

Методы синтеза комплексов редкоземельных элементов с лигандами тетрапиррольного типа

В.Е.Пушкарев, Л.Г.Томилова, Ю.В.Томилов

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской обл., Северный пр., 1, факс (496) 524–9508

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135–6390

Рассмотрены известные к настоящему времени подходы к синтезу одно-, двух- и трехпалубных комплексов лантанидов с фталоцианинами и их аналогами, приведены примеры получения комплексов «сэндвичевого» типа на основе других металлов Периодической системы.

Библиография — 222 ссылки.

Оглавление

I. Введение	938
II. Синтез однопалубных комплексов	939
III. Синтез гомолептических двухпалубных комплексов	942
IV. Синтез гомолептических трехпалубных комплексов	948
V. Синтез гетеролептических и смешанно-лигандных двухпалубных комплексов	951
VI. Синтез гетеролептических и смешанно-лигандных трехпалубных комплексов	960

I. Введение

В последние десятилетия интенсивно исследуются комплексы фталоцианинов и их аналогов с различными металлами. Благодаря особенностям структуры, в частности многоконтурной системе ароматического сопряжения, такие соединения обладают уникальными физико-химическими свойствами. Среди элементов Периодической системы, способных

координироваться с фталоцианинами,¹ особый интерес представляют редкоземельные элементы (РЗЭ). Лантаниды, обладая большими ионными радиусами и высокими координационными числами, образуют с фталоцианинами и их аналогами соединения как планарного, так и сэндвичеобразного строения. Для последних характерно перекрывание π -орбиталей лигандов, которое зависит от величины ионного радиуса лантанида и в случае трифталоцианиновых комплексов дополняется специфическим взаимодействием f-электронов двух ионов металлов. Наличие таких эффектов приводит к появлению уникальных характеристик у данных соединений и открывает новые возможности для их применения в качестве материалов для молекулярной электроники² и нелинейной оптики.³ Перспектива получения на основе фталоцианинов гетеролептических, смешанно-лигандных или гетерометаллических «сэндвичевых» комплексов^{4,5} формирует предпосылки для создания материалов с заданными свойствами.^{6,7} Таким образом, исследования фталоцианиновых производных лантанидов важны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Особое значение приобретает разработка эффективных и селективных методов синтеза комплексов требуемого строения.

Синтез фталоцианинатов РЗЭ основан либо на темплатной тетрамеризации фталонитрилов с солями лантанидов, либо на прямом взаимодействии последних с соответствующими свободными фталоцианиновыми лигандами.^{4,5,8–13} Развитие второго метода в последние годы стимулировало поиск оптимальных подходов к получению комплексов, содержащих разные лиганды тетрапиррольного типа.^{4,5,10–13}

В.Е.Пушкарев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории фталоцианинов и их аналогов ИФАН РАН. Телефон: (495)939–1243, e-mail: pushkarev@org.chem.msu.ru

Область научных интересов: разработка направленных методов синтеза моно-, би- и полиядерных фталоцианинов; исследование свойств и поиск новых перспективных областей их применения.

Л.Г.Томилова. Доктор химических наук, профессор, заведующая той же лабораторией. Телефон: (495)939–1243, e-mail: tom@org.chem.msu.ru

Область научных интересов: синтез и исследование фталоцианинов и их аналогов, функциональнозамещенные макроциклы, влияние природы лигандов на свойства комплексов металлов.

Ю.В.Томилов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии диазосоединений ИОХ РАН.

Телефон: (499)135-6390, e-mail: tom@ioc.ac.ru

Область научных интересов: химия карбенов и других нестабильных молекул, химия алифатических диазосоединений, малых циклов и азгетероциклических соединений.

Дата поступления 25 мая 2008 г.

Основными задачами настоящего обзора являются обобщение и анализ литературных и полученных авторами данных по синтезу координационных соединений РЗЭ с фталоцианинами и их аналогами, а также выявление преимуществ и недостатков каждого способа. Особое внимание уделено разработанным к настоящему моменту селективным методам получения различных типов фталоцианиновых комплексов РЗЭ.

В связи с тем что некоторые классы рассматриваемых соединений были получены совсем недавно, в разных литературных источниках для их названий употребляется различная терминология.^{4,5,13} В настоящем обзоре использованы наиболее распространенные термины и понятия. В одно-, двух- и трехпалубных комплексах число макроциклических лигандов, координированных ионами металла, составляет от одного до трех соответственно. Комплексы с идентичными лигандами называют гомолептическими. В гетеролептических комплексах присутствуют лиганды одного типа, но с разными заместителями. Кроме того, к ним принято относить комплексы состава фталоцианин–нафталоцианин и порфирин–тетраазапорфирин. Смешанно-лигандные комплексы содержат лиганды разных типов, например фталоцианин–порфирин или нафталоцианин–порфирин. Трехпалубные комплексы с разными металлами называют гетероядерными. Термины «димер» и «тример» могут быть использованы как для обозначения «сэндвичевых» комплексов, так и для олигомеров, сочлененных ковалентными мостиками. Сокращения Pc, Nc и Pcg (иногда P) обозначают фталоцианин, нафталоцианин и порфирин соответственно, а левый верхний индекс (например, ^RPc) относится к заместителям в макроциклических лигандах.

II. Синтез однопалубных комплексов

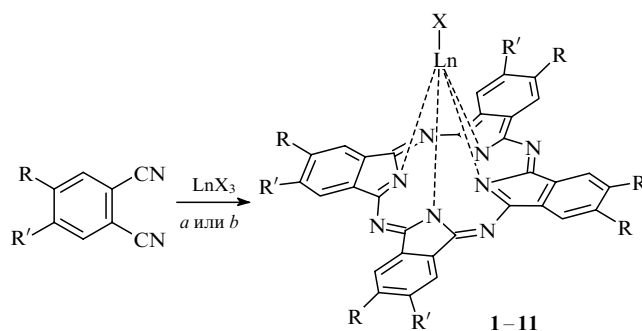
Отличительной чертой монофталоцианинатов РЗЭ по сравнению с комплексами большинства других элементов является ненасыщенность координационной сферы металла, которая обуславливает их существование в виде сольватов состава $[Pc^2-Ln^{3+}X^-](Solv)_n$, где X^- — противоион, Solv —

внешние лиганды (молекулы растворителя или основания). Одним из условий успешного синтеза монофталоцианинатов лантанидов является эффективная сольватация ионов лантанидов в процессе реакции, препятствующая нежелательному процессу формирования «сэндвичевых» комплексов. Разработанные к настоящему времени методы синтеза монофталоцианинатов РЗЭ можно разделить на три группы в зависимости от типов реагирующих субстратов.

1. Темплатный синтез на основе фталонитрилов

Наиболее простым способом получения монофталоцианиновых комплексов является сплавление соответствующих фталонитрилов с солями лантанидов в интервале температур 200–300°C с последующей экстракцией примесей органическими растворителями (схема 1, условия *a*).

Схема 1



a — 200–300°C, 2–3 ч; *b* — DBU, $n-C_6H_{13}OH$ или $iso-C_5H_{11}OH$, 130–160°C, 2–7 ч; DBU — 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен. (Здесь и далее все связи $Ln-N$ показаны пунктиром, чтобы подчеркнуть их эквивалентность).

Данный метод использован для синтеза незамещенных комплексов **1** (табл. 1),^{14,15} тетракраунзамещенного фталоцианината лютеция **2**¹⁷ и тетрахлорзамещенного комплекса иттербия **3**.¹⁸ Авторы цитируемых работ выходы целевых соединений не указывают, однако отмечают, что наряду с

Таблица 1. Темплатный синтез монофталоцианинатов РЗЭ из фталонитрилов (см. схему 1).

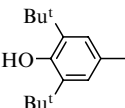
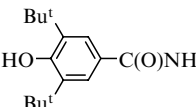
Соеди- нение	R	R'	Ln	X	Усло- вия	Выход, % ^a	Ссылки
1	H	H	Sm, Gd, Yb, Lu, Y	AcO	<i>a</i>	—	14
			Nd, Y	AcO	<i>a</i>	—	15
			Lu	AcO	<i>b</i> ^b	5	16
2	H	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄	Lu	AcO	<i>a</i>	—	17
3			Yb	Cl	<i>a</i>	—	18
4			H	NO ₂	Sm, Ho, Lu	Cl	<i>a</i>
	Y, Er	Cl			<i>a</i>	32—34	20
	Nd, Sm, Ho, Lu	Cl			<i>a</i>	66—74	19
5	H	Br	Y, Er	Cl	<i>a</i>	55—56	20
			Y, Er	Cl	<i>a</i>	29—31	20
6	Cl		Nd, Eu, Lu	AcO	<i>a</i>	53—83	21
7	H		Nd, Eu, Lu	AcO, HCO ₂	<i>a</i>	77—82	22

Таблица 1 (окончание).

Соединение	R	R'	Ln	X	Условия	Выход, % ^a	Ссылки
8	H		Nd, Eu, Lu	AcO, HCO ₂	<i>a</i>	70–84	22
9	H	Ph ₂ CHC(O)NH	Nd, Eu, Lu	AcO, HCO ₂	<i>a</i>	70–80	22
10	H	cyclo-C ₃ H ₇	Lu	AcO	<i>b</i> ^c	< 25	23
11		OCMe ₂ O	Sm, Eu, Tb, Dy, Yb, Lu	AcO	<i>b</i> ^c	22–75	24

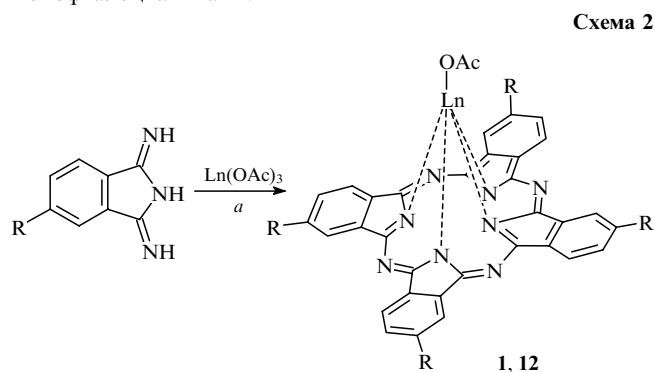
^a Прочерк означает, что выход не указан; ^b растворитель — *n*-гексанол; ^c растворитель — изопентанол.

монофталоцианинатами в описанных условиях формируются и «сэндвичевые» комплексы.¹⁷ Это указывает на низкую селективность метода и обуславливает необходимость дополнительной очистки продуктов с привлечением хроматографических методов. По данным авторов работы¹⁹, таким способом можно получать тетрахлор- (3) и тетранитрозамещенные (4) монофталоцианиновые комплексы с выходами до 76%. Позже²⁰ этой же группой исследователей были синтезированы тетрабромзамещенные фталоцианинаты 5, но с более низкими выходами (см. табл. 1).

В кратком сообщении²¹ и статье²² утверждается, что при взаимодействии нитрилов, содержащих объемные заместители, с солями лантанидов единственными продуктами являются монофталоцианинаты 6–9 (выходы 53–84%). Однако авторами проведен неполный анализ (только с привлечением электронных спектров поглощения (ЭСП)) продуктов, а этого явно недостаточно для такого вывода.

В спиртах в присутствии оснований темплатный синтез монофталоцианинатов можно проводить при более низких температурах, например при 130–160°C (см. схему 1, условия *b*). Таким способом были получены незамещенный (1)¹⁶ и циклопропилзамещенный (10)²³ комплексы лютеция, а также серия изопропилидендиоксифталоцианинатов 11 (выходы от 5 до 75%).²⁴

В качестве исходных соединений для синтеза монофталоцианинатов можно использовать соответствующие изоиндолины — продукты присоединения аммиака к фталонитрилам (схема 2). Этим способом с выходами 40–70% были получены незамещенный (1)²⁵ и пропоксизамещенный (12)²⁶ монофталоцианинаты.



R = H (1), OPⁿ (12);

a — DMF или Me₂N(CH₂)₂OH, 135–150°C, 5–7 ч.

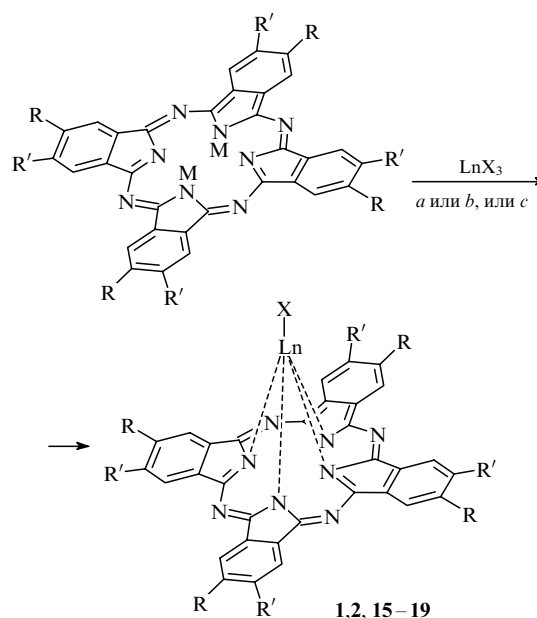
Темплатный метод (см. схему 1, условия *a*) был использован также для получения комплексов РЗЭ с 1,2-нафто-дианином (1,2-NcLnCl, 13)²⁷ и октафенилтетраазапорфирином (P^hTAPLnCl, 14).²⁸

2. Металлирование свободного фталоцианинового лиганда

Описанные в предыдущем разделе методы синтеза монофталоцианиновых комплексов на основе фталонитрилов и их производных имеют ряд недостатков, основными из которых являются относительно невысокие выходы целевых продуктов и сложность их очистки.

Более совершенные методы синтеза монофталоцианинатов основаны на взаимодействии свободного макроциклического лиганда (или его дианиона) с солями лантанидов (схема 3).

Схема 3



M = H, Li;

a — DBU, DCB, 180°C; *b* — BuⁿLi, Ca(OAc)₂, DMSO, 190°C;

c — растворитель, 65–190°C; DCB — *o*-дихлорбензол.

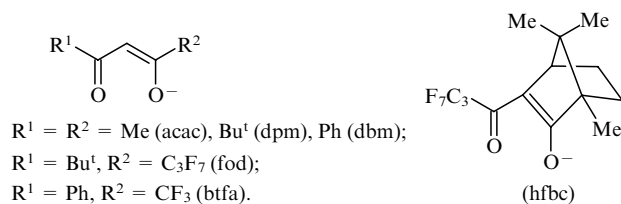
В этих реакциях для достижения высоких выходов монофталоцианинатов дианион генерируют *in situ*. Так, хлориды или ацетаты РЗЭ реагируют с дианионами, полученными действием бутиллития на соответствующие лиганды, в течение 1–5 мин (см. схему 3, условия *b*) с образованием одно-

Таблица 2. Синтез монофталоцианинатов РЗЭ по схеме 3.

Соединение	R	R'	M	Ln	X	Условия	Растворитель	Выход, %	Ссылки
1	H	H	H	Pr, Nd, Sm–Lu	Cl, AcO	<i>b</i>	DMSO	> 90	29, 31
			H	Sm, Eu, Gd, Lu	fod, btfa, hfbc	<i>c</i>	DMSO	< 86	32
			Li	Eu–Yb, Y	dbm	<i>c</i>	MeOH	< 90	33
			Li	Eu–Tm, Lu, Y	dpm, acac	<i>c</i>	MeOH	60–90	34, 35
2	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄		H	Lu	AcO	<i>a</i>	DCB	> 93	36
			H	Sm, Dy, Tm	AcO	<i>a</i>	DCB	> 95	37
			H	Pr, Nd, Sm–Lu	Cl, AcO	<i>b</i>	DMSO	> 90	30
15	Me	Me	H	Pr, Nd, Sm–Lu	Cl, AcO	<i>b</i>	DMSO	> 90	30
16	H	Bu ^t	H	Pr, Nd, Sm–Lu	Cl, AcO	<i>b</i>	DMSO	> 90	30
			H	Er	acac	<i>c</i>	DCB	59	38
17	Et	Et	H	Eu, Er, Lu	AcO	<i>a</i>	DCB	89–96	39, 40
18	Bu ⁿ	Bu ⁿ	H	Eu, Er, Lu	AcO	<i>a</i>	DCB	95–97	39, 40
19	H	n-C ₅ H ₁₁ O	H	Er	acac	<i>c</i>	DCB	61	38

палубных^{29–31} комплексов **1**, **15**, **16** с выходами > 90% (табл. 2). При использовании в качестве основания DBU или 1,10-фенантролина получены тетракраунзамещенные (**2**),^{36, 37} а также октаалкилзамещенные (**17**, **18**)^{39, 40} монофталоцианинаты с выходами, превышающими 90%.

Возможно проведение аналогичной реакции фталоцианина с различными β-дикетонатами РЗЭ (β-Dik = acac, dbm, dpm, fod, btfa, hfbc) в ДМСО в отсутствие добавок сильных оснований (см. схему 3, условия *c*).



Этим способом получен³² ряд незамещенных комплексов **1** с выходами до 86% (см. табл. 2). Авторам работы³⁸ удалось провести аналогичную реакцию, используя в качестве растворителя *o*-дихлорбензол; выходы синтезированных таким способом фталоцианинатов эрбия **16** и **19** составили 59 и 61% соответственно.

Второй вариант реакции данного типа — взаимодействие фталоцианината щелочного металла (как правило, лития) с различными производными лантанидов (см. схему 3, условия *c*). В отличие от свободных лигандов фталоцианинат лития хорошо растворим в метаноле, тетрагидрофуране, ацетоне и других органических растворителях, что позволяет проводить реакции в гомогенных условиях при относительно низких температурах. Таким путем был получен^{33–35} ряд монофталоцианиновых комплексов **1** с дикетонатами в качестве анионов X (см. табл. 2).

Следует отметить, что при использовании в качестве источника лантанида трис(β-дикетонатов) РЗЭ важно правильно выбрать растворитель. Так, если реакцию проводить в метаноле или ДМСО, то основными продуктами^{32–34} будут комплексы состава $^R\text{PcLn}(\beta\text{-Dik})(\text{Solv})_n$. В некоторых случаях данные комплексы можно получить в ТГФ,³⁴ а также при обработке водой литиевых солей $\text{Li}[\text{PcLn}(\text{acac})_2]$.³⁵ Комплексы $\text{Li}[\text{PcLn}(\beta\text{-Dik})_2]$ и $\text{H}[\text{PcLn}(\beta\text{-Dik})_2]$ — основные продукты реакций фталоцианината лития и трис(β-дикетоната) лантанида в ацетоне.^{33–35, 41} Однако данные соединения становятся побочными продуктами при проведении этой реакции в ТГФ³⁴ или ДМСО.^{32, 42} Взаимодействие фталоцианината лития с $\text{M}(\text{acac})_4$ ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}$) в ТГФ приводит к

комплексам общей формулы $\text{PcM}(\text{acac})_2$ с выходами ~40%.⁴³ Авторы отмечают, что осуществить аналогичную реакцию, исходя из соответствующих тетрахлоридов, не удастся.

При кипячении смеси фталоцианината лития с $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Yb}, \text{Y}$) в ТГФ и последующей многостадийной обработке реакционной смеси образуются комплексы общей формулы $\text{PcLn}_2(\text{dpm})_4$ (**20**). Это уникальный тип биядерных монофталоцианиновых комплексов с дополнительными лигандами (рис. 1).^{34, 44, 45}

В работах^{32, 42} показано, что если аксиальный β-дикетонатный лиганд содержит электроноакцепторные группы (например, fod, hfbc, btfa), то в реакции свободного фталоцианина и трис(β-дикетоната) лантанида в ДМСО или 1,2,4-трихлорбензоле (ТХБ, ТСВ) в небольших количествах (до 6.5%) образуются комплексы состава $[\text{Pc}^{--}]\text{Ln}(\beta\text{-Dik})_2$ (**21**), которые могут быть выделены хроматографически. Эти соединения, по данным спектроскопии ЭПР, имеют радикальную природу и довольно устойчивы при хранении на воздухе и в растворах.³²

Взаимодействием соответствующих лигандов или их литиевых комплексов с хлоридами, ацетатами, ацетилацетонатами или дипивалоилметанатами лантанидов с выходами 50–80% получены тетра(*мет*-бутил)пиразинопорфиразинат⁴⁶ лютеция (**22**), октафенил-, октаэтилтио- и окта-

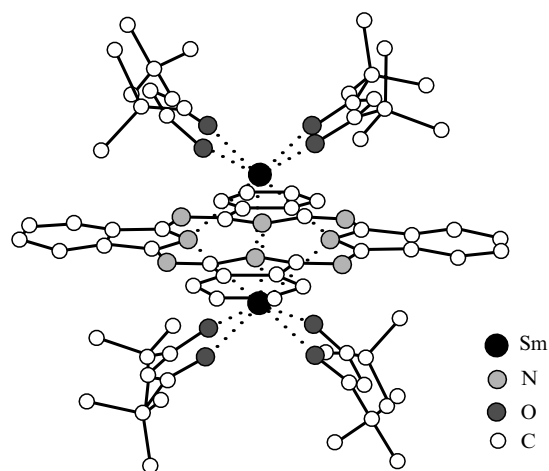
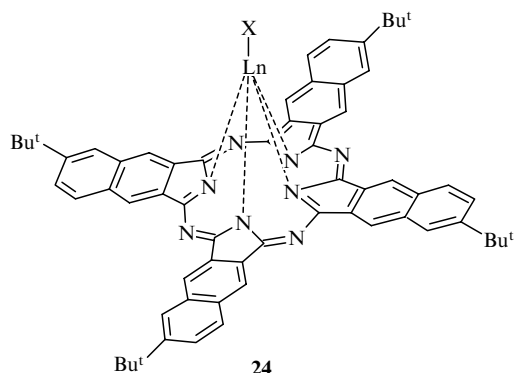
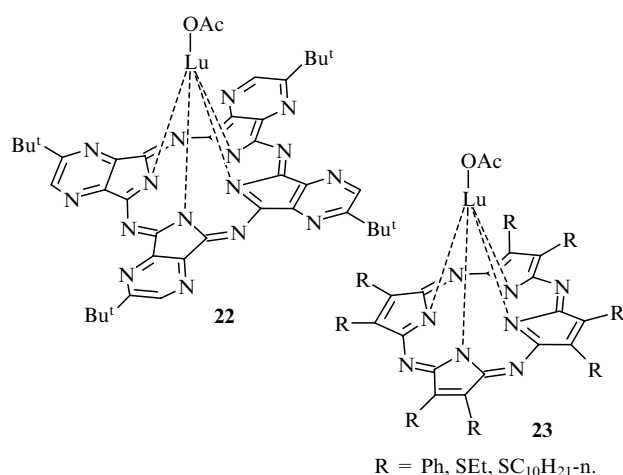


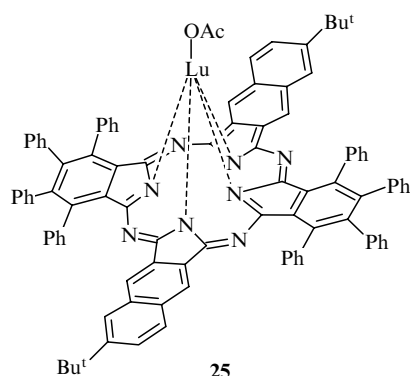
Рис. 1. Кристаллическая структура биядерного фталоцианината самария **20**.⁴⁵

децилтиотетраазапорфирины^{46,47} лютеция (**23**), 1,2-нафта-лоцианинаты^{48,49} лютеция (**13**), тетра(*трет*-бутил)-2,3-нафта-лоцианинаты⁵⁰ лантанидов (**24**), 1,2,3,4,19,20,21,22-октафе-нилдифтало-11(12),29(30)-ди(*трет*-бутил)динафтало-тетрааза-порфиринов⁵¹ лютеция (**25**), а также ряд комплексов с *мезо*-замещенными порфиринами.^{52–55}

Реакции проводили в ДМФА,⁴⁶ ДМСО^{46,47,50,51} или *n*-октаноле.⁴⁷ Следует отметить, что металлизирование окта-алкилтиотетраазапорфиринового лиганда ацетатом лютеция в ДМСО приводит к комплексам **23** уже при комнатной температуре.



Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu;
X = Cl, OAc, acac, dpm.



Таким образом, металлизирование свободных лигандов или их дианионов производными РЗЭ представляет собой высокоэффективный и селективный метод синтеза разнообразных однопалубных комплексов лантанидов с фталоцианином и его аналогами, который отличается высокими выходами и чистотой целевых продуктов.

3. Аксиальное замещение у иона металла

Реакции замещения аксиального лиганда в ряду монофталоцианинатов, имеющих противоион, к настоящему моменту известны для комплексов индия,^{56,57} циркония и гафния,^{58,59} а также лютеция.⁶⁰ Использование этих реакций перспективно как для модифицирования состава металлокомплексов, так и для исследования относительной устойчивости комплексов.

Взаимодействие монофталоцианината индия PcInCl с солями $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{HCO}_2$) в дихлорметане или ТГФ приводит к комплексам общей формулы $[\text{Bu}_4\text{N}]^+ [\text{PcInX}_2]^-$. Процесс характеризуется мягкими условиями и высокими выходами целевых соединений.⁵⁶

Замещенные фталоцианинаты R^nPcInCl с реактивами Гриньяра $\text{R}'\text{MgCl}$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, 3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{F}_5$) в эфире или ТГФ образуют фталоцианиновые комплексы общей формулы $\text{R}^n\text{PcInR}'$ с выходами 12–70% (см.^{57,61}).

Реакцией фталоцианинатов PcMCl_2 с β -дикетонами в толуоле получены комплексы $\text{PcM}(\beta\text{-Dik})_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$),⁵⁹ а с клатрохелатными оксиматными комплексами, содержащими ионы Fe^{2+} , в смеси метанола и дихлорметана — клатрохелатные комплексы PcMClat ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Lu}$; Clat — клатратный анион).^{58,60}

III. Синтез гомолептических двухпалубных комплексов

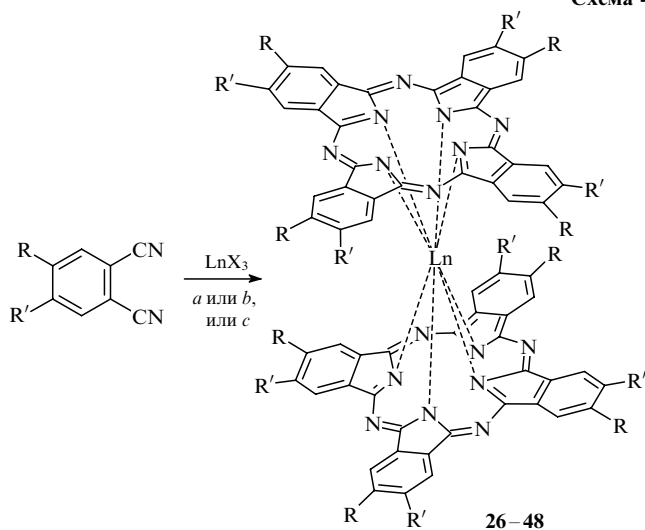
Наиболее изученными представителями комплексов «сэндвичевого» строения являются дифталоцианинаты, первые представители которых были получены русскими учеными⁶² еще в 1965 г. Основные методы синтеза дифталоцианинатов удобно разделить на три группы в зависимости от типа исходных соединений. Для получения гомолептических двухпалубных комплексов наиболее часто используют темплатный метод, а также металлизирование свободного лиганда или его дианинона.

1. Темплатный синтез на основе фталонитрила и его производных

Широкое применение темплатного метода для получения фталоцианинатов обусловлено прежде всего его технической простотой (см. раздел II.1). Однако в случае лантанидов и других металлов, способных образовывать с фталоцианинами комплексы с различным соотношением металл:лиганд, селективность темплатного синтеза зависит от многих факторов. Наиболее значимыми среди них являются температура, время реакции, природа исходных соединений — солей РЗЭ и производных фталевой кислоты (в основном фталонитрилов), — а также их соотношение. Для получения «сэндвичевых» комплексов необходимы более высокая температура и большая продолжительность процесса по сравнению с синтезом их монофталоцианиновых аналогов. Устойчивость дифталоцианинатов увеличивается при переходе от лантана к лютецию, однако введение объемных заместителей в периферийные положения лигандов может приводить к нарушению этой закономерности.

Первые дифталоцианиновые комплексы лантанидов **26** были получены и спектрально охарактеризованы Кириным и Москалевым.^{62,63} Нагревание (280–290°C) смеси фталонитрила с ацетатами РЗЭ в молярном соотношении 1:(4–8) в течение 40–90 мин приводило к дифталоцианинатам с выходами 10–15% (схема 4, условия *a*).

Схема 4



a — 250–350°, 0.5–4 ч; *b* — DBU, растворитель, 130–160°;
c — СВЧ (300–700 Вт), 5–10 мин.

Этот метод впоследствии был оптимизирован и использован рядом других исследователей для получения незамещенных^{64–67} комплексов **26**, а также серии замещенных дифталоцианинатов **27–36** (табл. 3).^{17, 26, 65, 69–74} Следует отметить, что наряду с дифталоцианинатами **36** авторам работы¹⁷ удалось выделить и спектрально охарактеризовать комплексы Gd, Yb и Lu с ковалентно «сшитыми» палубами,⁹⁶ однако их выход не превышал 1%. Электронные спектры поглощения данных комплексов характеризуются отсутствием Q-полосы, что объясняется нарушением ароматического сопряжения в макрокольцах при образовании ковалентных связей C–C между лигандами. Формирование подобных структур также отмечалось в случае фталоцианиновых комплексов титана⁹⁷ и ниобия.⁹⁸

В работах^{66, 67} синтез дифталоцианинатов **26** проводили при 300–310°C с последующей сублимацией полученных продуктов в вакууме, что позволило выделить целевые комплексы с выходами от 5 до 60% в зависимости от природы РЗЭ. При переходе от лантанидов конца ряда к лантанидам начала ряда выходы дифталоцианинатов РЗЭ уменьшаются, а выходы побочно образующихся свободных лигандов PcH_2

возрастают от 2 до 75%. Проведение процесса в запаянной ампуле при 290°C, а также использование для очистки полученных комплексов вместо возгонки хроматографии на оксиде алюминия позволило увеличить выходы дифталоцианинатов **26** для начала ряда РЗЭ до 50–60%.⁶⁵

Данная модификация темплатного метода была также успешно использована^{65, 69–72} для синтеза замещенных двухпалубных комплексов **27–31** (см. табл. 3). Несмотря на то что первоначально наблюдается формирование монофталоцианинатов,^{65, 73, 99, 100} элементы начала ряда образуют дифталоцианинаты уже через 5–10 мин после начала нагревания реакционной массы, а элементы конца ряда — через 1–1.5 ч.

Проведение темплатного синтеза в присутствии добавок оснований, в частности карбоната натрия, гидроксида или метилата калия, при 270–280°C в течение 15–25 мин приводит к дифталоцианинатам **26** в виде соответствующих солей $\text{M}^+[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}–\text{Lu}, \text{Y}$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) с выходами 36–41%.^{101–104} При обработке солей бромидом тетрабутиламмония или трис(додецил)октиламмония с количественными выходами образуются ионные соединения состава $[\text{Alk}_4\text{N}]^+[\text{Pc}_2\text{Ln}]^-$. Электрохимическое окисление данных анионных форм дифталоцианинов в дихлорметане приводит к нейтральным комплексам $[\text{Pc}^{2-}\text{Ln}^{3+}\text{Pc}^-] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ с высокими выходами.¹⁰² Образование радикальных форм из анионных под действием УФ-излучения отмечено также в работе¹⁰⁵ для растворов дифталоцианинатов в смеси дихлорметана и ацетонитрила.

Введение РЗЭ в реакцию темплатного синтеза дифталоцианинатов возможно не только в виде солей, но и в виде соответствующих металлов. Так, при нагревании спрессованной смеси порошкообразного иттербия, фталонитрила и иода (молярное соотношение 1 : 8 : 2) в запаянной ампуле при 200°C в течение 6 ч образуется дифталоцианинат иттербия **26** $[\text{Pc}_2\text{Yb}]_2$ в виде темно-фиолетовых кристаллов.¹⁰⁶ При использовании описанных выше условий были синтезированы аналогичные комплексы циркония(IV) и индия(III), причем индий вводили в реакцию в виде сплава с таллием.¹⁰⁷ Дифталоцианинаты циркония(IV) и гафния(IV) получали традиционным методом — сплавлением незамещенного фталонитрила или 4-*трет*-бутилфталонитрила с хлоридами этих металлов при 310–315°C в течение 4–5 ч (выходы 60–70%).^{108, 109}

Таблица 3. Темплатный синтез дифталоцианинатов РЗЭ (см. схему 4).

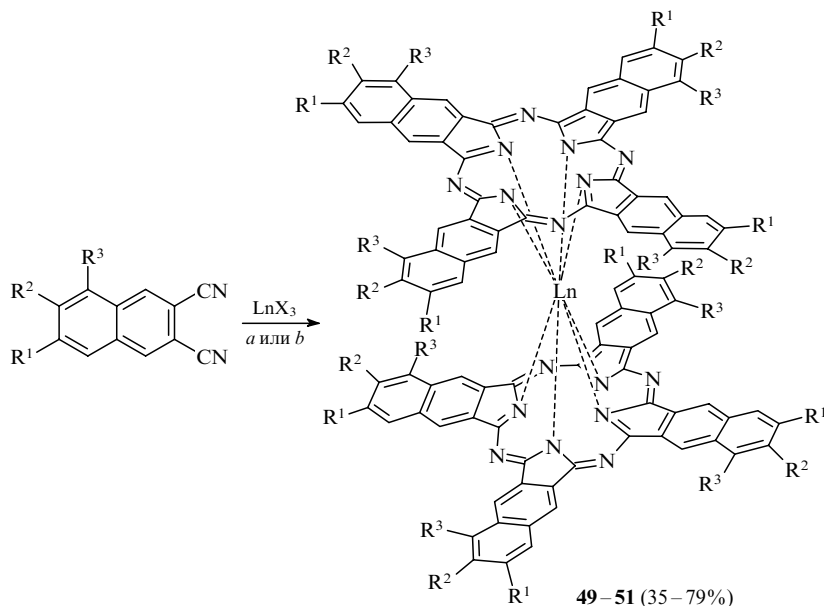
Со- еди- нение	R	R'	Ln	X	Усло- вия	Раство- ритель	Время, ч	Выход, %	Ссылки
26	H	H	La, Pr, Nd, Sm–Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	10–15	62–64
			Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	5	10	16
			Nd, Sm, Er, Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	50–60	65
			Pr, Nd, Sm–Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	5–60	66, 67
			Tb, Dy, Lu	AcO	<i>c</i>	—	См. ^a	> 70	68
27	H	Bu ^t	La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	60–80	65, 69
			Er, Gd, Lu	HCO ₂ , Cl	<i>a</i>	—	0.5–4	70	70
			Ce	BzO	<i>a</i>	—	0.5–4	52	71
			Er	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	12	24	38
			Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	—	72
28	H	(CF ₃) ₃ C	Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	—	72
29	H	Ph	Lu	HCO ₂	<i>a</i>	—	0.5–4	< 70	70
30	H	PhO	Lu	HCO ₂	<i>a</i>	—	0.5–4	70	70

Таблица 3 (окончание).

Со- еди- нение	R	R'	Ln	X	Усло- вия	Раство- ритель	Время, ч	Выход, %	Ссылки
31	Br	Bu ^t	Lu	HCO ₂	<i>a</i>	—	0.5–4	70	70
32	H	Pr ⁿ O	Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	—	26
33	H	Bu ^t CH ₂	Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	—	26
34	Me	Me	Tb, Lu	AcO	<i>a</i>	—	2–3.5	—	73
	Et	Et	Eu, Dy, Lu	AcO, acac	<i>b</i>	iso-C ₅ H ₁₁ OH	15–20	11–53	74
	Bu ⁿ	Bu ⁿ	Eu, Dy, Lu	AcO, acac	<i>a</i>	—	2–8	22–49	74
			Eu, Dy, Lu	AcO, acac	<i>b</i>	iso-C ₅ H ₁₁ OH	15–20	6–46	74
			Eu, Dy, Lu	AcO, acac	<i>c</i>	—	См. ^a	16–23	74
	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	Eu, Gd	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	13	68–72	75
			Y	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	13	68–72	76
35	MeO	MeO	Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	—	73
	Pr ⁿ O	Pr ⁿ O	Sm, Tm, Lu	HCO ₂ , AcO	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	8	61–66	77
	Bu ⁿ O	Bu ⁿ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	—	78
	n-C ₅ H ₁₁ O	n-C ₅ H ₁₁ O	Eu, Gd	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	8	75–79	75
			Y	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	8	75–79	76
	n-C ₆ H ₁₃ O	n-C ₆ H ₁₃ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	—	78
	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	—	78
			La–Nd, Sm–Tm, Y	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	12	9–63	79
	n-C ₉ H ₁₉ O	n-C ₉ H ₁₉ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	—	78
	n-C ₁₀ H ₂₁ O	n-C ₁₀ H ₂₁ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	24	80
			Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	24	20	81
	n-C ₁₂ H ₂₅ O	n-C ₁₂ H ₂₅ O	Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	20	82
			Nd, Eu, Er, Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	15–23	80
			Pr, Nd, Eu–Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	20–30	78
			Ce	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	12	22	83
	n-C ₁₄ H ₂₉ O	n-C ₁₄ H ₂₉ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	—	78
			Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	24	14	81
	n-C ₁₆ H ₃₃ O	n-C ₁₆ H ₃₃ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	—	78
			Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	24	11	81
	n-C ₁₈ H ₃₇ O	n-C ₁₈ H ₃₇ O	Er	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	27	80
			Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	24	12	81
36		O(CH ₂ CH ₂ O) ₄	Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	—	84
			Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	19	85
			Lu	AcO	<i>a</i>	—	0.5–4	35	17
37		O(CH ₂ CH ₂ O) ₅	Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	7	85
38	MeO(CH ₂ CH ₂ O) _n (<i>n</i> = 1, 3, 4)	MeO(CH ₂ CH ₂ O) _n (<i>n</i> = 1, 3, 4)	Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	8–22	6.5–12	85, 86
	MeO(CH ₂ CH ₂ O) ₂	MeO(CH ₂ CH ₂ O) ₂	Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	18	6	85, 86
			Eu	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	8	31	87
39	3,4-(C _n H _{2n+1} O) ₂ . .C ₆ H ₃ O (<i>n</i> = 12, 13)	3,4-(C _n H _{2n+1} O) ₂ . .C ₆ H ₃ O (<i>n</i> = 12, 13)	Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	8	20	88
40	BnO	BnO	Nd, Sm, Dy, Lu	HCO ₂ , AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	8	37–55	89
41	n-C _n H _{2n+1} S (<i>n</i> = 8, 10, 12, 14, 16, 18)	n-C _n H _{2n+1} S (<i>n</i> = 8, 10, 12, 14, 16, 18)	Eu, Tb, Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	21.5–44	26–44	90
	n-C ₆ H ₁₃ S	n-C ₆ H ₁₃ S	Sm, Gd, Dy	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	48	29–36	91
42	H	n-C ₁₂ H ₂₅ S	Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	20	8.1	92
43	H	cyclo-C ₃ H ₇	Lu	AcO	<i>b</i>	iso-C ₅ H ₁₁ OH	12	< 25	23
44	H	n-C ₅ H ₁₁ O	Er	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	12	30	38
45	PhO	PhO	Eu, Ho, Lu	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	8	36–43	93
46	PhS	PhS	Eu	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	8	42	93
47	Me ^b	Me ^b	Dy, Er, Tm, Lu	HCO ₂ , AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	5	66–72	94
48	CN	CN	Nd	AcO	<i>b</i>	Сульфолан	3	—	95

^a Время реакции — 5–10 мин; ^b заместители находятся в положениях 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22 и 24 фталоцианинового лиганда.

Схема 5



49: $R^1 = \text{Bu}^t$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Br}$, $\text{Ln} = \text{Lu}$; **50:** $R^1 = \text{Bu}^t$, $R^2 = R^3 = \text{H}$; $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Er, Y}$;

51: $R^1 = R^2 = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$, $R^3 = \text{H}$, $\text{Ln} = \text{Eu}$; $\text{X} = \text{OAc, acac}$; *a* — 280°C , 2–4 ч; *b* — DBU, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, 190°C , > 18 ч.

Для инициирования комплексообразования помимо термического сплавления применяли и энергию микроволнового излучения (см. схему 4, условия *c*). Использование СВЧ-излучения позволяет сократить продолжительность реакции с нескольких часов до нескольких минут. К настоящему времени опубликовано всего две работы,^{68,74} посвященные темплатному синтезу дифталоцианинатов РЗЭ данным методом. Незамещенные комплексы Pc_2Ln ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Lu}$) (**26**) получали⁶⁸ облучением (650–700 Вт) смеси фталонитрила и соли соответствующего РЗЭ в течение 6–10 мин (выходы > 70%). Однако в случае *трет*-бутилзамещенных дифталоцианинатов **27** выходы целевых комплексов не превышали 10%. Позднее⁷⁴ удалось получить *n*-бутилзамещенные комплексы **34** с более высокими выходами (см. табл. 3). Для их синтеза оптимальными оказались более мягкие условия — мощность облучения 300–450 Вт и время реакции 5–8 мин, что свидетельствует о более высокой реакционной способности исходного 4,5-дибутилфталонитрила по сравнению с 4-*трет*-бутилфталонитрилом в реакциях комплексообразования, инициируемых СВЧ-излучением.

Третий способ темплатного синтеза дифталоцианинатов, наиболее часто использующийся в последние годы для получения комплексов с заместителями различной природы, характеризуется относительно мягкими условиями реакции: кипячение смеси соответствующего фталонитрила и соли РЗЭ в присутствии DBU в протонном растворителе (обычно в пентаноле или гексаноле) в течение 5–48 ч (см. схему 4, условия *b*). Очистку целевых продуктов проводят в основном фильтрованием реакционной массы от нерастворимых примесей с последующим хроматографированием фильтрата. Выходы незамещенного (**26**)¹⁶ и замещенных (**27**, **34–48**) дифталоцианинатов находятся в пределах 6–79% (см. табл. 3)^{38,74–95}, причем минимальные значения характерны для комплексов лютеция, а максимальные — для элементов середины ряда (Eu, Gd). В то же время при увеличении объема периферийных заместителей в лигандах выходы соответствующих дифталоцианинатов уменьшаются (см. табл. 3).

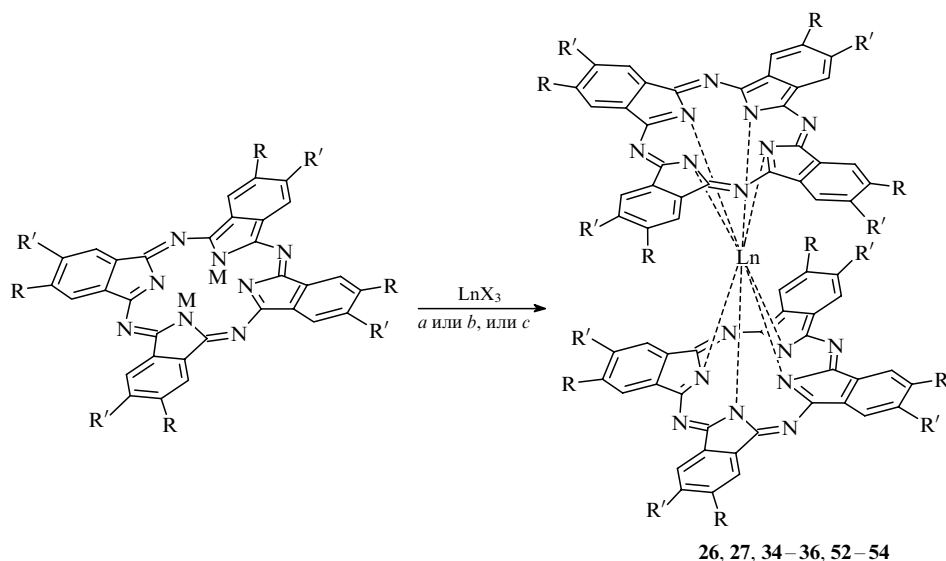
Темплатный метод использовали также для синтеза ряда замещенных динафталоцианиновых комплексов РЗЭ **49–51** (схема 5).^{110–112} Реакция ацетата лютеция с расплавом 5-бром-7-*трет*-бутилнафталонитрила (см. схему 5, условия *a*) приводит к динафталоцианинату **49**, при этом в ходе процесса не удается зафиксировать образования мононафталоцианината, что свидетельствует о его быстром превращении в целевой двухпалубный комплекс.¹¹⁰ Соединения **50**, **51** получали кипячением смеси соответствующих нафталонитрилов и ацетилацетонатов РЗЭ в *n*-октаноле в присутствии DBU (условия *b*). Выходы продуктов составляли 35–79% и постепенно уменьшались при переходе от элементов начала ряда РЗЭ к элементам конца ряда.^{109–110} Как отмечают авторы работы¹¹¹, растворитель и температура оказывают существенное влияние на протекание реакции: при замене *n*-октанола на *n*-пентанол, *n*-гексанол, ТХБ или 1-хлорнафталин (1-ХН) целевые продукты в этой реакции не образуются.

