авторы работы¹²⁸ 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) — $[\text{Na}[\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CN})_2]]$,¹²⁸ который также может быть получен окислением цианидного комплекса $\text{Na}_2[\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CN})_2]$ бромом⁵⁵ или гидропероксидом кумола.¹²⁸ Взаимодействие формы 630 с хлористым водородом приводит к производным железа(II) и (формально) железа(IV), а именно: гидрохлориду $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe} \cdot \text{HCl}$ и катион-радикалу $\text{Pc}^{+\cdot}\text{FeCl}_2$ (см.⁷). Все это свидетельствует о трехвалентном состоянии центральных атомов железа в форме 630. Таким образом, на основании спектров и химических свойств μ -оксодимерных комплексов PcFe , авторы работ^{6, 7, 56, 128, 152, 163} охарактеризовали формы 690 и 627 как производные $\text{PcFe}(\text{II})$, а форму 630 — как μ -оксодимер фталоцианина железа(III).

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

Взаимодействием PcFe с тетраидометаном в присутствии восстановителей, таких как дитионит натрия или боргидрид натрия, получены μ -карбидные комплексы PcFe общей формулы $\text{PcFe}^{\text{IV}}\text{CFe}^{\text{IV}}\text{Pc}$ (см. табл. 15).^{176–179} Совсем недавно синтетическая методика была усовершенствована: авторы работ^{171, 180} 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.¹⁷⁸) не позволило полностью расшифровать структуру этого комплекса, однако значения некоторых длин связей и углов удалось измерить и, в частности,

Таблица 15. Параметры мессбауэровских спектров μ -нитридо- и μ -карбидодимерных комплексов $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$.^{172, 173}

Комплекс	δ , мм \cdot с $^{-1}$	ΔE_Q , мм \cdot с $^{-1}$
$(\text{PcFe})_2\text{N}$	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	1.19
	0.12	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°).

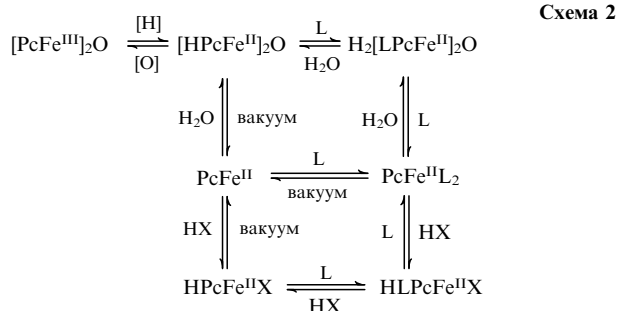
Синтезированы гетеробиметаллические μ -оксодимерные комплексы типа PCrOFcPc , где P — дианион замещенного порфирина, и исследованы их свойства.¹⁸¹ Эти соединения получают взаимодействием комплексов $\text{PCr}^{\text{IV}} = \text{O}$ и PcFe . Синтез, структура и свойства μ -нитридного гетеродимера $(\text{TPP})\text{Fe}^{+3.5}\text{NFe}^{+3.5}\text{Pc}$, где TPP — тетрафенилпорфин, и его окисленных форм описаны в работе¹⁸².

Среди μ -оксодимерных комплексов порфиразинов железа в настоящее время известны производные тетра-*трет*-бутил-,⁶ октафенил-,¹⁴¹ октаэтил-,⁵⁷ и окта(этилтио)замещенных¹⁴³ порфиразинов. Все они охарактеризованы методами электронной и ИК-спектроскопии, а также спектрами ЯМР. Взаимодействие пиридинового аддукта октафенилпорфиразина железа с хлорной кислотой и последующее добавление HN_3 приводят к соответствующему μ -нитридному димерному комплексу, который был охарактеризован ЭСП, данными ИК- и мессбауэровской спектроскопии, а также спектрами ЭПР.¹⁸³ Пиридиновый моноаддукт этого комплекса, образующийся в замороженных матрицах, обратимо присоединяет одну молекулу кислорода на каждую молекулу исходного комплекса.