2. Металлирование свободного фталоцианинового лиганда

Синтез двухпалубных комплексов РЗЭ с использованием соответствующих безметалльных фталоцианинов позволяет избежать многих характерных для темплатных реакций побочных процессов, главным из которых является осмоление исходных фталогенов. Однако управление селективностью превращений в данном случае зачастую осложнено стерическими факторами, возникающими при комплексообразовании между первоначально образующимся монофталоцианинатов и вторым свободным лигандом. Поэтому получать дифталоцианинаты с высокими выходами часто не удается, в особенности для элементов конца ряда с минимальными ионными радиусами.

Подходы к синтезу дифталоцианинатов из соответствующих лигандов (или их литиевых производных) и ацетатов (или ацетилацетонатов) лантанидов представлены на схеме 6. Реакции проводят в основной среде, используя либо фталоцианинат щелочного металла (как правило, лития),

Схема 6



M = H, Li; a — основание, растворитель, Δ , 1–3 ч; b — DBU, СВЧ (240 Вт), 10 мин; c — растворитель, Δ .

либо слабоосновный растворитель — хинолин, *n*-октанол и др. Этим методом (см. схему 6, условия c) в хинолине или ТХБ получен ряд незамещенных фталоцианинов **26** (выходы 9–33%),^{75, 76, 113, 114} а при использовании в качестве растворителя *n*-октанола — алкоксизамещенные дифталоцианинаты **35** и **52**^{115, 116} (табл. 4). В то же время авторы работы⁷⁵ отмечают, что попытки синтеза гексадека-*n*-гептил- (**34**, R = R' = *n*-C₇H₁₅) и гексадека-*n*-пентоксизамещенных (**35**, R = R' = *n*-C₅H₁₁O) дифталоцианинов европия и гадолиния в ТХБ при 220°C были неудачными.

Для алкилзамещенных дифталоцианинов **34** (*n* = 2, 4) в настоящее время разработаны^{39, 40} синтетические методы, которые позволяют селективно и с высокими выходами (см. табл. 4) получать комплексы редкоземельных элементов как середины (см. схему 6, условия a), так и конца (условия c) ряда.

В качестве основания некоторые исследователи (см., например,^{37–40, 117, 118, 121–125}) использовали DBU (см. схему 6, условия a, b). Так, авторы работ^{117, 118} пишут, что им удалось получить окта(*трет*-бутил)замещенные дифтало-

цианинаты лантана, тербия и диспрозия (**27**) в присутствии DBU под действием СВЧ-излучения мощностью 240 Вт с выходами 61–63% (см. табл. 4). Однако приведенные ими спектральные данные, в частности ЭСП, указывают на то, что конечными соединениями являются монофталоцианинаты.

В работах^{37, 121–124} описан синтез окта(15-краун-5)замещенных дифталоцианинов ряда лантанидов и иттрия (**36**). Целевые продукты были получены при кипячении смеси соответствующего лиганда, соли РЗЭ и DBU (молярное соотношение 1.5 : 1 : 2) в 1-ХН с выходами 15–45%. Следует отметить, что структура синтезированного таким способом дифталоцианината иттербия подтверждена не только спектральными методами, но и результатами РСА.¹²³ Дальнейшая оптимизация условий синтеза, заключающаяся в изменении соотношения лиганд:(соль РЗЭ):DBU до 1 : 1.5 : 10, позволила^{124, 125} получить окта(15-краун-5)замещенный дифталоцианинат лантана в виде смеси радикальной ($[(R_4Pc^{2-})La^{3+}(R_4Pc^{\cdot-})]^+$) и анионной ($[La^{3+}(R_4Pc^{2-})_2]^-$) форм с общим выходом 70%.

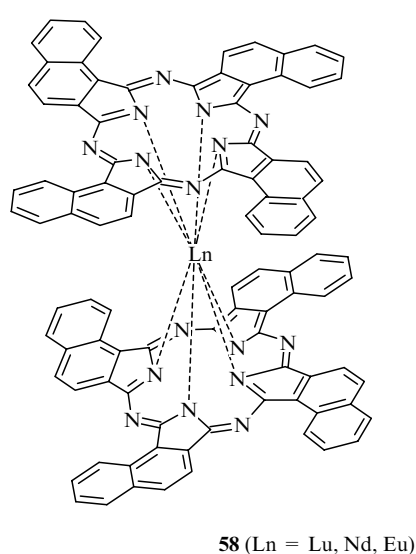
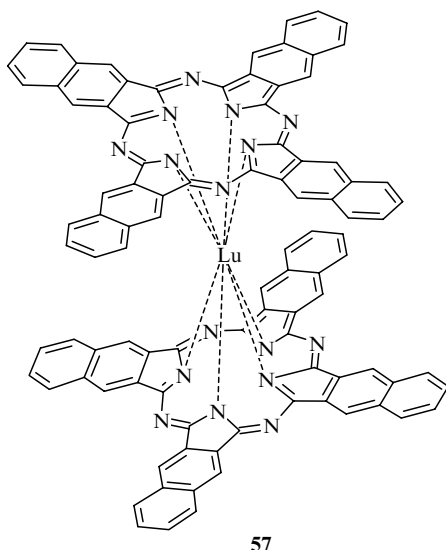


Таблица 4. Синтез дифталоцианинатов РЗЭ по схеме 6.

Соединение	R	R'	M	Ln	X	Условия	Основание	Растворитель	T, °C	Время, ч	Выход, %	Ссылки
26	H	H	H	Lu	AcO	<i>c</i>	—	Хинолин	240	22	9	113
			Li	La, Pr, Nd, Sm – Lu	асас	<i>c</i>	—	TCB	220	4	12–33	114
			Li	Eu, Gd	асас	<i>c</i>	—	TCB	220	10	32, 25	75
			Li	Y	асас	<i>c</i>	—	TCB	220	10	27	76
27	H	Bu ^t	H	La, Tb, Dy	AcO	<i>b</i>	DBU	—	20	См. ^a	61–63	117, 118
34	n-C _n H _{2n+1} (<i>n</i> = 2, 4)	n-C _n H _{2n+1} (<i>n</i> = 2, 4)	H	Lu	AcO	<i>c</i>	—	n-C ₁₆ H ₃₃ OH	230	1	85–90	39, 40
			H	Er	AcO	<i>c</i>	—	n-C ₁₆ H ₃₃ OH	230	1	89–90	39, 40
			H	Eu	AcO	<i>a</i>	DBU	n-C ₆ H ₁₃ OH	160	2–3	87–95	39, 40
	n-C _n H _{2n+1} (<i>n</i> = 8, 12, 18)	n-C _n H _{2n+1} (<i>n</i> = 8, 12, 18)	H	Lu	AcO	<i>a</i>	n-C ₅ H ₁₁ OK	n-C ₅ H ₁₁ OH	135	—	—	119, 120
			H	Lu	AcO	<i>a</i>	n-C ₅ H ₁₁ OK	n-C ₅ H ₁₁ OH	135	—	—	119, 120
35	Bu ⁿ O	Bu ⁿ O	H	Yb, Lu	AcO	<i>c</i>	—	n-C ₈ H ₁₇ OH	190	—	—	115
36	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄		H	Gd, Yb, Y	AcO	<i>a</i>	DBU	1-ClC ₁₀ H ₇	260	2	15–35	121–124
			H	La	AcO	<i>a</i>	DBU	1-ClC ₁₀ H ₇	260	1	70	124, 125
			H	Sm, Dy, Tm	AcO	<i>a</i>	DBU	1-ClC ₁₀ H ₇	260	2	40–45	37
			H	Eu, Lu, Y	асас	<i>c</i>	—	n-C ₈ H ₁₇ OH	190	9	21–49	116
52	Et ₂ HCO ^b	H	H	Eu, Lu, Y	асас	<i>c</i>	—	n-C ₈ H ₁₇ OH	190	9	21–49	116
53	4-(n-C ₁₈ H ₃₇ O)C ₆ H ₄	4-(n-C ₁₈ H ₃₇ O)C ₆ H ₄	H	Lu	AcO	<i>a</i>	n-C ₅ H ₁₁ OK	n-C ₅ H ₁₁ OH	135	—	—	126
54	n-C _n H _{2n+1} OCH ₂ (<i>n</i> = 8, 12, 18)	n-C _n H _{2n+1} OCH ₂ (<i>n</i> = 8, 12, 18)	H	Lu	AcO	<i>a</i>	n-C ₅ H ₁₁ OK	n-C ₅ H ₁₁ OH	135	—	< 40	127, 128

^a Время реакции 10 мин; ^b заместители находятся в положениях 1, 8, 15 и 22 фталоцианинового лиганда.

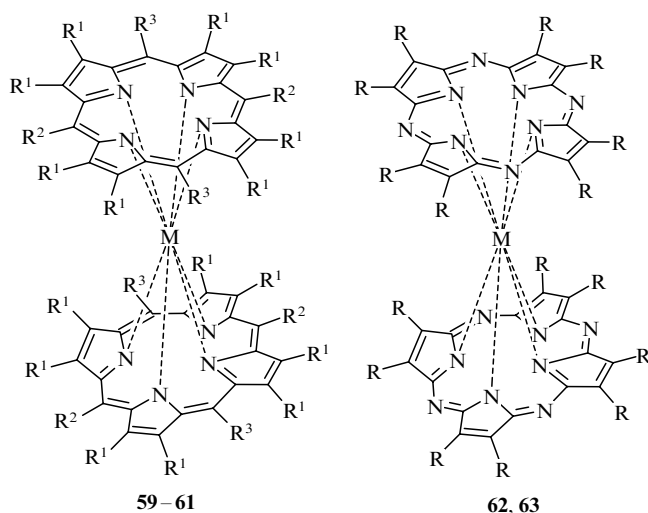
В работах ^{119, 120, 126–128} описан ряд дифталоцианинатов лютеция (**34**, **53** и **54**) с объемными заместителями, проявляющих мезогенные свойства. Данные соединения синтезированы с выходами до 40% с применением в качестве основания амилата калия, полученного *in situ* при растворении металлического калия в амиловом спирте (см. табл. 4).

Синтез дифталоцианиновых комплексов исходя из свободных лигандов осуществлен не только для РЗЭ, но и для некоторых других металлов. Так, реакцией незамещенного фталоцианината натрия с хлоридами урана(IV) или тория(IV) (1-ХН, 12 ч) получены «сэндвичевые» комплексы Pc_2M ($M = U, Th$) (**55**) с выходами 7.8 и 6.2% соответственно.¹²⁹ Выходы же незамещенного и окта(*мет*-бутил)-замещенного дифталоцианинатов титана(IV) R_3Pc_2Ti ($R = H, Bu^t$) (**56**), образующихся в результате взаимодействия соответствующих свободных лигандов с тетрахлоридом титана в кипящем ДМСО в течение 15–20 мин, достигают 40%.¹³⁰

Незамещенные комплексы лютеция с 2,3-нафталоцианином ¹³¹ (**57**) и 1,2-нафталоцианином (**58**, $L_n = Lu$) получали из соответствующих литиевых солей и ацетата лютеция в хинолине или 1-ХН (выходы 47 и 60% соответственно).

Поскольку каждый из макроциклов 1,2-нафталоцианина в комплексе **58** ($L_n = Lu$) существует в виде четырех структурных изомеров (группы симметрии C_{4h} , D_4 , C_{2v} , C_s), нами приведен только один из возможных изомеров динафталоцианина с симметрией лигандов C_{4h} . В работе ²⁷ сообщается о получении аналогичных комплексов неодима и европия. Однако условия синтеза и выходы конечных соединений авторами не обсуждаются, а также отсутствуют убедительные доказательства строения полученных соединений.

Следует отметить, что синтез двухпалубных комплексов РЗЭ и других металлов с порфиринами (**59–61**) и тетраазапорфиринами (**62**, **63**) проводят, используя в качестве исходных соединений исключительно соответствующие свободные лиганды.



- 59:** $R^1 = H, R^2 = 4-MeOC_6H_4, R^3 = 4-Py, M = La$;
60: $R^1 = Et, R^2 = R^3 = H; M = La, Ce, Pr, Nd, Sm-Lu, Y$;
61: $R^1 = H, Et; R^2 = R^3 = H, Ph; M = Zr, Hf$;
62: $R = Pr^{n+}; M = Ce, Eu, Lu$;
63: $R = Et, M = Zr$.

Соединения **59** ($M = La$),¹³² **60** ($M = La, Ce, Pr, Nd, Sm-Gd$)^{133, 134} и **62** ($M = Ce$)¹³⁵ получают кипячением свободных порфиринов и тетраазапорфиринов с ацетилацетонатами лантанидов в ТХБ в течение 20–48 ч (выходы до 80%). Цирконий и гафний вводят в данную реакцию в виде диэтил-амидов $M(NEt_2)_4$ ($M = Zr, Hf$), которые далее при взаимо-

действии с соответствующими лигандами в толуоле образуют комплексы **61** и **63** с выходами 54–61%.^{136, 137} Синтез биспорфиринов середины и конца ряда РЗЭ либо проводят в *n*-гексаноле (соединения **62** ($M = Eu, Lu$) получены с выходами 36 и 44% соответственно),¹³⁵ либо используют так называемый «raise-by-one-story»-метод (см. следующий раздел) (комплексы **60** ($M = Tb-Lu, Y$) получены с выходами 60–80%).¹³⁴

3. Аксиальное замещение у иона металла

Прямое взаимодействие предварительно полученного однопалубного комплекса со свободным лигандом, приводящее к соответствующим «сэндвичевым» производным, в литературе получило название метода «raise-by-one-story». Он используется в основном для синтеза гетеролептических и смешанно-лигандных комплексов, описанных в следующих разделах. Однако известно несколько примеров синтеза этим методом гомолептических двухпалубных производных. Так, при взаимодействии монофталоцианината олова(IV) $PcSnCl_2$ с фталоцианином натрия в кипящем 1-ХН в течение 1.5 ч образуется дифталоцианинат Pc_2Sn .¹³⁸ Реакция однопалубных комплексов РЗЭ состава $(TPyP)L_n(acac)$ ($L_n = Sm, Eu, Gd$; $TPyP$ — дианион мезо-тетра(4-пиридил)порфирина) с соответствующими лигандами при кипячении в ТХБ в течение 24–72 ч приводит с выходами 25–40% к биспорфинам $(TPyP)_2L_n$.¹³⁹ Данный метод также с успехом использован для получения комплексов второй половины ряда РЗЭ и иттрия **60** ($M = Tb-Lu, Y$) исходя из однопалубных комплексов лантанидов и литиевой соли свободного порфирина (выходы 60–80%).¹³⁴

IV. Синтез гомолептических трехпалубных комплексов

1. Темплатный синтез в расплаве фталонитрилов

Первое предположение об образовании трехпалубных фталоцианинатов РЗЭ было сделано в работах русских ученых ^{63, 140} в 1967 г. При сплавлении смеси фталонитрила и ацетатов лантанидов при 280–290 °С в течение 1 ч наряду с двухпалубными комплексами были получены соединения, для которых на основании спектральных данных и результатов элементного анализа была предложена структура биядерных трифталоцианинатов **64** состава Pc_3L_n ($L_n = Pr, Nd, Er, Lu$).

Позднее нагреванием соответствующих фталонитрилов с ацетатами или хлоридами РЗЭ в интервале температур 230–290 °С синтезированы такие комплексы для всего ряда лантанидов, включая иттрий,^{141–143} а также получен краун-замещенный ¹⁷ фталоцианинат лютеция **65**. Однако строгое обоснование структуры трифталоцианинатов долгое время оставалось предметом дискуссий. Лишь в 1999 г. было проведено рентгеноструктурное исследование ¹⁴⁴ фталоцианината **65**, однозначно доказавшее его существование в виде биядерного трехпалубного комплекса (рис. 2).

Трехпалубные фталоцианиновые комплексы индия и висмута синтезировали с использованием темплатного метода. При нагревании смеси фталонитрила и порошкообразного сплава индия с оловом при 210 °С образуется трехпалубный комплекс Pc_3In ,¹⁴⁵ а сплавление фталонитрила с селенидом висмута, взятых в молярном соотношении 12:1, в вакуумированной ампуле при 220 °С в течение 24 ч приводит к трифталоцианинату Pc_3Bi .¹⁴⁶ Выходы продуктов в обеих работах не указаны, однако приведены результаты РСА, подтверждающие структуру целевых комплексов. Другая

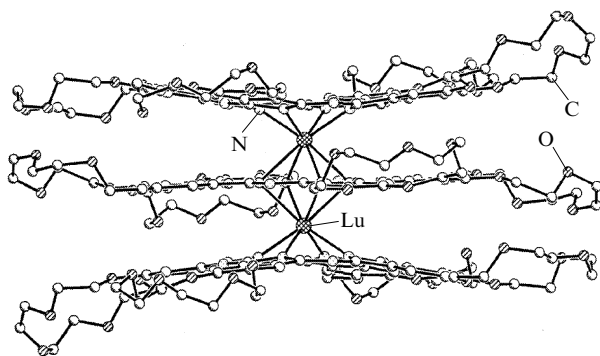
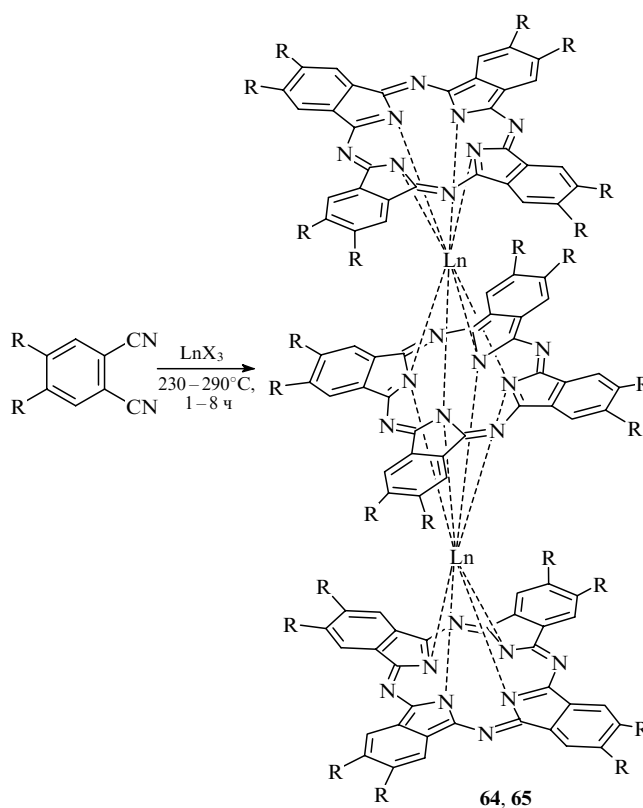


Рис. 2. Кристаллическая структура краунзамещенного трифталоцианината лутетия **65**.¹⁴⁴

группа исследователей¹⁴⁷ получала комплекс висмута нагреванием фталонитрила и ацетата висмута при 310°C. Это позволило сократить время реакции до 30 мин и выделить целевой фталоцианинат Pc_3Bi_2 с выходом 63%.

2. Металлирование свободного фталоцианинового лиганда

Краунзамещенные фталоцианинаты **65** ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}$) были получены^{121, 124} взаимодействием соответствующего лиганда с ацетатами РЗЭ в присутствии DBU (молярное соотношение лиганд : (соль РЗЭ) : DBU = 1.5 : 1 : 2) в растворе 1-ХН (схема 7, условия *a*); выходы комплексов оказались невысокими (10–15%). Позднее авторы работы¹⁴⁸ модифицировали данную реакцию, проводя ее в отсутствие основания и используя в качестве исходных соединений ацетилацетонаты

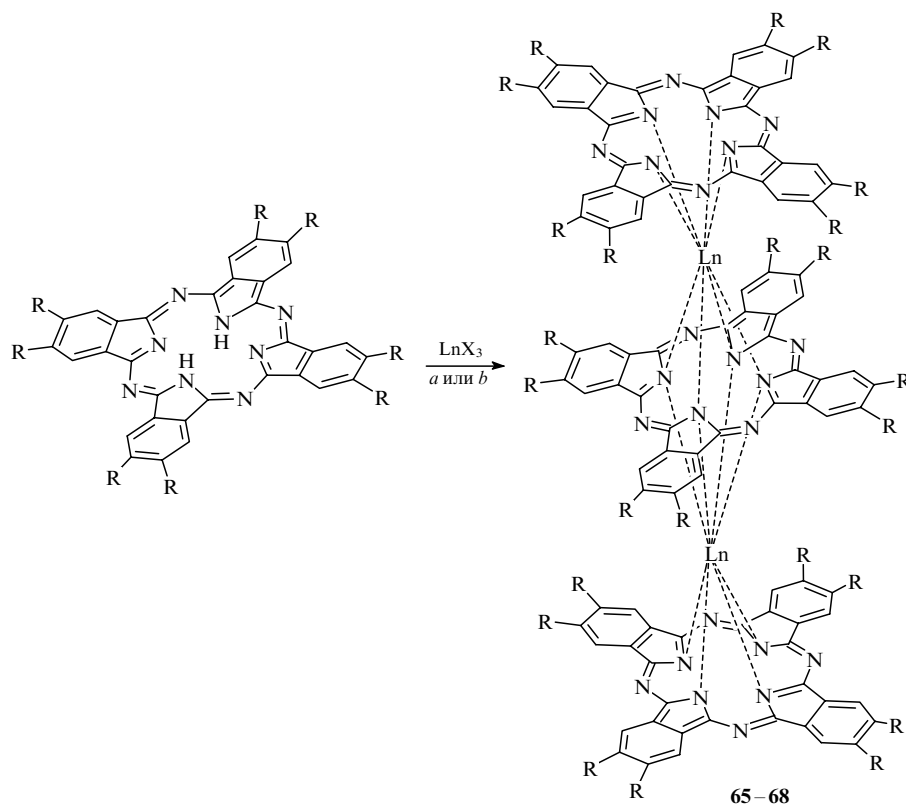


64: $\text{R} = \text{H}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$;

65: $\text{R} - \text{R} = \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$, $\text{Ln} = \text{Lu}$.

$\text{X} = \text{OAc}, \text{Cl}$.

Схема 7

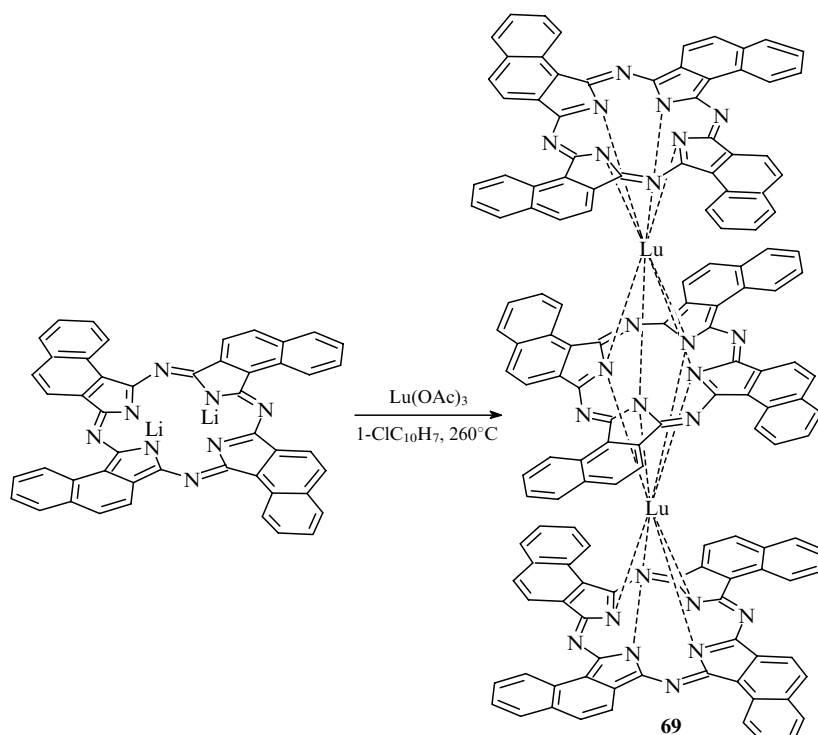


65: $\text{R} - \text{R} = \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$; **66:** $\text{R} = \text{Bu}^n\text{O}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$;

$\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Er}, \text{Eu}$; $\text{R} = \text{Et}$ (**67**), Bu^n (**68**); $\text{X} = \text{OAc}, \text{acac}$;

a — DBU, 1- $\text{ClC}_{10}\text{H}_7$, 260°C, 2 ч; *b* — растворитель (ТСВ или $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, или $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$), Δ .

Схема 8



РЗЭ (молярное соотношение лиганд: соль = 1 : 3), что позволило в более мягких условиях (ТХБ, 210°C) получить трифталоцианинаты **65** (Ln = Nd, Tb) с выходами 62 и 68% соответственно. Именно этим методом удалось синтезировать малоустойчивый трехпалубный комплекс лантана **65** (Ln = La), недоступный другими способами.¹⁴⁹

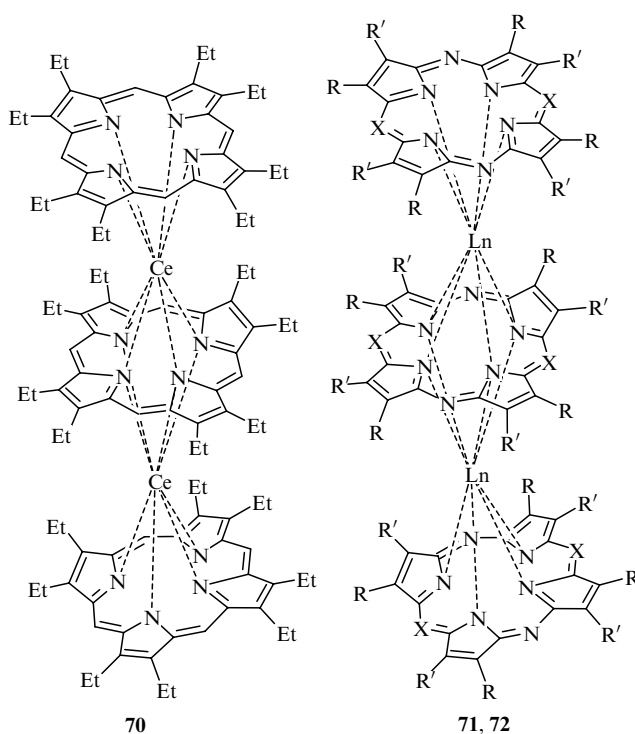
Бутоксизамещенные комплексы **66** синтезировали^{150, 151} в *n*-октаноле (см. схема 7, условия *c*) кипячением при 190°C смеси свободного лиганда и ацетата РЗЭ, взятых в молярном соотношении 1 : 2.6 (выходы 76–83%). Очистку от дифталоцианинатов, образующихся в данных реакциях в качестве побочных продуктов, проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — CHCl₃)¹⁵⁰ или на основном оксиде алюминия, используя в качестве элюента CH₂Cl₂¹⁵¹ либо смесь CHCl₃–MeOH (97.5 : 2.5).¹⁴⁸ Для более эффективного разделения продуктов авторы работ^{150, 151} применили метод гель-фильтрации на полимерном носителе Bio-Beads S-X1 (элюент — бензол).

Описанный выше способ синтеза послужил основой при разработке селективных подходов к получению алкилзамещенных⁴⁰ трифталоцианинатов **67** и **68** (см. схему 7). Так, реакция в *n*-октаноле исходного лиганда и соли лантанида (молярное соотношение 1 : 1) при уменьшении количества растворителя в 3 раза приводит в случае ацетата европия к комплексам **67** и **68** с выходами 92 и 87% соответственно. В случае лютеция и эрбия выход трехпалубных фталоцианинатов снижается, при этом образуются значительные количества моно- и дифталоцианинатов, что авторы работы⁴⁰ связывают с недостаточно жестким температурным режимом реакции (190°C). Действительно, нагревание исходных соединений в *n*-гексадеканоле при 280°C в течение 1 ч приводит к трифталоцианинатам эрбия и лютеция (**67**, **68**) с выходами 88–93%.

Переметаллированием литиевой соли 1,2-нафталоцианина ацетатом лютеция в 1-ХН с выходом 55–60% получено соединение **69**. Данный продукт, по аналогии с соответствующим динафталоцианинатом **58** (Ln = Lu), был выделен в виде смеси структурных изомеров (см. раздел III.2), один из которых приведен на схеме 8 (группа симметрии лигандов

C_{4h}). До настоящего времени это единственный пример гомолептического трехпалубного комплекса РЗЭ с нафталоцианинами.^{48, 152}

В литературе описаны трехпалубные комплексы РЗЭ, содержащие другие лиганды тетрапиррольного типа. Взаимодействием свободных октаэтилпорфирина или тетраметилтетраэтилдизапорфиринов с ацетилацетонатами церия и европия в кипящем ТХБ в течение 18–20 ч с выходами до 12% были получены соответствующие «сэндвичевые» комплексы **70**¹³³ и **71**.¹⁵³ При взаимодействии октапропил-тет-

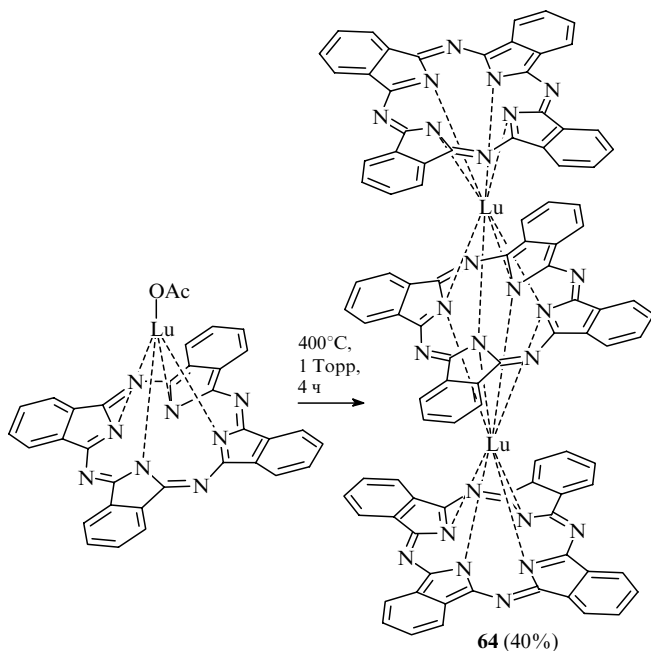


71: X = CH, R = Me, R' = Et; Ln = Ce, Eu;
72: X = N, R = R' = Prⁿ, Ln = Eu.

раазапорфирина с иодидом европия(II) в *n*-гексаноле в течение 24 ч образуется комплекс **72** (выход 9%).¹³⁵

3. Вакуумная сублимация монофталоцианината

Необычный метод синтеза незамещенного трифталоцианината лютеция **64** ($R = H$) предложен в работе¹⁵⁴. Нагреванием монофталоцианината $PcLu(OAc) \cdot 2H_2O$ в вакууме (~ 1 Торр) при $400^\circ C$ в течение 4 ч был получен целевой продукт с выходом 40%.



Следует отметить, что предположение об образовании трехпалубных комплексов типа **64** в результате вакуумной сублимации (10^{-6} Торр) продуктов темплатной реакции фталонитрила с ацетатами лантанидов ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu$) при $300-420^\circ C$ высказывалось еще в 1986 г. авторами работы¹⁴². Однако в то время структура

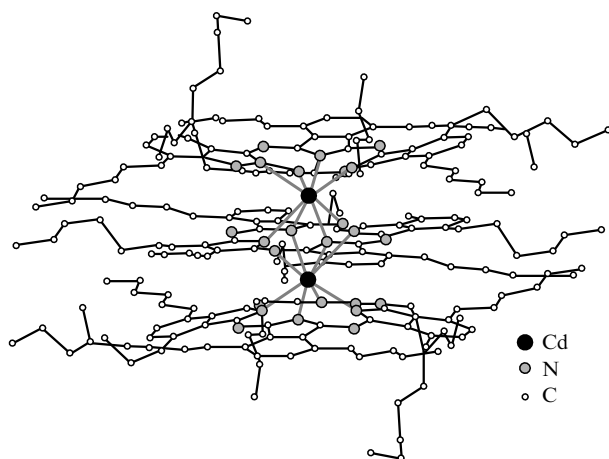


Рис. 3. Кристаллическая структура *n*-гексилзамещенного трифталоцианината кадмия **73**.¹⁵⁵

трифталоцианинатов еще не была однозначно доказана (см. раздел IV.2), что являлось существенным препятствием для правильной интерпретации многих экспериментальных фактов и затрудняло разработку направленного синтеза этих соединений.

Уникальный трехпалубный комплекс кадмия **73** получен Куком и соавт.¹⁵⁵ в результате медленной кристаллизации фталоцианината кадмия из смеси ТГФ–MeOH (рис. 3). Структура комплекса **73** доказана методом РСА. Полученный комплекс оказался малоустойчив, о чем свидетельствует отсутствие пика молекулярного иона в MALDI-TOF-масс-спектре. Более того, в нейтральной форме трифталоцианинат двухвалентного кадмия должен содержать два дополнительных протона, т.е. иметь состав $[2H] \cdot [Pc_3Cd_2]$, однако ни их наличия, ни присутствия других противоионов в структуре комплекса исследователям обнаружить не удалось. Примеры получения «сэндвичевых» комплексов РЗЭ и других металлов аналогичным способом в литературе отсутствуют.

V. Синтез гетеролептических и смешанно-лигандных двухпалубных комплексов

К настоящему времени синтезированы пять типов двухпалубных комплексов РЗЭ, содержащих разные тетрапиррольные лиганды, три из которых относятся к гетеролептическим (комплексы состава фталоцианин–фталоцианин, фталоцианин–нафталоцианин, порфирин–порфирин) и два — к смешанно-лигандным (фталоцианин–порфирин, нафталоцианин–порфирин).

Существующие подходы к синтезу гетеролептических и смешанно-лигандных комплексов лантанидов с фталоцианинами можно разделить на четыре группы в зависимости от типов реагирующих соединений: 1) взаимодействие двух разных фталонитрилов в присутствии солей лантанидов; 2) взаимодействие однопалубных комплексов РЗЭ с замещенными или незамещенными фталонитрилами либо их аналогами; 3) взаимодействие двух различных фталоцианиновых лигандов или их металлических (обычно литиевых) производных с солями лантанидов; 4) взаимодействие однопалубных комплексов РЗЭ со свободными лигандами или их металлическими производными. При этом первые два подхода следует относить к темплатному синтезу, а два последних — к прямому синтезу.

Данная часть обзора классифицирована по типам целевых комплексов. Используемые для получения каждого класса структур синтетические методы рассматриваются в соответствующих разделах по увеличению их эффективности, согласно литературным данным.

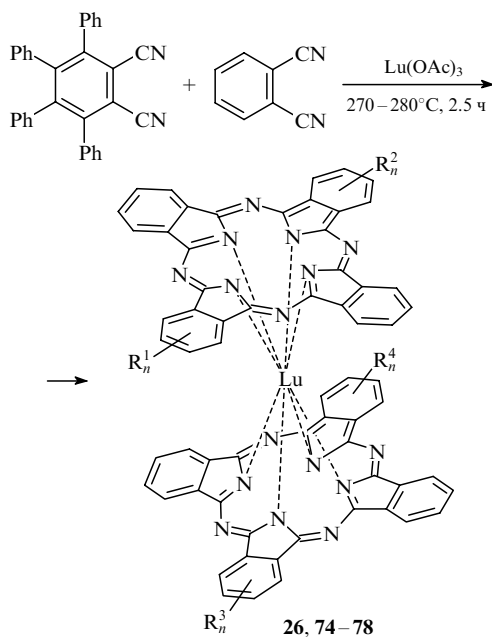
1. Комплексы состава фталоцианин–фталоцианин

Наиболее простым и в то же время наименее эффективным способом получения гетеролептических комплексов фталоцианинов является темплатное взаимодействие двух различных фталонитрилов в присутствии соли РЗЭ. Формально в данной реакции можно ожидать образования девяти рандомных дифталоцианиновых комплексов. Кроме того, в случае, когда от двух до шести изоиндольных фрагментов отличаются от остальных, возможно образование до 17 структурных изомеров. Таким образом, при прочих равных условиях (примерно одинаковая реакционная способность взаимодействующих динитрилов, отсутствие стерических

факторов и т.п.) полное число потенциально образующихся комплексов достигает 21.

Так, авторы работы¹⁵⁶ провели сплавление эквимольной смеси 4-пропоксифталонитрила и 4-*трет*-бутилфталонитрила с ацетатом лютеция при 270–280°C в течение 4 ч и полученную смесь подвергли хроматографической очистке. В результате была выделена с выходом 4.6% фракция, состоящая из позиционных изомеров дифталоцианина с четырьмя *трет*-бутильными и четырьмя пропоксидными группами, и охарактеризована масс-спектрометрически (метод FAB).

В работе¹⁵⁷ использована стратегия стерически направленного синтеза, позволившая существенно сократить число продуктов реакции и выделить их в индивидуальном виде. Взаимодействие незамещенного и тетрафенилзамещенного фталонитрилов (последний создает стерические препятствия для темплатной конденсации) в присутствии ацетата лютеция (схема 9) приводит к трем гомолептическим (**26**, **74**, **75**) и трем гетеролептическим (**76**–**78**) комплексам. Все шесть полученных продуктов были разделены методом ТСХ и охарактеризованы данными элементного анализа и электронной спектроскопии.



- 26:** $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$;
74: $R_4^1 = R_4^3 = Ph_4$, $R^2 = R^4 = H$;
75: $R_4^1 = R_4^2 = R_4^3 = R_4^4 = Ph_4$;
76: $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R_4^3 = Ph_4$;
77: $R^1 = R^2 = H$, $R_4^3 = R_4^4 = Ph_4$;
78: $R_4^1 = R_4^3 = R_4^4 = Ph_4$, $R^2 = H$.

Темплатное взаимодействие незамещенного и краунзамещенного фталонитрилов с ацетатом лютеция осуществлено^{158, 159} в кипящем *n*-гексаноле в присутствии DBU. В результате получена многокомпонентная смесь, содержащая помимо дифталоцианинатов однопалубные комплексы, исходные динитрилы и продукты их олигомеризации. Разделение данной смеси многоступенчатой хроматографией позволило выделить дифталоцианинат **79** с выходом 3%. Для последнего в дальнейшем было изучено взаимодействие краун-эфирного заместителя с ионами щелочных металлов.¹⁵⁹

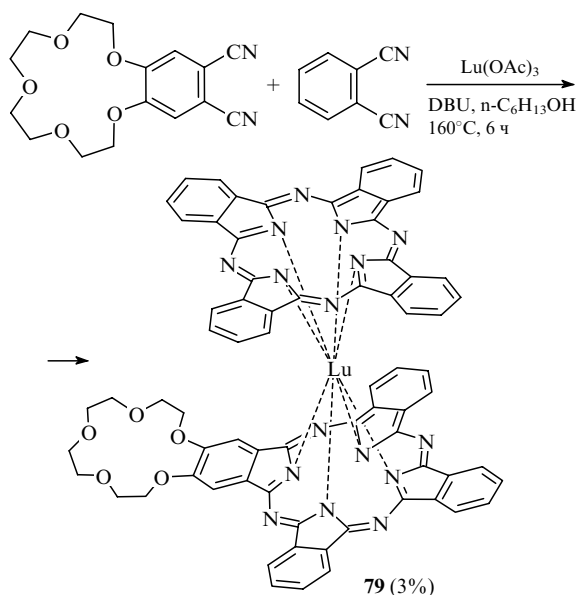
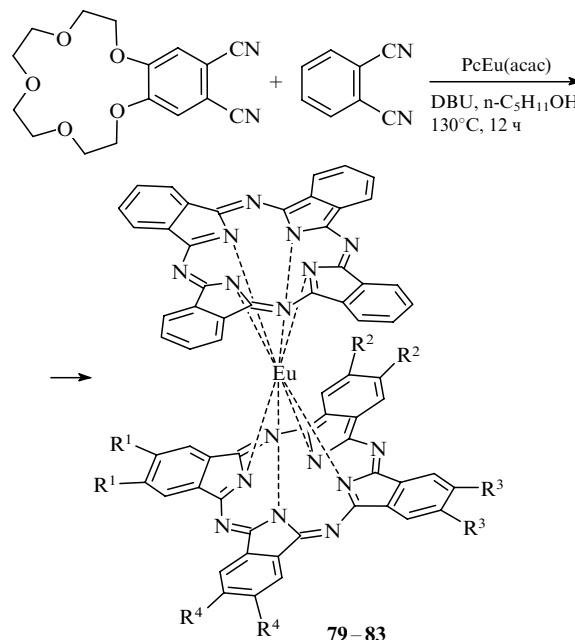


Схема 9

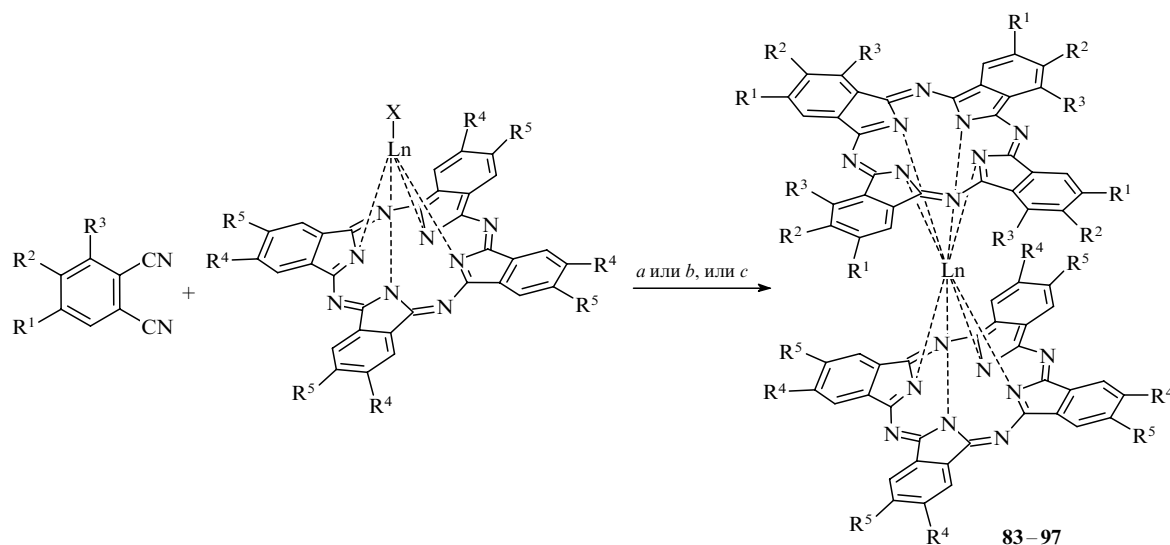
Более селективным методом синтеза гетеролептических дифталоцианинатов является взаимодействие однопалубных комплексов РЗЭ и соответствующих динитрилов. Так, при реакции незамещенного и краунзамещенного фталонитрилов с монофталоцианинатов европия (схема 10) с выходом 13% образуется соединение **79**.¹⁶⁰ Наряду с последним из реакционной массы с помощью хроматографии на силикагеле (элюент — $CHCl_3$) были выделены и охарактеризованы спектральными методами гетеролептические дифталоцианинаты **80**–**83**.

Схема 10



- 79:** $R^1 - R^1 = O(CH_2CH_2O)_4$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$ (13%);
80: $R^1 - R^1 = R^3 - R^3 = O(CH_2CH_2O)_4$, $R^2 = R^4 = H$ (5%);
81: $R^1 - R^1 = R^2 - R^2 = O(CH_2CH_2O)_4$, $R^3 = R^4 = H$ (8%);
82: $R^1 - R^1 = R^2 - R^2 = R^3 - R^3 = O(CH_2CH_2O)_4$, $R^4 = H$ (12%);
83: $R^1 - R^1 = R^2 - R^2 = R^3 - R^3 = R^4 - R^4 = O(CH_2CH_2O)_4$ (11%).

Схема 11



a — 240–310°C, 0,5–3 ч; *b* — DBU, растворитель, 130–160°C, 2–20 ч; *c* — Li, *n*-C₅H₁₁OH, 130°C, 17 ч.

Реакция монофталоцианинатов с нитрилами одного типа использована для получения гетеролептических комплексов **83–97** (схема 11, табл. 5).