Недавно опубликовано сообщение¹⁸⁴ 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 отнестись 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 α -положения макрокольца приводит к тому, что μ -оксодимерные комплексы Fe(II) и Fe(III) вообще не образуются из-за стерических препятствий, создаваемых заместителями.^{7,8} В этом случае (в условиях образования μ -оксодимерных комплексов) можно выделить соответствующие мономерные гидроксокомплексы $\text{HPC}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{OH})$, которые в щелочной среде превращаются в соответствующие оксоферрильные производные, полимеризующиеся при длительном стоянии.^{7,8}

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^{7,8} приводит к тому, что при его взаимодействии с азотистыми основаниями образующийся вначале комплекс типа $\text{PcFe}^{\text{II}}\text{L}_2$ переходит в изоэлектронную форму $\text{Pc}^{3+}\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_2$, содержащую стабильный фталоцианиновый анион-радикал. Из-за наличия в тетра(фенилтио)фталоцианине железа четырех заместителей SPb ион железа в нем имеет электронную конфигурацию $^3\text{A}_{2g} [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^2(d_{z^2})^2]$,²⁷ а не обычную для $\text{Pc}^{\text{R}}\text{Fe}$ конфигурацию $^3\text{E}_g [(d_{xy})^2(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z^2})^1]$. Введение восьми электронодонорных алкоксигрупп в соседние к макрокольцу положения 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.¹⁰⁹

VI. Основные области применения фталоцианинов железа и их аналогов

Высокая каталитическая активность PcFe в реакциях разложения пероксидов и окисления некоторых классов органических соединений была обнаружена Куком еще в конце 30-х годов.^{185–187} К настоящему времени область применения фталоцианинов железа в катализе значительно расширилась.^{3,188} Так, они были использованы в качестве гомогенных или гетерогенных катализаторов эпоксидирования олефинов,^{188,189} окисления углеводородов в спирты, альдегиды, хиноны и кетоны,^{190–194} окисления ариламинов,¹⁹⁵ фосфинов,^{162,196} меркаптанов^{197–199} и сопряженных ароматических систем.²⁰⁰ Электроды, модифицированные фталоцианинами железа и их аналогами, были предложены для электроокисления меркаптанов,¹⁹⁷ электровосстановления молекулярного азота в аммиак,^{201,202} диоксида углерода,²⁰³ диоксида серы,²⁰⁴ оксидов азота²⁰⁵ и молекулярного кислорода.^{206–208}

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,²⁰⁹ оксиды азота,²¹⁰ кислород,²¹¹ альдегиды.²¹² Хорошо изучены фотохимические реакции PcFe , что позволяет применять его для изготовления фоточувствительных материалов (в том числе и для работы в ближней ИК-области спектра²¹³), фотопроводниковых устройств,²¹⁴ фоточувствительных чернил,²¹⁵ материалов для оптической записи и хранения информации,^{216,217} а также фотографических материалов с высокой контрастностью.²¹⁸

Легкость образования аксиально-координированных комплексов фталоцианинов железа привела к созданию на их основе высокочувствительных и селективных мембран для разделения газов²¹⁹ и хранения пищевых продуктов.²²⁰ Использование катодов, модифицированных PcFe и его анало-

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

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 каталитической (темновой) терапии онкологических заболеваний.^{21,227,228} Кроме того, некоторые авторы^{5,229} отмечали высокую антигистаминную и антисеротониновую активность производных PcFe . На высокой оксидазной активности этих соединений основано их применение в качестве дезодорирующих препаратов.²³⁰ Пока мало используются полупроводниковые свойства фталоцианинов железа и их аналогов.^{9,13} Селективная аксиальная координация фталоцианином железа азотсодержащих соединений позволяет решать ряд аналитических задач с помощью спектроскопии ЯМР.^{105–108}