Синтез фталоцианинатов **83–90** проведен также сплавлением исходных соединений при большом (обычно 20-кратном) молярном избытке соответствующих нитрилов, которые одновременно выступают в качестве реагентов и среды (см. схему 11, условия *a*).^{19, 20, 22, 30, 161, 162}

По данным работ^{19–21}, гетеролептические комплексы, содержащие акцепторные (**85–87**) и объемные (**88–90**) заместители в лигандах, образуются с выходами от 28 до 75% (см. табл. 5). Строение полученных соединений доказано на основании результатов элементного анализа, ИК-спектров и ЭСП, однако исследования с привлечением методов масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР в этих работах отсутствуют. Кроме того, для ряда полученных комплексов не наблюдается типичного bathochromного сдвига Q-полос поглощения в электронных спектрах, который характерен для дифталоцианинатов при переходе от элементов конца ряда РЗЭ к элементам начала ряда. Таким образом, несмотря на высокие выходы целевых продуктов, приведенные авторами доказательства их строения недостаточно убедительны.

Гетеролептические дифталоцианинаты образуются также в спиртовых растворах под действием DBU (см. схему 11, условия *b*). Авторы работ^{37, 76, 85, 93, 163–165} синтезировали и достоверно охарактеризовали комплексы **83, 91–96**, содержащие алкильные или алкоксильные заместители различной природы. Выходы целевых продуктов в зависимости от объема заместителей и природы РЗЭ составляли 7,5–43% (см. табл. 5). Следует отметить, что соединения **96** представляют собой^{164, 165} уникальный пример хиральных дифталоцианинов. Наличие объемного заместителя в α-положении бензольных фрагментов приводит к формированию лиганда исключительно с группой симметрии *C_{4h}* и, как следствие, к существованию дифталоцианинатов **96** в виде пары энантиомеров. При использовании в качестве основания амилата лития, полученного *in situ* при растворении металлического лития в пентаноле (см. схему 11, условия *c*), с выходом 31,6% получен¹⁵⁶ дифталоцианинат лютеция **97**, существующий в виде смеси структурных изомеров.

Следует отдельно упомянуть об уникальном методе, использованном³⁷ для синтеза гетеролептического комплекса **83** (Ln = La). Поскольку невозможно получить монофталоцианинат лантана,¹²³ синтез соединения **83** нельзя провести по схеме 11. В то же время попытка статистической реакции между незамещенным и 15-краун-5-замещенным фталоцианинатами лития в присутствии La(acac)₃·H₂O оказалась неудачной. Поэтому сначала из незамещенного дифталоцианината лантана и 15-краун-5-замещенного лиганда был синтезирован трифталоцианинат состава [(R₄Pc²⁻)La³⁺(Pc²⁻)·La³⁺(Pc²⁻)] (R — 15-краун-5-эфирный фрагмент), который при выдерживании в CHCl₃ разлагался с образованием продукта **83** с общим выходом 31%. Можно предположить, что соединение **83** (Ln = La) получается по схеме 6 (условия *b*), так как именно этим методом с высоким выходом синтезирован¹²³ гомолептический дифталоцианинат лантана **36** (табл. 4). Однако авторы работы³³ о проведении такой реакции не сообщают, что, вероятно, связано с образованием в ней сложной смеси продуктов.

По схеме 11 синтезированы дифталоцианинаты диспрозия и лютеция **98** (условия *b*, растворитель — *n*-C₆H₁₃OH),¹⁶⁶ а также би- (**99**) и триядерный (**100**) комплексы лютеция (условия *c*).^{167–169}

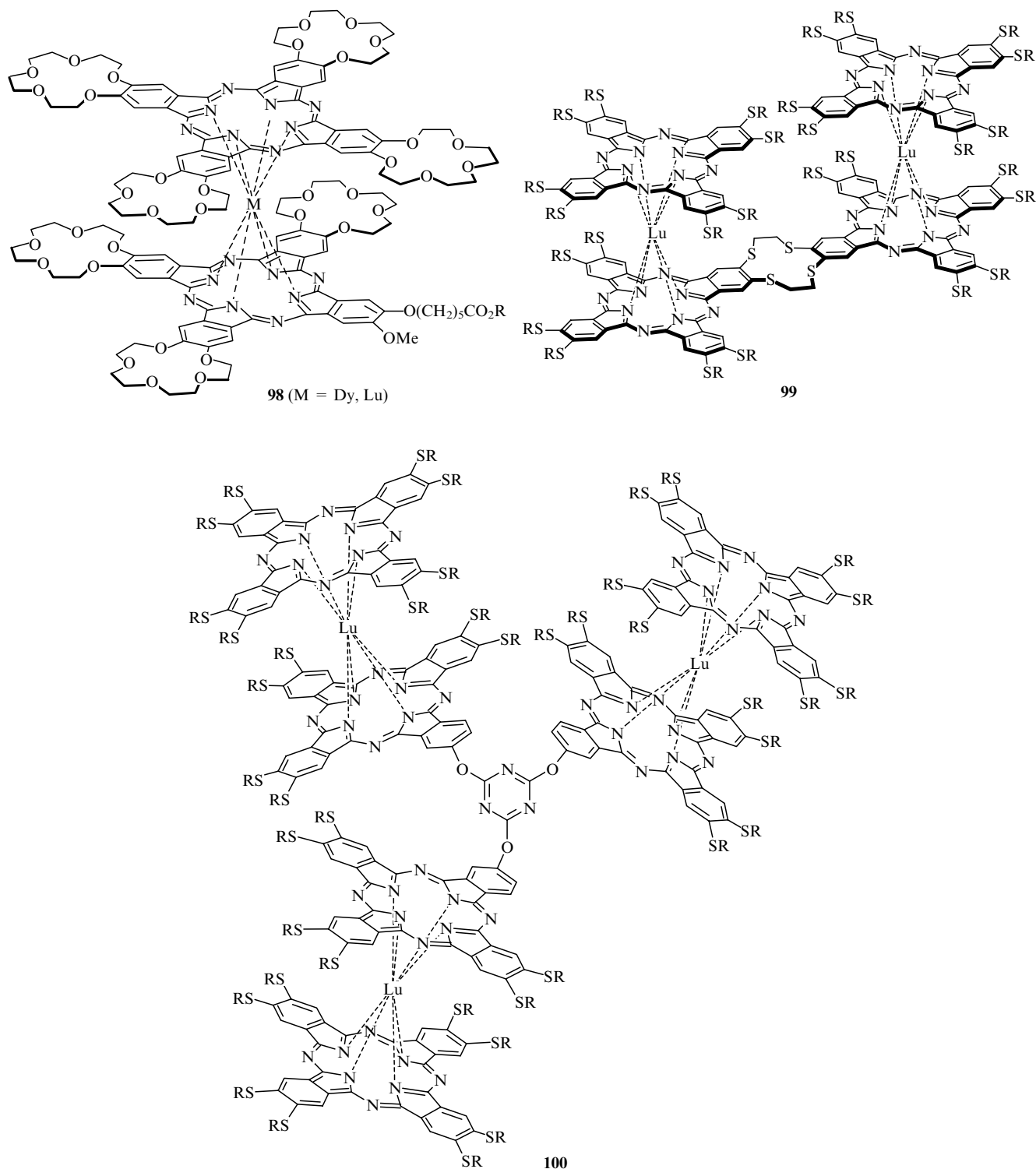
В качестве исходных монофталоцианинатов в данных реакциях использованы несимметричные комплексы на основе лигандов А₃Б-типа, которые получены методом статистической конденсации соответствующих нитрилов¹⁶⁶ или дииминоизоиндолинов^{167–169} с выходами не более 20%. На стадии образования гетеролептических дифталоцианинатов выходы комплексов **98** составляют 10–20%,¹⁶⁶ для соединений **99** и **100** — 34,4 и 41% соответственно.^{167–169} Однако суммарный выход соединений **98–100** на двух стадиях едва превышает 8%. Кроме того, для соединений **99** и **100**, к сожалению, отсутствуют данные масс-спектрометрии, что позволяет усомниться в достоверности приведенных структур.

В работах^{170–172} синтез гетеролептических дифталоцианинатов **84** и **101** осуществлен реакцией соответствующих лигандов с ацетатом лютеция (схема 12). Авторы работы¹⁷⁰ для получения комплекса **84** воздействовали на смесь реагентов СВЧ-излучением в присутствии DBU, однако выход

Таблица 5. Синтез гетеролептических дифталоцианинатов РЗЭ по схеме 11.

Соединение ^a	R ¹	R ²	R ⁴	R ⁵	Ln	X	Условия	Растворитель	Выход, %	Ссылки
83	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄		H	H	Lu	AcO	<i>a</i>	—	14	161
	H	H	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄		Sm, Dy, Tm	AcO	<i>b</i>	См. ^b	31–43	37
84	H	H	H	Bu ^t	Lu	Cl	<i>a</i>	—	—	30, 162
85	H	H	H	Cl	Sm, Ho, Er, Lu, Y	Cl	<i>a</i>	—	28–61	19, 20
			H	Bu ⁿ	Er	Cl	<i>a</i>	—	28–61	19, 20
86	H	H	H	Br	Er, Y	Cl	<i>a</i>	—	43–55	20
			H	Bu ⁿ	Er	Cl	<i>a</i>	—	43–55	20
87	H	NO ₂	H	H	Nd, Sm, Ho, Er, Lu, Y	Cl	<i>a</i>	—	31–57	19, 20
88	H	H	H		Nd, Eu, Lu	AcO, HCO ₂	<i>a</i>	—	62–75	22
89	H	H	H		Nd, Eu, Lu	AcO, HCO ₂	<i>a</i>	—	52–67	22
90	H	H	H	Ph ₂ CHC(O)NH	Nd, Eu, Lu	AcO, HCO ₂	<i>a</i>	—	56–71	22
91	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	H	H	Eu, Y	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	32, 28	76, 163
92	n-C ₅ H ₁₁ O	n-C ₅ H ₁₁ O	H	H	Eu, Y	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	27, 25	76, 163
93	PhO	PhO	H	H	Eu, Ho, Lu	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	26–29	93
94	PhS	PhS	H	H	Eu	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	30	93
95	MeO(CH ₂ CH ₂ O) ₃	MeO(CH ₂ CH ₂ O) ₃	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄		Lu	AcO	<i>b</i>	n-C ₆ H ₁₃ OH	7.5	85
96	H	H	H	H	Sm–Lu, Y	acac	<i>b</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	15–31	164, 165
97	H	Bu ^t	H	Pr ⁿ O	Lu	AcO	<i>c</i>	n-C ₅ H ₁₁ OH	31.6	156

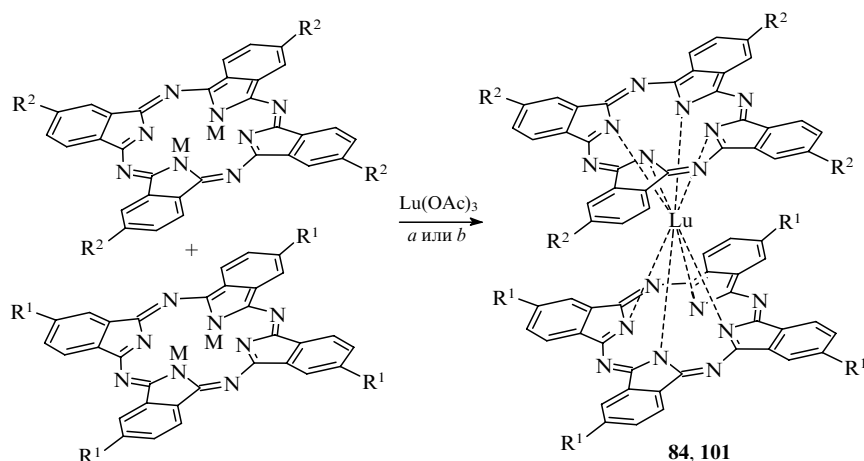
^a В соединении **96** R³ = Et₂HCO, в остальных случаях R³ = H; ^b растворитель — 1-ClC₁₀H₁₇–BuⁿOH, 1 : 1 (об.).



продукта ими не указан, а приведенный электронный спектр скорее соответствует спектру монофталоцианината. Достоверно охарактеризованный комплекс **84** получен¹⁷¹ кипячением смеси литиевых солей лигандов и ацетата лютеция в 1-ХН в течение 1 ч с выходом 20% (см. схему 12, условия *b*). Замена хлорнафталина на основной хинолин, а также увеличение времени синтеза до 24 ч позволили синтезировать обладающий мезогенными свойствами амфифильный дифталоцианинат **101** (выход 47%).¹⁷²

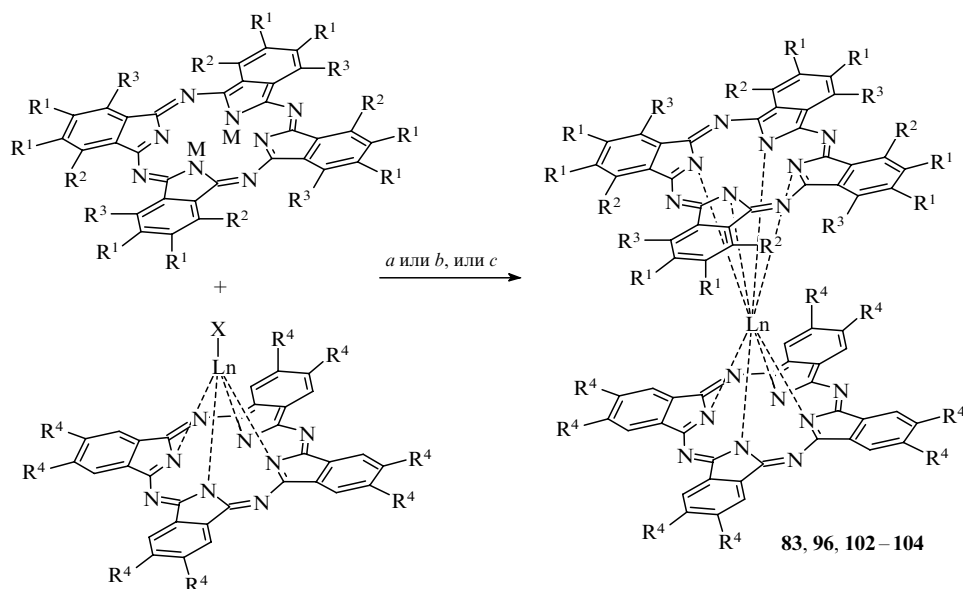
Еще один вариант синтеза гетеролептических дифталоцианинатов — взаимодействие однопалубных комплексов РЗЭ с соответствующими лигандами в апротонном или протонном растворителе (схема 13, условия *a*). Эта реакция, впервые проведенная японскими учеными¹⁷³ в 1993 г., также относится к «raise-by-one-story»-методу, поскольку процесс образования дифталоцианината в ходе синтеза происходит в одну стадию.

Схема 12



$M = H, Li$; $R^1 = H, R^2 = Bu^t$ (**84**); $R^1 = MeO(CH_2CH_2O)_8, R^2 = n-C_{12}H_{25}O$ (**101**);
 a — DBU, СВЧ (240 Вт), 10 мин; b — хинолин или $1-ClC_{10}H_7$, $240-260^\circ C$, 1–24 ч.

Схема 13

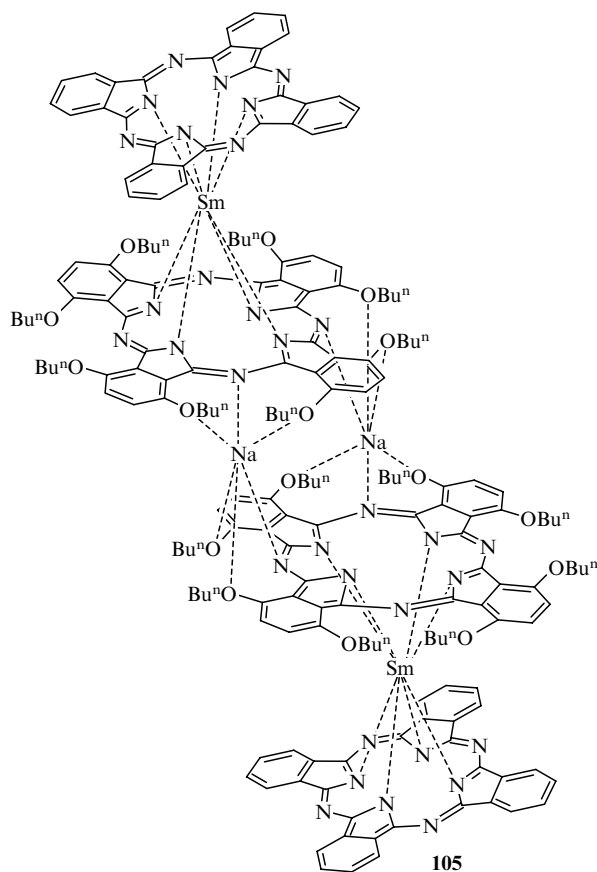


83: $R^1-R^1 = O(CH_2CH_2O)_4, R^2 = R^3 = R^4 = H, Ln = Lu$; **96**: $R^1 = R^2 = R^4 = H, R^3 = Et_2HCO, Ln = Sm-Lu, Y$;
102: $R^1 = R^4 = H, R^2 = R^3 = Bu^tO, Ln = Sm, Eu, Gd$; **103**: $R^1 = Bu^n, R^2 = R^3 = R^4 = H, Ln = Eu, Lu$;
104: $R^1 = Bu^n, R^2 = R^3 = H, R^4 = Cl, X = OAc$; $Ln = Eu, Lu$; $X = OAc, acac$;
 a — $n-C_8H_{17}OH$ или $1-ClC_{10}H_7$, $190-260^\circ C$, 8 ч; b — DBU, TCB- $n-C_{16}H_{33}OH$ (50:1 (об.)), $220^\circ C$, 2 ч;
 c — TCB- $n-C_{16}H_{33}OH$ (50:1 (об.)), $220^\circ C$.

По схеме 13 получены комплексы **83**,^{159, 173, 174} **96**¹⁶⁵ и **102**,^{175, 176} однако предложенные авторами условия синтеза позволили выделить целевые соединения с выходами < 32%. Более того, как и во всех описанных выше случаях (см. схемы 9–12), наряду с гетеролептическими продуктами в реакции образуются примерно равные количества соответствующих гомолептических дифталоцианинатов, что и является причиной столь низких выходов целевых соединений. Избежать образования побочных продуктов путем модификации условий синтеза (см. схему 13, условия b, c) удалось авторам работы¹⁷⁷ при получении дифталоцианинатов **103** и **104**, содержащих лиганды как с донорными (Bu^n), так и с акцепторными (Cl) заместителями. Показано, что для фор-

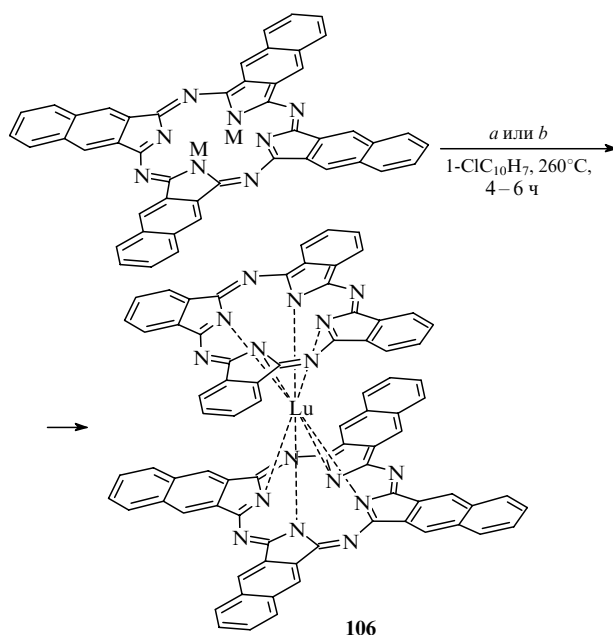
мирования комплексов европия оптимальными являются условия b , комплексы же лютетия селективно образуются в условиях c . Выходы соединений **103** и **104** составляют 71–85%.

Среди полученных по схеме 13 соединений следует отдельно отметить комплексы **102**, имеющие Bu^tO -заместители в α -положениях одного из фталоцианиновых лигандов. Эта особенность строения позволила получить из них под действием гидроксида натрия так называемые «псевдочетырёхпалубные» комплексы **105**,¹⁷⁵ представляющие собой ионные соединения, в которых в качестве аниона выступает одноэлектронно восстановленная форма дифталоцианина.



2. Комплексы состава фталоцианин – нафталоцианин

Первое упоминание о комплексах состава фталоцианин – нафталоцианин относится к 1986 г. (работа Субботина и соавт.¹⁶²). К настоящему времени комплексов, содержащих одновременно фталоцианиновые и нафталоцианиновые макроциклы, известно относительно мало, что обусловлено в первую очередь недостаточным развитием методов их получения. Реакцией эквимольных количеств фталонитрила и 2,3-нафталонитрила в присутствии солей лютеция под

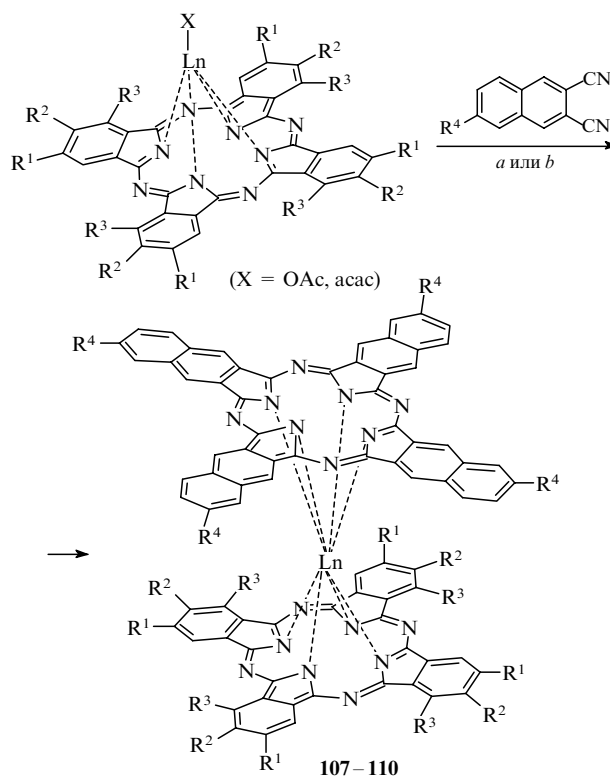


M = Li, Na; a — PcLuOAc ; b — PcLi_2 , $\text{Lu}(\text{OAc})_3$.

действием DBU в кипящем *n*-гексаноле получены¹⁷⁸ комплексы со следующими соотношениями изоиндольных и бензизоиндольных фрагментов (в скобках указано содержание, %): 8:0 (1), 7:1 (5.5) и смеси рандомеров 6:2 (20), 5:3 (37), 4:4 (28), 3:5 (7), 2:6 (1.5). Гетеролептический комплекс NcLuPc (**106**) из данной смеси авторам работы¹⁷⁸ выделить не удалось. Несколько позже это соединение синтезировали прямым взаимодействием нафталоцианината щелочного металла с монофталоцианинатом лютеция¹⁷⁹ или с фталоцианинатом лития в присутствии ацетата лютеция.¹³¹ Однако в обоих случаях авторами отмечено образование значительных количеств соответствующих гомолептических продуктов, выход комплекса **106** не превышал 17%.

По аналогии с гетеролептическими дифталоцианинатами (см. раздел V.1, схема 11) были получены замещенные комплексы **107–110**. Синтез проводили темплатным методом, исходя из монофталоцианинатов РЗЭ, в расплаве¹⁶² или в растворе нафталонитрилов в *n*-октаноле (схема 14).¹⁸⁰ Селективность такого подхода оказалась невысокой — выходы соединений **107–110** составляли 25–59%, что обусловлено не только процессами образования побочных гомолептических продуктов, но и олигомеризацией и осмолением исходных нитрилов. Следует отметить, что хиральное соединение **110**, по аналогии с дифталоцианинатами **96** (см. раздел V.1), существует в виде смеси энантиомеров.¹⁸⁰

Схема 14



107: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{Bu}^t$; Ln = Lu, Sm;

108: $\text{R}^1 = \text{Et}_2\text{HCO}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, Ln = Sm;

109: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$, Ln = Sm;

110: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Et}_2\text{HCO}$; Ln = Sm, Eu, Y;

a — 250–270°C, 1.5–2 ч; b — DBU, *n*-C₈H₁₇OH, 190°C, 7 ч.

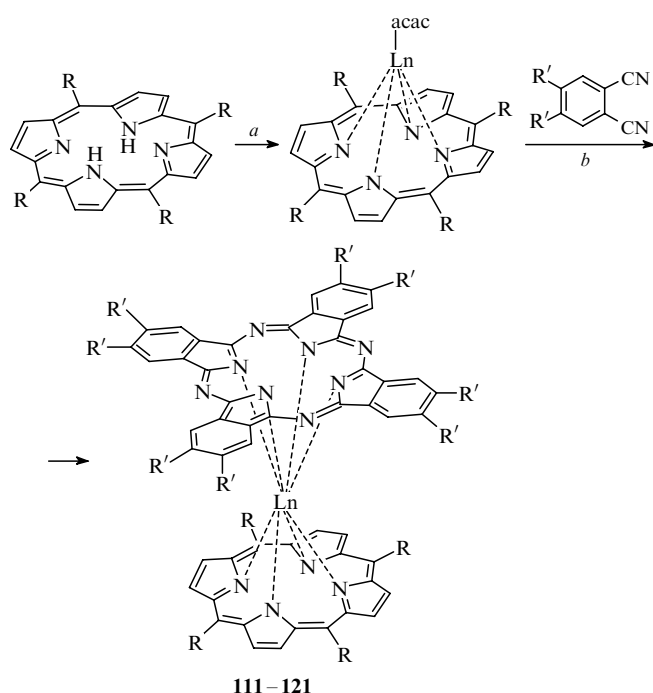
3. Комплексы состава фталоцианин – порфирин

Главной особенностью синтеза порфириносодержащих, в том числе и смешанно-лигандных, «сэндвичевых» комплексов РЗЭ является введение порфиринового фрагмента исключительно в виде сформированного лиганда. Как и в случае гетеролептических дифталоцианинатов (см. раздел V.1), для

получения фталоцианин-порфириновых комплексов используются стратегии темплатного и прямого синтеза.

Так, металлирование свободных порфиринов солями РЗЭ в ТХБ или *n*-октаноле приводит к соответствующим однопалубным комплексам, которые далее под действием DBU в спиртовых средах^{181–183} реагируют с фталонитрилами с образованием соединений **111–121** (схема 15). Выходы продуктов зависят как от природы лантанидов, так и от заместителей в лигандах, варьируя в пределах 2–69%. Например, в случае комплексов **116** максимальные выходы (до 36%) отмечены¹⁸³ для элементов середины ряда, ионные радиусы которых, по мнению авторов, задают оптимальное расстояние между лигандами, обуславливая тем самым наиболее эффективное стабилизирующее перекрывание их π -орбиталей. В то же время введение объемных заместителей в периферийные положения макроциклов приводит к закономерному уменьшению выходов целевых соединений.¹⁸¹

Схема 15

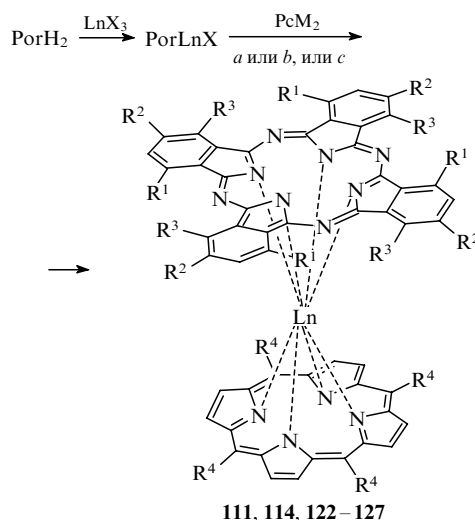


R = Ph: Ln = Eu, Y; R' = H (**111**), *n*-C₇H₁₅ (**112**); Ln = Eu, R'–R' = O(CH₂CH₂O)₄ (**113**); R = 4-Py, Ln = Eu, Y; R' = H (**114**), *n*-C₇H₁₅ (**115**); R = 4-ClC₆H₄; Ln = La, Nd, Pr, Sm–Lu, Y; R' = H (**116**); Ln = Eu, R' = *n*-C₇H₁₅ (**117**); R = 4-MeOC₆H₄, Ln = Eu: R' = H (**118**), *n*-C₇H₁₅ (**119**); R = 4-Bu^tC₆H₄, Ln = Eu: R' = H (**120**), *n*-C₇H₁₅ (**121**);
a — Ln(acac)₃, TCB или *n*-C₈H₁₇OH, 190–220°C, 4–6 ч;
b — DBU, *n*-C₅H₁₁OH или *n*-C₈H₁₇OH, 130–190°C, 12 ч.

Прямое взаимодействие однопалубных порфиринов РЗЭ со свободным фталоцианином или его литиевым производным протекает в целом более эффективно, чем темплатный синтез, приводя к смешанно-лигандным комплексам **111**,¹⁸⁴ **114**,¹⁸⁵ **122–127**^{186–189} (схема 16) с выходами от низких до высоких. Так, соединения **111** и **114** синтезированы^{184,185} в ТХБ с выходами 60–85%, а комплексы **122** и **123** — в кипящем *n*-октаноле¹⁸⁶ с выходами 24–61% (см. схему 16, условия б).

На примере комплекса европия **122** были получены первые нанотрубки, сформированные из «сэндвичевых» фталоцианин-порфириновых комплексов РЗЭ с использованием нанопористого анодированного оксида алюминия в качестве

Схема 16



M = H, Li; X = acac, OAc, Cl, I;

111: R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = Ph; Ln = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Er, Lu, Y;

114: R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = 4-Py; Ln = Ce, Eu, Gd;

122: R¹ = R² = H, R³ = Et₂HCO, R⁴ = 4-ClC₆H₄;

Ln = Sm, Eu, Y;

123: R¹ = R³ = BuⁿO, R² = H, R⁴ = 4-ClC₆H₄, Ln = Y;

124: R¹ = R³ = H, R² = Bu^t, R⁴ = 4-Bu^tC₆H₄, Ln = Lu;

125: R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = 4-MeC₆H₄, Ln = Eu;

126: R¹ = R³ = H, R² = Bu^t, R⁴ = 4-MeC₆H₄; Ln = Ce, Eu;

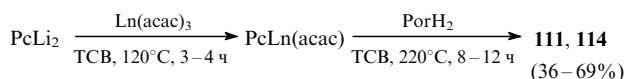
127: R¹ = R³ = H, R² = Bu^t, R⁴ = *n*-C₅H₁₁, Ln = Ce;

a — DBU, СВЧ (440 Вт), 10 мин; b — TCB или *n*-C₈H₁₇OH, 190–220°C, 8–12 ч; c — LiN(SiMe₃)₂, диглим, 160°C, 18 ч.

темплата.¹⁸⁷ Синтез комплекса **124** осуществлен с применением СВЧ-излучения (см. схему 16, условия a), выход продукта составил 66%.¹⁸⁸ Для получения соединений **125–127** галогениды европия и церия первоначально обрабатывали двумя эквивалентами LiN(SiMe₃)₂ в диглиме. Образующиеся соли состава LnX[N(SiMe₃)₂]₂ (Ln = Ce, Eu; X = Cl, I) *in situ* реагировали со свободными порфиринами с образованием соответствующих однопалубных комплексов.¹⁸⁹ Дальнейшее взаимодействие монопорфиринов РЗЭ с незамещенным или тетра(*мет*-бутил)замещенным фталоцианином лития в кипящем диглиме привело к смешанно-лигандным продуктам **125–127** с выходами от умеренных до высоких (38–94%) (см. схему 16, условия c).

Альтернативный вариант прямого синтеза (схема 17) предполагает обратную последовательность стадий комплексообразования. Реакция фталоцианината лития с ацетилацетонатами лантанидов приводит к соответствующим однопалубным комплексам, которые *in situ* взаимодействуют со свободными порфиринами, образуя смешанно-лигандные производные. Таким способом были получены соединения **111**^{184,190} и **114**⁹⁷ для элементов первой половины ряда РЗЭ.

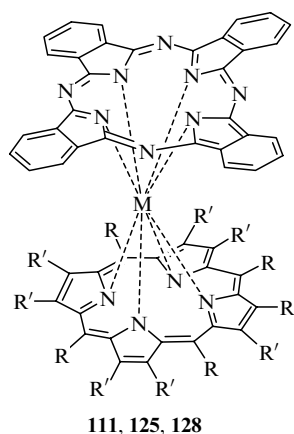
Схема 17



Ln = La–Nd, Eu, Gd.

Следует особо отметить тот факт, что при прямом синтезе «сэндвичевые» комплексы трехвалентных металлов образуются в виде анионных форм, которые под действием

окислителей, например O_2 , постепенно переходят в нейтральные парамагнитные формы. При этом стабильность анионных форм в ряду однотипных комплексов РЗЭ понижается с уменьшением ионных радиусов элементов.¹⁸⁴ Четырехвалентные металлы, напротив, образуют с фталоцианинами и их аналогами исключительно нейтральные диамагнитные двухпалубные соединения. Так, прямым взаимодействием монопорфиринов состава $PorMCl_2$ ($M = U, Th, Zr, Hf$) с фталоцианином натрия в кипящем 1-хлорнафталине получены^{129, 191} комплексы **111**, **125** и **128** с четырехвалентными металлами.



- 111:** $R = Ph, R' = H; M = U, Th, Zr, Hf$;
125: $R = 4-MeC_6H_4, R' = H; M = U, Th$;
128: $R = H, R' = Et; M = U, Th, Zr, Hf$.

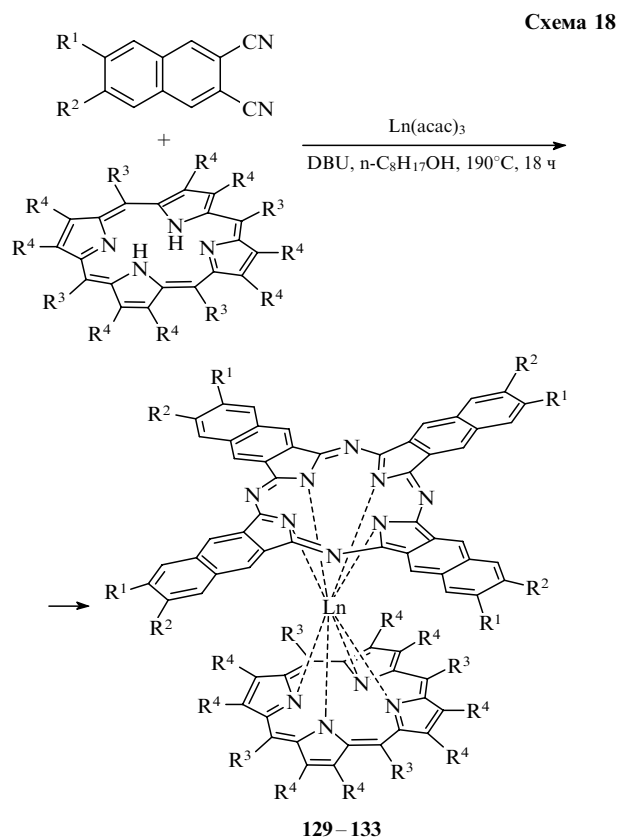
В случае урана и тория синтез ведут в течение 40 ч (выходы смешанно-лигандных продуктов составляют 20–45%),¹²⁹ в то время как цирконий и гафний дают целевые соединения уже через 3 ч после начала реакции (выходы 25–69%).¹⁹¹

4. Комплексы состава нафталоцианин – порфирин

Первые двухпалубные комплексы, содержащие нафталоцианиновый и порфириновый лиганды, — соединения **129** и **130** — получены Джангом и сотр. в 1999 г.¹⁹² темплатной тетрамеризацией незамещенного и 6,7-дидодецилтиозамещенного нафталонитрилов в присутствии монопорфиринов европия (схема 18) с выходами 52 и 69% соответственно.

В работе¹⁹² монопорфириновые комплексы получали металлизацией лиганда ацетилацетонатом европия в кипящем ТХБ, который затем упаривали. Дальнейшее взаимодействие с нафталонитрилами осуществляли по схеме 18. Позднее этими исследователями было показано,^{83, 193–195} что прямая реакция между свободным порфирином, нафталонитрилом и солью РЗЭ (см. схему 18) приводит к смешанно-лигандным комплексам **131–133** со сравнимыми выходами. Для соединений **131**¹⁹³ и **133**¹⁹⁵ авторы отмечают тенденцию к снижению выходов от 73 до 29% и от 45 до 21% соответственно с уменьшением ионных радиусов металлов, объясняя этот факт усилением влияния стерических эффектов.

Примечательно, что все исследования нафталоцианин-порфириновых димеров до настоящего времени принадле-



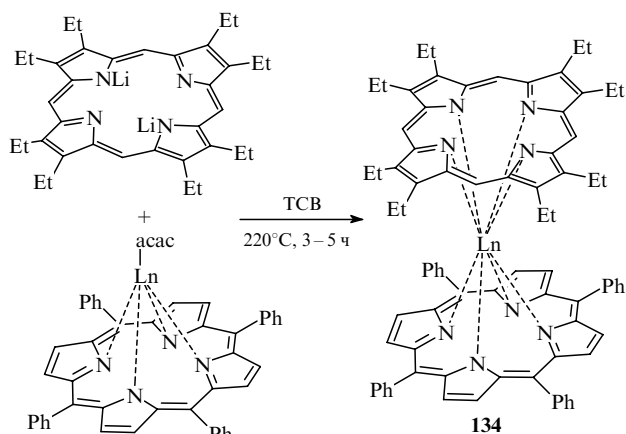
- 129:** $R^1 = R^2 = R^4 = H, R^3 = 4-Py, Ln = Eu$;
130: $R^1 = R^2 = n-C_{12}H_{25}S, R^3 = 4-Py, R^4 = H, Ln = Eu$;
131: $R^1 = R^2 = R^4 = H, R^3 = 4-Bu^tC_6H_4; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm-Tm, Y$;
132: $R^1 = R^3 = H, R^2 = Bu^t, R^4 = 4-ClC_6H_4, Ln = Eu$;
133: $R^1 = R^2 = R^3 = H, R^4 = Et; Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm-Lu, Y$.

жат одной группе исследователей. Это, возможно, и объясняет использование для получения комплексов данного типа лишь одного синтетического подхода.

5. Комплексы состава порфирин – порфирин

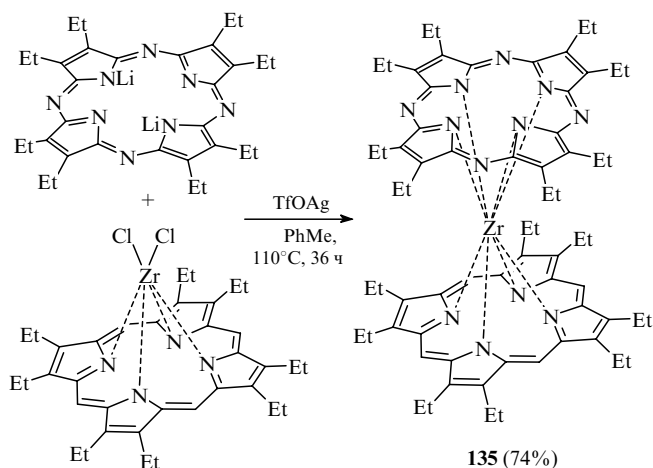
Синтез гетеролептических дипорфиринов РЗЭ основан на прямом взаимодействии однопалубных металлокомплексов с дианионами соответствующих лигандов.

Взаимодействие *мезо*-тетрафенилпорфиринов (TPP) Ln . (acac) с октаэтилпорфирином лития, полученным *in situ* действием бутиллития на соответствующий безметалльный порфирин (OEP) H_2 ,¹⁹⁶ приводит с выходами 5–35% к соединениям **134**^{196, 197} и гомолептическим производным состава (TPP) $_2Ln$, (OEP) $_2Ln$ и (OEP) $_3Ln_2$. Разделение данной смеси, содержащей также непрореагировавшие исходные соединения, осуществляли путем четырехстадийной хроматографии на основном оксиде алюминия с использованием нескольких типов элюентов. В аналогичных условиях получены комплексы четырехвалентных металлов состава (OEP)(TPP) M ($M = U, Th$),¹²⁹ при этом процесс завершается в течение 40 ч, а выходы дипорфиринов урана и тория после хроматографической очистки составляют 30 и 16% соответственно.



Ln = Nd, Sm – Lu.

Авторами работы¹³⁷ показано, что комплексообразование с участием порфиринов более эффективно протекает в присутствии трифлата серебра. Реакцией обмена из (OEP)ZrCl₂ был получен монопорфиринат циркония (OEP)Zr(OTf)₂, который в мягких условиях реагирует с октаэтилтетраазпорфирином лития, образуя комплекс **135**.



VI. Синтез гетеролептических и смешанно-лигандных трехпалубных комплексов

Трехпалубные комплексы РЗЭ, содержащие разные лиганды тетрапиррольного типа, известны более десятилетия. При этом подавляющее большинство работ по данной тематике датируется 2000–2007 гг. Проведенные в этот период исследования показали, что при синтезе гетеролигандных и гетероядерных производных можно эффективно управлять π–π-взаимодействиями между лигандами и f–f-взаимодействиями ионов металлов в трехпалубных комплексах, наделяя последние ярко выраженными магнитными¹⁹⁸ и нелинейно-оптическими⁶ свойствами, а также открывая возможность их использования в устройствах хранения больших объемов информации.^{189, 199}

Известные к настоящему моменту комплексы данного типа можно разделить на три группы в зависимости от природы входящих в их состав лигандов: 1) гетеролептические фталоцианинаты; 2) смешанно-лигандные комплексы фталоцианинов с порфиринами; 3) смешанно-лигандные комплексы нафтоцианинов с порфиринами. За редким исключением подходы к синтезу таких соединений представляют собой различные модификации метода прямого

комплексообразования и характеризуются низкой селективностью.

По аналогии с разделом V данная часть обзора классифицирована по типам целевых соединений.

1. Гетеролептические фталоцианиновые комплексы

Первым примером трехпалубного комплекса РЗЭ, содержащего однотипные лиганды с разными заместителями, стал гетеролептический фталоцианин лютетия **136**, полученный Ишикавой и соавт.²⁰⁰ в 1994 г. Реакцию проводили, используя 3-кратный избыток монофталоцианината лютетия относительно тетракраунзамещенного лиганда, в то время как соответствующий дифталоцианин **83** (см. схему 13) был получен из эквимольной смеси этих реагентов.¹⁷³ Комплекс **136** был выделен в индивидуальном состоянии в результате нескольких хроматографических очисток и охарактеризован данными элементного анализа, масс-спектрометрии (метод FAB) и спектроскопии ЯМР ¹H. К сожалению, выход данного соединения авторами работы²⁰⁰ не указан.