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. 1.* (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. 1. 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.Negrimovsky, 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. 1.* (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.Р.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.Черный. 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.Лукьянец. *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.Каля, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **52**, 715 (1982)
31. С.А.Михаленко, Е.А.Лукьянец. *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.Knoor. *Makromol. Chem.*, **186**, 2209 (1985)
40. J.Blomquist, 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.Dzuga, V.L.Goedken, G.Pennesi, 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.Каля, О.Л.Лебедев, Е.А.Лукьянец, Г.Н.Родионова, Т.М.Иванова. *Координац. 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.Лукьянец. *Журн. орг. химии*, **15**, 1076 (1979)
60. Л.Е.Маринина, С.А.Михаленко, Е.А.Лукьянец. *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.Gouterman, 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.Румянцев. *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. T.Kobayashi, F.Kurokawa, N.Uyeda. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **53**, 186 (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 11641 (1976)
71. В.Н.Немыкин, В.Я.Черный, Э.В.Польшин, Н.А.Костромина, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **63** (12), 75 (1997)
72. Н.А.Костромина, В.Я.Черный, 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.Pennesi, C.Ercolani, P.Ascenzi, M.Brunori, F.Monacelli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1107 (1985)
82. P.Ascenzi, M.Brunori, G.Pennesi, 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.Черный, 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 XIIth 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, J.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.Choy, 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.Черный, В.В.Трачевский, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **63** (7), 3 (1997)
109. G.Schmid, E.Witke, U.Schlick, 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.Mezger, 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.Wöhrle. *Makromol. Chem.*, **179**, 2161 (1978)
118. M.Hanack, A.Leverenz. *Synth. Met.*, **22**, 9 (1987)
119. U.Keppeler, O.Schneider, W.Stöfler, M.Hanack. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3679 (1984)
120. V.N.Nemykin, V.Y.Chernii, N.A.Kostromina, S.V.Volkov. In *The XIIth 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 XXIIIth International Symposium on Macrocyclic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Seoul, 1997. P. 90
122. П.А.Стужин. *Координац. 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. Ю.В.Ракитин, 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.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **54**, 1199 (1984)
139. D.C.Grenoble, C.W.Frank, C.B.Bargerion, H.G.Drickamer. *J. Chem. Phys.*, **55**, 1633 (1971)
140. J.P.Fitzgerald, G.P.A.Yar, 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. *Координац. 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, V.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.Pawlik, J.Skowrya, 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.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **54**, 1656 (1984)
153. I.Collamati. *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 303 (1979)
154. C.Ercolani, M.Gardini, M.Monacelli, G.Pennesi, 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.Pennesi, G.Rossi. *Inorg. Chem.*, **25**, 3972 (1986)
158. A.B.P.Lever, S.Liccocia, 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.Tyhnas, 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.Pennesi, G.Rossi, P.R.Zwack. *Inorg. Chem.*, **26**, 3539 (1987)
169. C.Ercolani, M.Gardini, G.Pennesi, G.Rossi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 549 (1983)
170. C.Ercolani, M.Gardini, G.Pennesi, 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.Pennesi, 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.Pennesi, 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.Pennesi, 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.Pennesi, U.Russo, G.Trigiant. *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. H.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.Negrimovsky, 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.Yoshida. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **263**, 171 (1989)
202. N.Furuya, H.Yoshida. *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.Радиошкина, Е.М.Шембель, О.С.Ксенжек, М.В.Меренкова, М.Р.Тарасевич. *Электрохимия*, **26**, 894 (1990)
205. В.С.Рязанова, Н.А.Аркатова, 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.Арутюнян, Л.С.Григорян. *Mater. Sci.*, **14**, 121 (1988)
227. М.Е.Вольпин, Н.Ю.Крайнова, И.В.Москалева, 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.Крынецкая, 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, Prosp. 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 porphyrines and naphthalocyanines — are considered.

Bibliography — 230 references.

Received 30th June 1999