Первая серия гетеролептических трифталоцианинатов для всего ряда РЗЭ (кроме La, Pm, Lu) была получена группой китайских ученых под руководством Джанга в 2000 г.²⁰¹

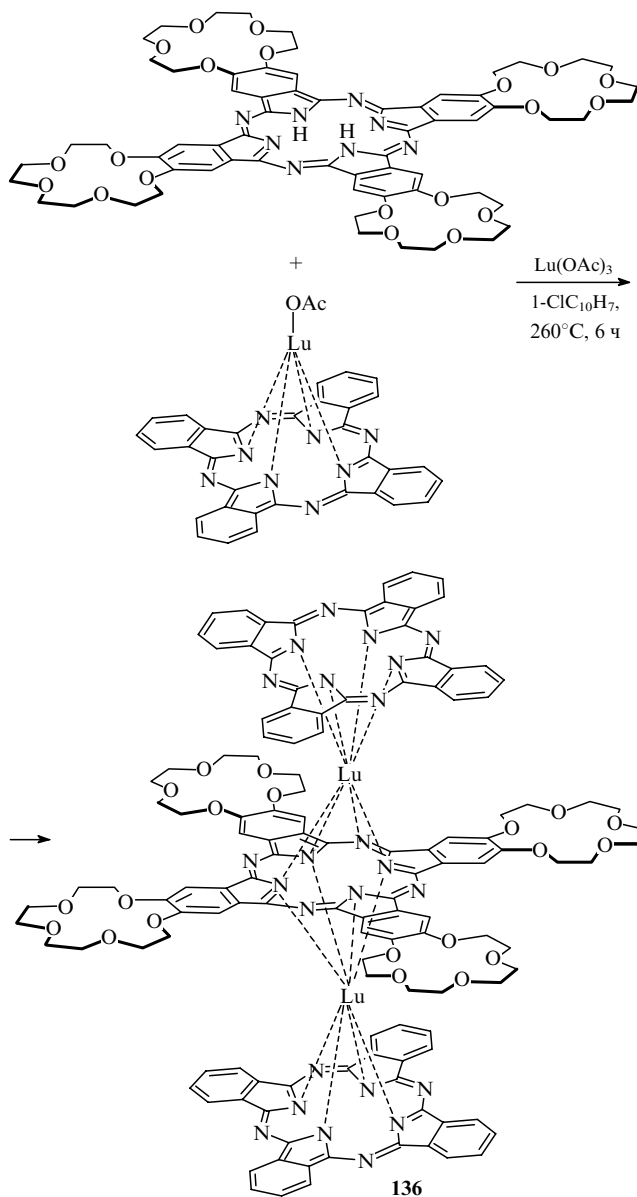
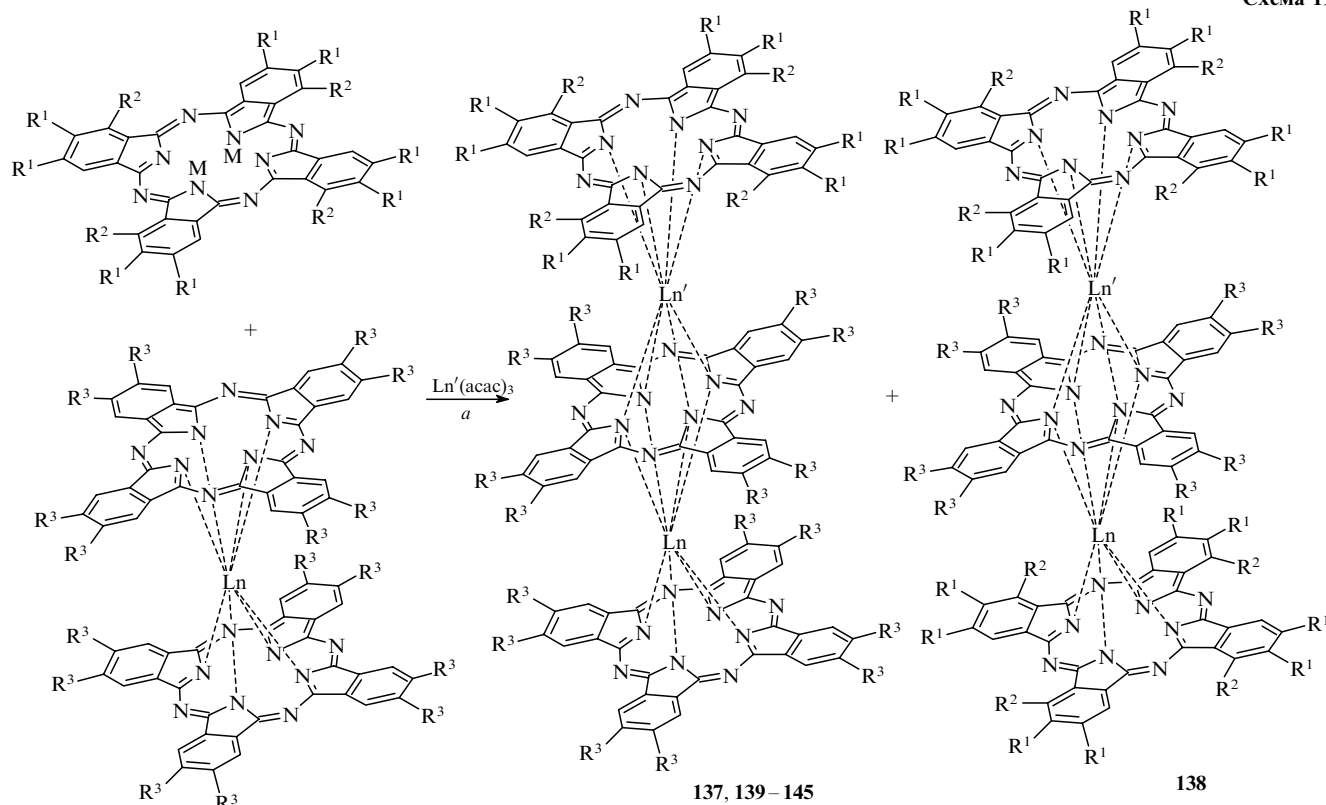


Схема 19



M = Li (**137**, **138**), H (**139–145**); R¹ = R² = H, R³ = n-C₈H₁₇O; Ln = Ln' = Pr, Nd, Sm–Tm (**137**, **138**);

R¹ = BuⁿO, R³ = R² = H: Ln = Ln' = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb (**139**); Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; Ln' = Y (**140**); Ln = Y; Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb (**141**); R¹ = n-C_nH_{2n+1}O (n = 6, 8, 10, 12), R² = H, R³ = MeO(CH₂CH₂O)₂, Ln = Ln' = Eu (**142**);

R¹ = n-C_nH_{2n+1}O (n = 4, 6, 8, 10, 12), R² = H, R³–R³ = O(CH₂CH₂O)₄, Ln = Ln' = Eu, Ho, Lu (**143**);

R¹–R¹ = O(CH₂CH₂O)₄, R² = R³ = H, Ln = Ln' = Sm, Dy, Tm, Y (**144**); R¹ = R³ = H, R² = Et₂HCO, Ln = Ln' = Sm, Gd, Lu (**145**);

a — TCB или n-C₈H₁₇OH, 190–220°C, 3–12 ч.

Длительное (> 12 ч) кипячение ацетилацетоната РЗЭ, фталоцианината лития и соответствующего дифталоцианината в кипящем ТХБ привело к соединениям **137** (схема 19) с выходами 26–79%. Наряду с основными продуктами авторам удалось выделить (выходы 3–17%) и охарактеризовать комплексы **138** (за исключением Ln = Pr). Исследователи объясняют данный факт тем, что исходный дифталоцианинат и продукты **137** в ходе синтеза могут подвергаться термолитису с образованием монофталоцианинатов ^RPcLn(acac) и гетеролептических комплексов ^RPcLn'^RPc (R = n-C₈H₁₇O) соответственно, которые далее реагируют с избытком PcLn(acac), образуя соединения **138**. Такое предположение подтверждается увеличением содержания комплексов **138** в продуктах реакции пропорционально ее продолжительности. Кроме того, контрольный эксперимент, заключающийся во взаимодействии PcLn(acac) (Ln = Tb) и ^RPcH₂ (R = n-C₈H₁₇O) в кипящем ТХБ, привел к комплексу **138** с выходом 51%, в то время как соответствующий трифталоцианинат **137** был получен с выходом 37%.

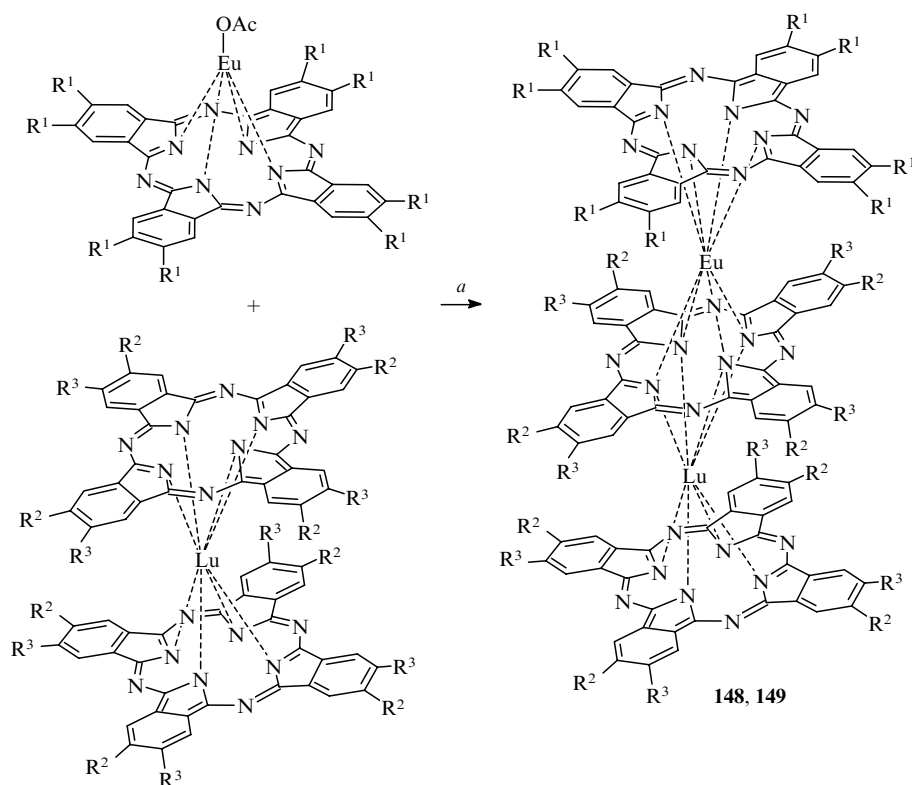
Используя вместо фталоцианината лития свободные лиганды, Ишикава с соавт.^{198, 202} в аналогичных условиях синтезировал гетеролептические гомо- и гетероядерные комплексы **139–141** (см. схему 19) с выходами порядка 60%. При этом образования побочных продуктов, аналогичных соединениям **138**, не наблюдалось. Соединения **139–141** охарактеризованы данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹H.²⁰³ Аналогичным образом с выходами 23–48% получены^{87, 204, 205} амфифильные комплексы **142** и **143**, а также трифталоцианинаты **144**,²⁰⁶ содержащие два незаме-

щенных и один внешний 15-краун-5-замещенный фталоцианиновый лиганды, выходы которых составили 39–70%.

Формирование гетеролептических трифталоцианинатов также возможно в протонных растворителях. Так, в кипящем *n*-октаноле в течение 3 ч получен ряд изомерных комплексов самария, гадолиния и лютеция (**145**) с выходами 40, 42 и 24% соответственно.²⁰⁷ Низкий выход продукта в случае лютеция авторы объясняют стерическими затруднениями при комплексообразовании, обусловленными меньшим ионным радиусом этого лантанида по сравнению с радиусами самария и европия.

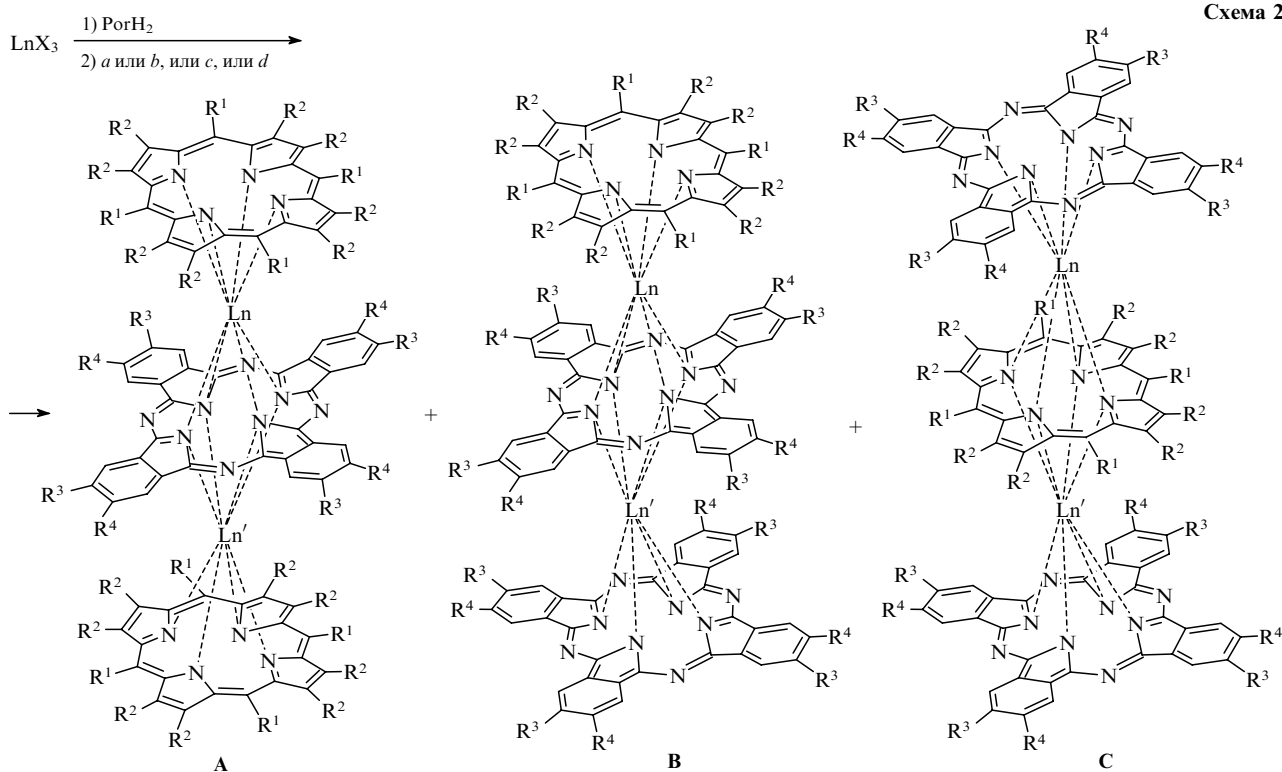
Джиганг и соавт.²⁰⁸ синтезировали трифталоцианинаты **138** и их гетероядерные аналоги **146** кипячением соответствующих монофталоцианинатов и гетеролептических двухпалубных комплексов в ТХБ в течение 10 ч. Целевые соединения **138** и **146** были выделены с выходами 8–15%, причем не зафиксировано даже следовых количеств альтернативных продуктов комплексообразования, что весьма странно, особенно в свете более ранних исследований этого коллектива авторов.²⁰¹ Ими лишь высказано предположение, что подобная селективность процесса может быть вызвана донорными свойствами заместителей в окта(октилокси)фталоцианиновом лиганде, приводящими к повышению электронной плотности на изоиндолных атомах азота и, как следствие, к облегчению образования координационных связей с ионами РЗЭ.

Оригинальный подход к синтезу трифталоцианинатов **136**, а также комплексов **147** предложен авторами работы²⁰⁹. В качестве источника незамещенного лиганда ими был ис-


$$R^1 = H, Cl, Bu^n; R^2 = R^3 = Bu^n \text{ (148)}; R^2 = H, R^3 = Bu^t \text{ (149)}; a - TCB-n-C_{16}H_{33}OH \text{ (50:1 (об.))}, 220^\circ C, 20-30 \text{ мин.}$$

ным расположением лигандов, а используемые для их получения синтетические методы также можно разделить на три основные группы в зависимости от природы реагирующих субстратов (схема 21). В табл. 6 представлены данные по методам синтеза и выходам трехпалубных комплексов трех типов — **A**, **B**, **C** (заместители R^1 и R^2 находятся в порфириновом макроцикле, а R^3 и R^4 — во фталоцианиновом).

Первый способ (см. схему 21, путь *a*) заключается в последовательном взаимодействии соли РЗЭ с порфириновым и фталоцианиновым лигандами. На начальном этапе ацетилацетонат лантанида реагирует со свободным порфирином в ТХБ, давая однопалубный комплекс, дальнейшее комплексобразование которого с избытком фталоцианината лития в течение 2–6 ч приводит к смеси, содержащей



$a - \text{PcLi}_2$, $b - \text{PcLn}'\text{Por}$, $c - \text{Pc}_2\text{Ln}'$, $d -$ замещенный фталонитрил, DBU.

Таблица 6. Синтез трехпалубных комплексов РЗЭ по схеме 21.

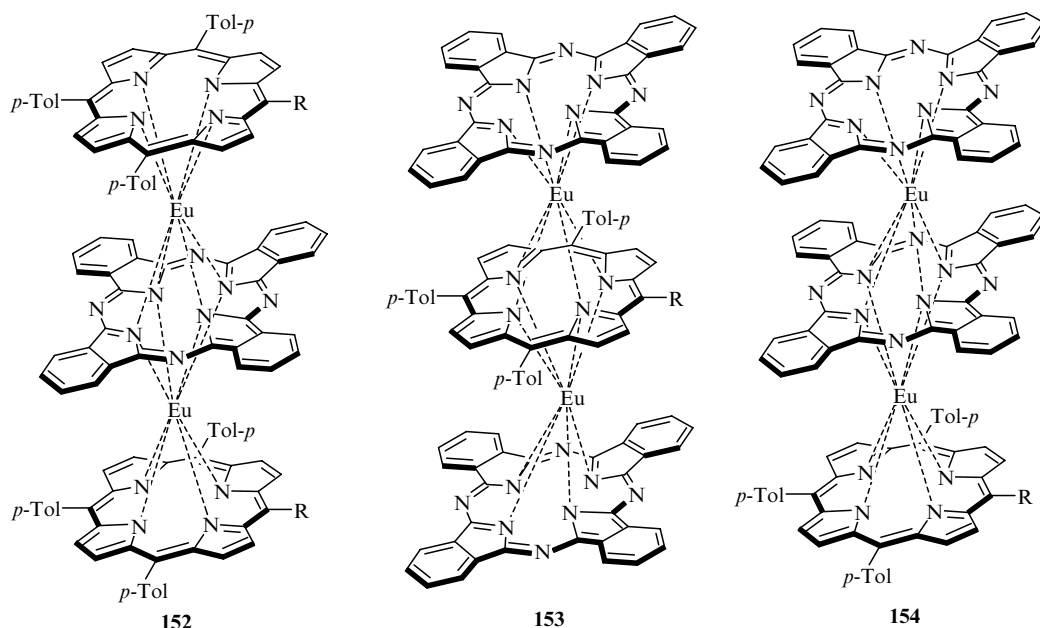
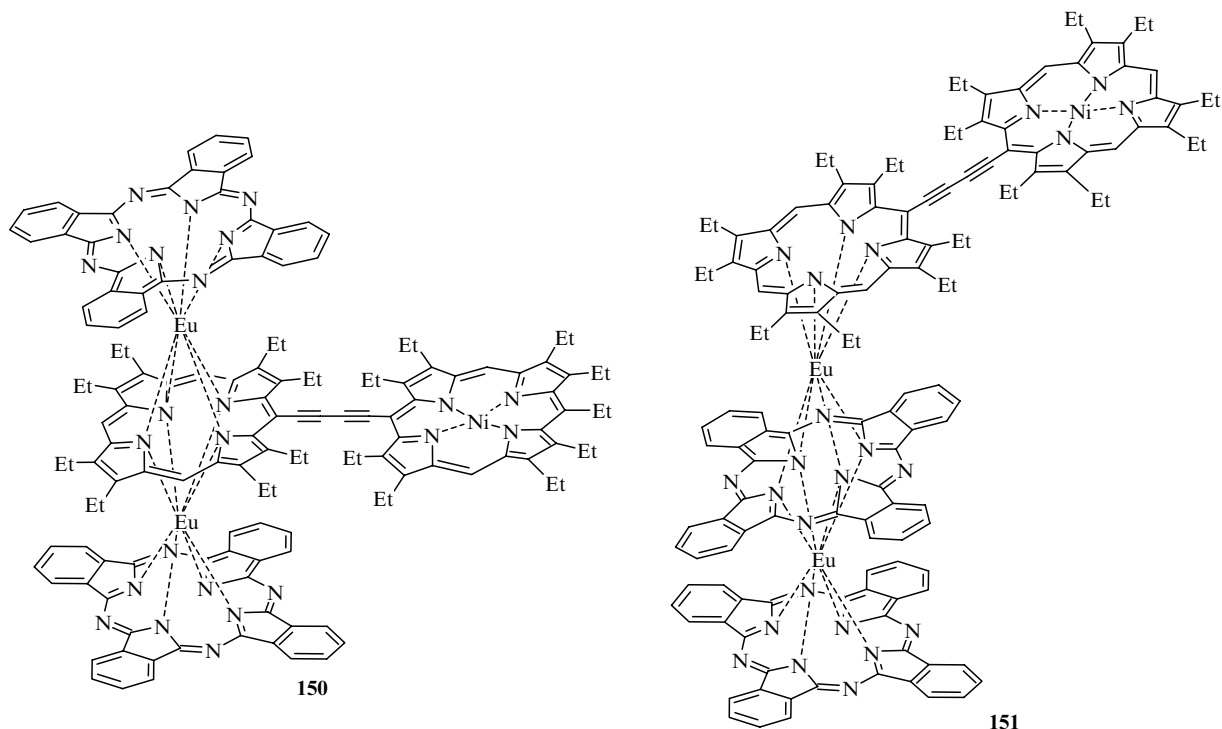
Номер опыта	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ln	Ln'	X	Путь синтеза	Выход, %			Ссылки
									A	B	C	
1	H	H	Ph	H	Gd	Gd	acac	<i>a</i> ^a	78	—	—	190
2	H	H	Ph	H	Sm, Eu, Gd	Sm, Eu, Gd	acac	<i>a</i>	62–68	15–17	—	210
3	H	H	Ph	H	Gd, Lu, Y	Ce	acac	<i>b</i>	64–79	—	—	211
4	H	H	Ph	H	Y	La	acac	<i>b</i>	69	—	—	211
5	Me	Me	Ph	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	14	8.9	—	199
6	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄		Ph	H	Eu	Eu	acac	<i>b</i>	50	—	—	182
7	O(CH ₂ CH ₂ O) ₄		Ph	H	Eu	Eu	acac	<i>c</i>	—	42	—	182
8	H	H	4-MeC ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	23	10	3	212
9	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇ O	4-MeC ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	42	11	—	199
10	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇ O	4-MeC ₆ H ₄	H	Ce	Eu	I	<i>c</i>	—	39	—	189
11	H	Bu ^t	4-MeC ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	13	17	2.7	199
12	H	Bu ^t	4-MeC ₆ H ₄	H	Ce	Ce	I	<i>a</i>	13	—	—	189
13	H	Bu ^t	4-MeC ₆ H ₄	H	Ce	Eu	I	<i>c</i>	—	53	—	189
14	H	H	4-MeOC ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	49	21	—	213
15	H	H	4-MeOC ₆ H ₄	H	Nd, Eu, Gd	Nd, Eu, Gd	acac	<i>a</i>	—	См. ^b	—	214
16	H	H	4-Bu ^t C ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	63	30	—	213
17	H	H	4-Bu ^t C ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	36	11	0.7	199
18	H	H	4-ClC ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	45	20	—	213
19	H	H	4-ClC ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>d</i>	35	31	—	215
20	H	H	4-ClC ₆ H ₄	H	Tb	Tb	acac	<i>d</i>	3	28	—	215
21	H	H	4-ClC ₆ H ₄	H	La, Pr, Nd, Sm–Er, Y	La, Pr, Nd, Sm–Er, Y	acac	<i>a</i>	5–48	4–40	—	216
22	H	H	4-Py	H	La	La	acac	<i>c</i>	47	См. ^b	—	217
23	H	H	4-Py	H	Eu	Eu	acac	<i>c</i>	51	См. ^b	—	217
24	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇ O	4-(n-C ₁₂ H ₂₅ O)C ₆ H ₄	H	Eu	Eu	acac	<i>d</i>	35	32	—	215
25	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇ O	4-(n-C ₁₂ H ₂₅ O)C ₆ H ₄	H	Tb	Tb	acac	<i>d</i>	4	21	—	215
26	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇ O	4-(n-C ₁₂ H ₂₅ O)C ₆ H ₄	H	Eu	Tb	acac	<i>c</i>	—	58	—	215
27	n-C ₈ H ₁₇ O	n-C ₈ H ₁₇ O	4-(n-C ₁₂ H ₂₅ O)C ₆ H ₄	H	Tb	Eu	acac	<i>c</i>	—	44	—	215
28	H	H	n-C ₅ H ₁₁	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	39	30	—	199
29	Me	Me	n-C ₅ H ₁₁	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	8	2	—	199
30	H	Bu ^t	n-C ₅ H ₁₁	H	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	39	11	—	199
31	H	Bu ^t	n-C ₅ H ₁₁	H	Ce	Ce	I	<i>a</i>	13	—	—	189
32	Me	Me	H	Et	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	20	—	—	199
33	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₇ H ₁₅	H	Et	Eu	Eu	acac	<i>a</i>	—	18	—	199
34	H	Bu ^t	H	Et	Eu	Eu	acac	<i>c</i>	—	76	—	189
35	H	Bu ^t	H	Et	Ce	Eu	I	<i>c</i>	—	38	—	189

^a Возможен обратный порядок прибавления реагентов; ^b выход не указан, в остальных случаях прочерк означает, что соединение не выделено.

«сэндвичевые» продукты как трехпалубного, так и двухпалубного строения. Синтезированные этим методом тримеры представлены в табл. 6; следует отметить, что выходы целевых комплексов, как правило, последовательно уменьшаются при переходе от соединений типа **A** к типу **B**. Об образовании комплексов **B** с приемлемым выходом (18%) сообщается лишь в одной работе¹⁹⁹ (см. табл. 6, опыт № 33), что является свидетельством их сравнительно малой устойчивости. Варьирование соотношения исходных реагентов позволяет смещать равновесие в сторону того или иного продукта, однако существенного увеличения селективности при синтезе по пути *a* добиться не удается.¹⁹⁹ Комплексообразование в обратном порядке (на первой стадии к LnX_3 добавляют PcLi_2 , на второй — PorH_2) практически не сказывается на выходах целевых соединений.^{190, 210}

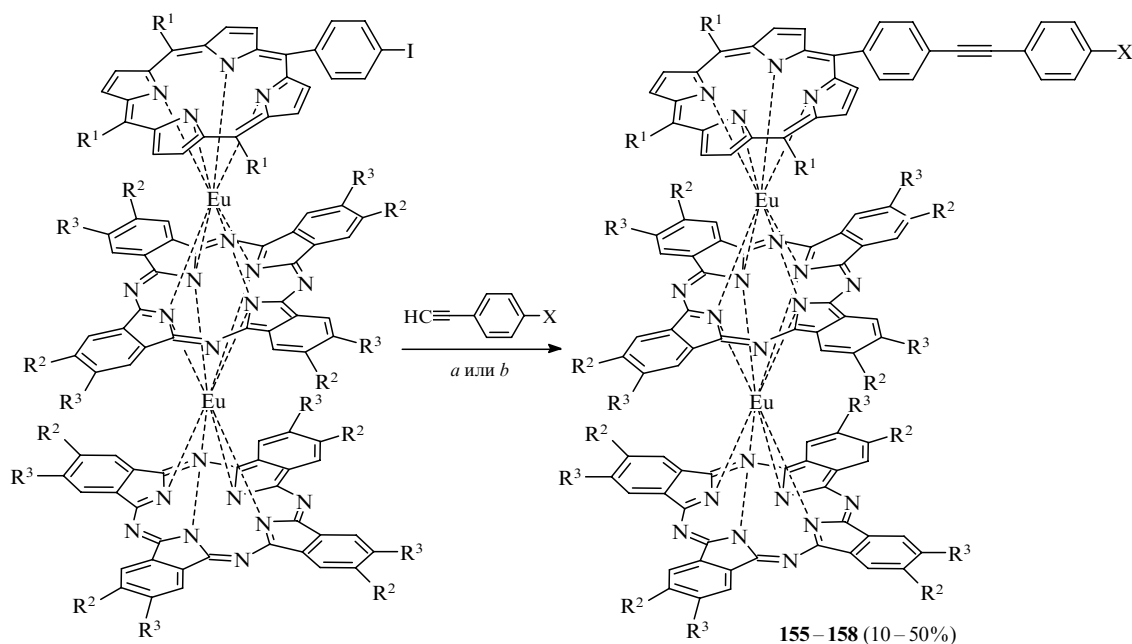
Второй способ (см. схему 21) подразумевает взаимодействие полученного *in situ* монопорфирина PЗЭ с двухпалубными комплексами состава PcLn'Por (путь *b*) или $\text{Pc}_2\text{Ln'}$ (путь *c*), которое приводит соответственно к продуктам **A** и **B** с хорошими выходами (см. табл. 6). Путь *c* использован также для синтеза гетероядерных тримеров с разными порфириновыми лигандами — $(\text{TPP})\text{CePcGd}(\text{OEP})$ ²¹¹ и $(\text{PnP})\text{Ce}(\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Eu}(\text{TTP})$.¹⁸⁹ Тем не менее селективность этого подхода, как и в случае пути *a*, сильно зависит от условий проведения реакции. Так, соединения **A** (опыты №№ 22, 23 в табл. 6) получены в качестве основных продуктов синтеза по пути *c* при кипячении реагентов в ТХВ в течение 18 ч, в то время как ожидаемые тримеры типа **B** выделены в лишь в следовых количествах.²¹⁷

Третий способ в отличие от первых двух является темплатным и заключается в реакции монопорфирина PЗЭ с



$\text{R} = 4\text{--}[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_3\text{C}]\text{C}_6\text{H}_4$; $p\text{-Tol} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$.

Схема 22



$R^1 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $R^2 = R^3 = \text{H}$; $X = \text{AcS}$ (**155**), $[4\text{-(AcSCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]_3\text{C}$ (**156**); $R^1 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $X = \text{AcS}$; $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**157**); $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Bu}^t$ (**158**); a — $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , Pr_2^iEtN , THF , 30°C , 20 ч; b — $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(o\text{-Tol})_3$, Pr_2^iEtN , PhMe , 35°C , 44 ч; dba — дибензилиденацетон.

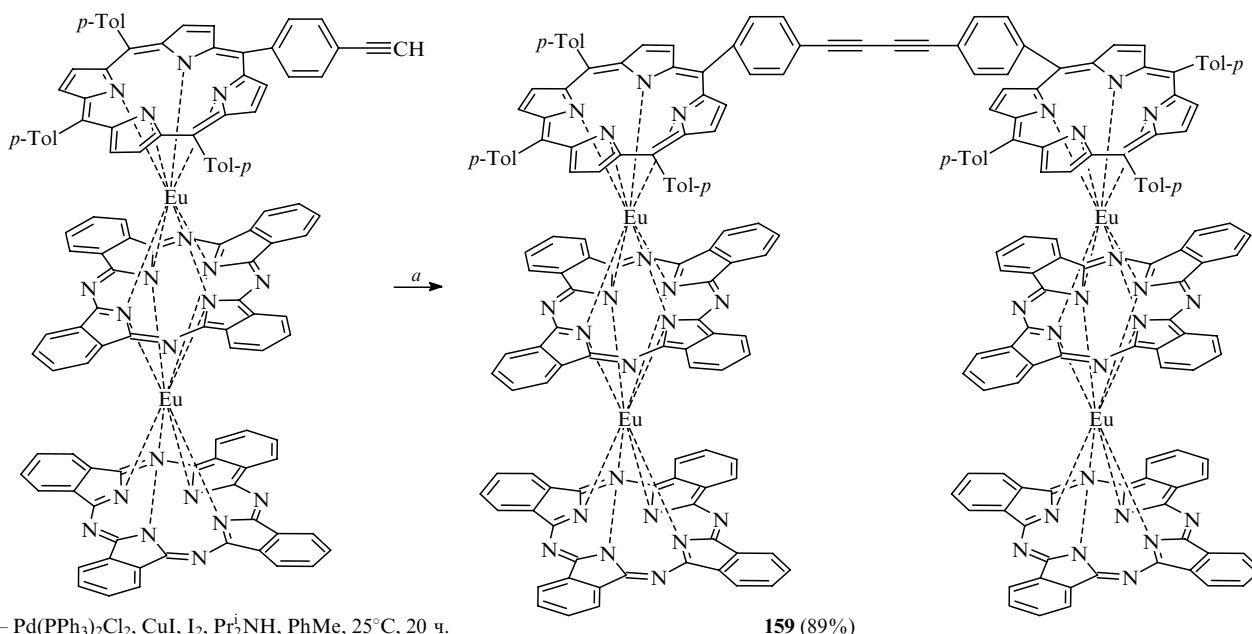
фталонитрилами в присутствии DBU (см. схему 21, путь d). Данный подход был опробован для получения комплексов **A** и **B** (опыты №№ 19, 20, 24, 25) авторами работы²¹⁵, которые отмечают его невысокую селективность, сравнимую с синтезом по пути a (см. табл. 6).

Согласно схеме 21, синтезирован ряд тримеров, содержащих несимметрично замещенные порфириновые лиганды. Так, по пути a с выходами 33 и 17% соответственно получены комплексы **150** и **151**,²¹⁸ в состав которых входят два порфириновых лиганда A_3B -типа, сочлененные между собой бутандиновым мостиком.

Аналогичным образом синтезированы соединения **152–154**,²¹⁹ содержащие триаллильные фрагменты. Введение данных функциональных групп позволило получить упорядоченные монослои тримеров путем их адсорбции на электродах из кремния. Эффективное связывание тримеров

с поверхностью $\text{Si}(100)$ способствует достижению большой концентрации редокс-активных частиц (фталоцианин-порфириновых комплексов) на поверхности, что приводит к увеличению плотности генерируемого заряда. Достижение максимальных плотностей зарядов является ключевым моментом в разработке молекулярных материалов для носителей больших объемов информации.²¹⁹

Для синтеза функциональнозамещенных и мостиковых двухпалубных комплексов РЗЭ в работах^{199, 212, 220–222} были использованы реакции кросс-сочетания, катализируемые соединениями $\text{Pd}(0)$. Полученные по схеме 21 (путь c) исходные комплексы далее вводили в реакцию кросс-сочетания Соногаширы с терминальными алкинами (схема 22, условия a). Соответствующие тиацетильные производные **155–158** были выделены с выходами 10–50%.^{199, 214, 222}



a — $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , I_2 , Pr_2^iNH , PhMe , 25°C , 20 ч.

Однако в данных условиях образуются большие количества побочных соединений — в основном продукты гомосочетания исходных алкинов, что существенно осложняет выделение целевых комплексов. Для решения этой проблемы авторами работ^{199, 212} найдены альтернативные условия (см. схему 22, условия *b*), позволившие свести к минимуму нежелательные побочные процессы.

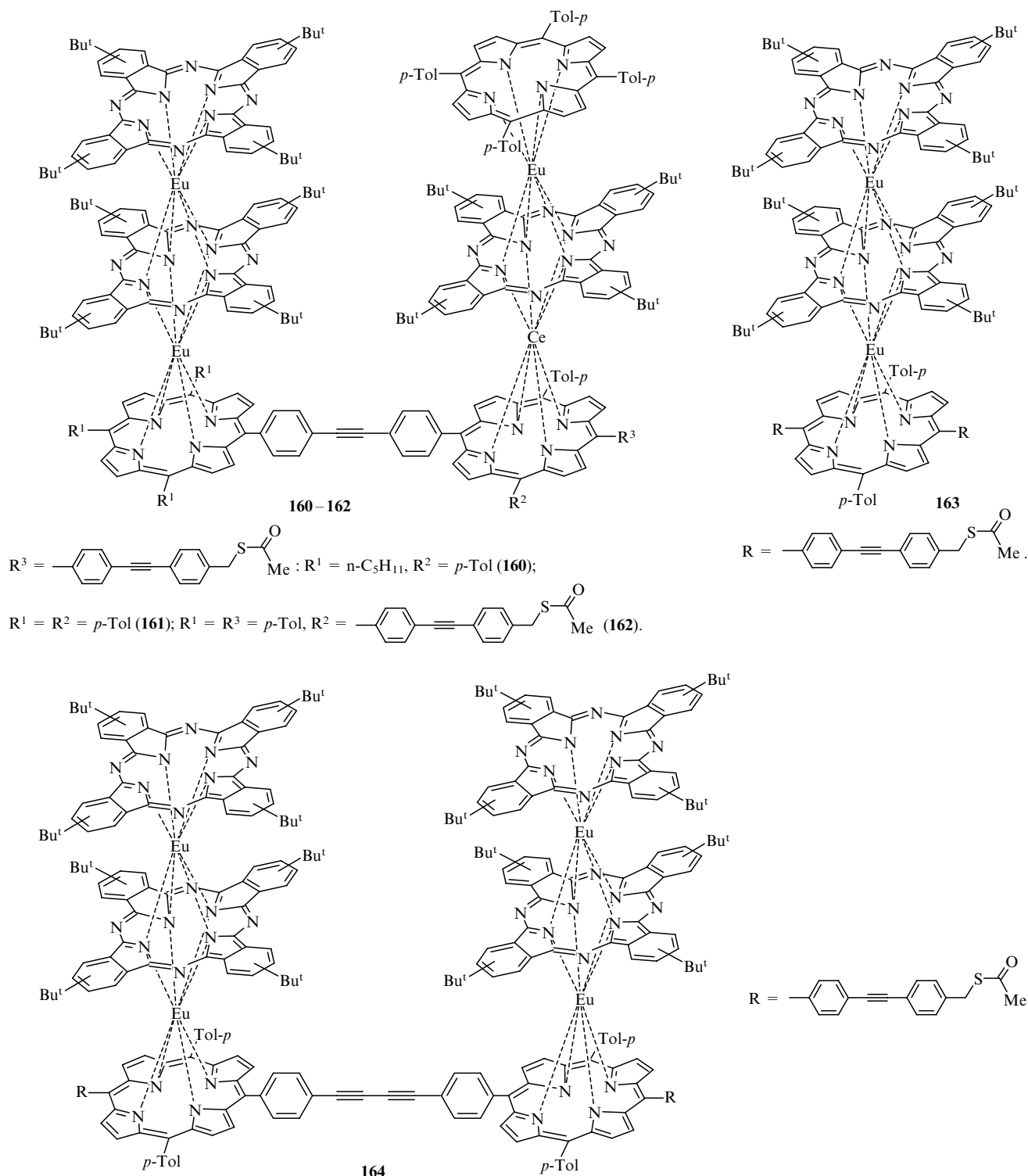
Сочетанием терминальных этинильных групп по модифицированной реакции Эглинтон–Глазера удалось получить²¹² трехпалубные комплексы, сочлененные бутадино-

вым мостиком. В качестве примера приведена реакция гомосочетания, в которой образуется димерный продукт **159**.

С использованием описанных выше методов в работах^{220, 221} синтезированы сложные функциональнозамещенные порфирин-фталоцианиновые комплексы **160–165**.

3. Смешанно-лигандные комплексы нафталоцианинов и порфиринов

Среди возможных комбинаций нафталоцианинов и порфиринов в трехпалубных комплексах к настоящему моменту



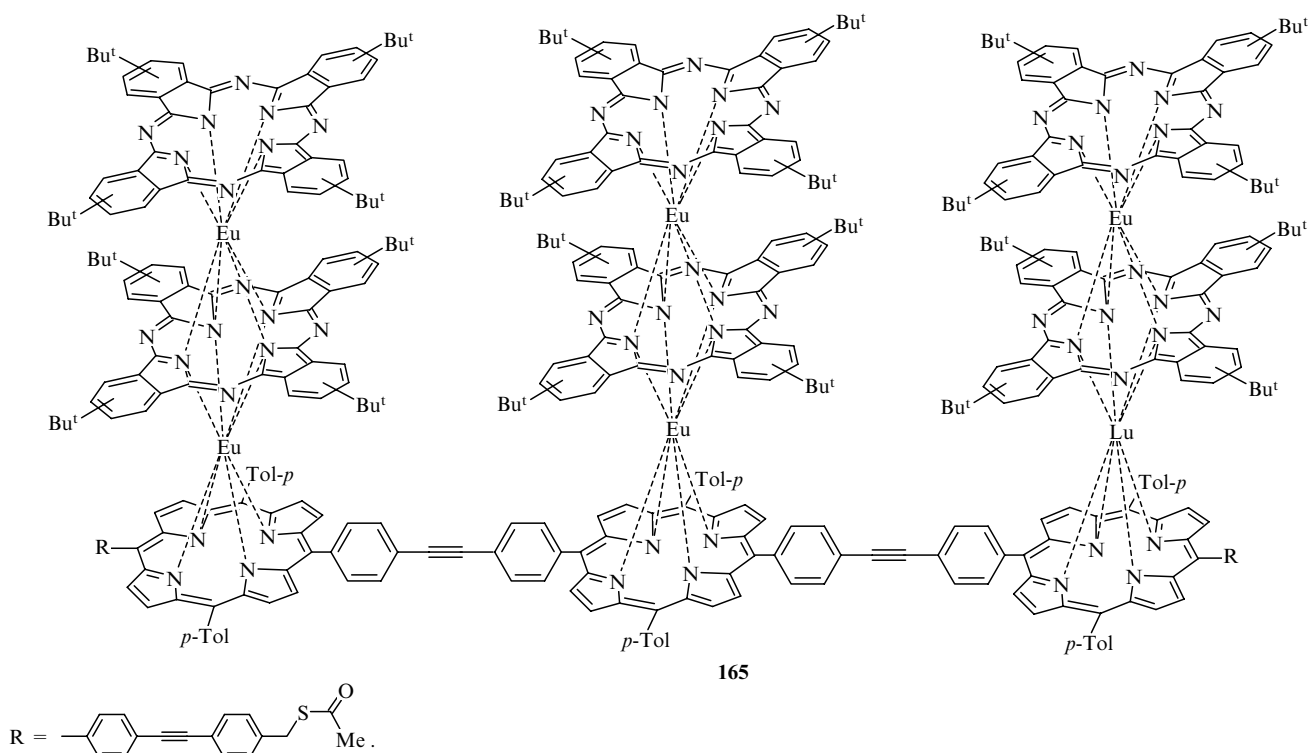
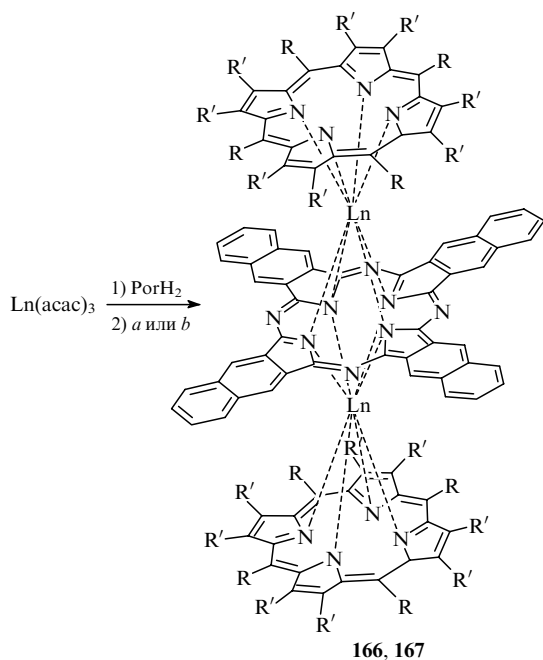


Схема 23



$R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $R' = \text{H}$, $\text{Ln} = \text{Eu}$ (**166**); $R = \text{H}$, $R' = \text{Et}$; $\text{Ln} = \text{Nd}$, Eu (**167**);
 a — NcLi_2 , b — NcLnPor .

известны представители лишь одного структурного типа (схема 23). Более того, соединения **166**, **167** до сих пор являются единственным примером «сэндвичевых» тримеров, содержащих 2,3-нафталочианиновый лиганд.

Синтез проводят исключительно прямым методом. Сначала металлируют свободный порфирин ацетилацетонатом РЗЭ с образованием однопалубного комплекса, который затем вводят в реакцию с нафталочианином лития (см.

схему 23, условия *a*) или со смешанно-лигандным димером нафталочианин – порфирин (см. схему 23, условия *b*). В первом случае при кипячении смеси реагентов в ТХБ в течение 5 ч с выходом 3% получен тример европия **166**.¹⁹⁹ Выходы продуктов **167**, синтезированных по второму пути в ТХБ в течение 18 ч, составляют 46 и 63% для неодима и европия соответственно.¹⁹⁵

* * *

Таким образом, в настоящее время известны одно-, двух- и трехпалубные комплексы лантанидов с лигандами тетрапиррольного типа, а также получены некоторые гетеролептические, смешанно-лигандные и гетероядерные производные РЗЭ. Среди гомолептических комплексов наиболее подробно изучены дифталочианинаты, а среди гетеролептических и смешанно-лигандных — комплексы состава порфирин – фталочианин. В последние годы разработаны удобные и селективные методы синтеза таких соединений, что способствует развитию химии фталочианиновых производных и обеспечивает их доступность для практического использования.

Литература

- Б.Д.Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталочианина*. Наука, Москва, 1978
- B.Simic-Glavaski. In *Phthalocyanines, Properties and Applications*. Vol. 3. (Eds C.C.Lesnoff, A.B.P.Lever). VCH, New York, 1993. P. 119
- H.S.Nalwa, J.S.Shirk. In *Phthalocyanines, Properties and Applications*. Vol. 4. (Eds C.C.Lesnoff, A.B.P.Lever). VCH, New York, 1996. P. 79
- D.K.P.Ng, J.Jiang. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 433 (1997)
- В.Н.Немыкин, С.В.Волков. *Коорд. химия*, **26**, 465 (2000)
- W.Huang, H.Xiang, Q.Gong, Y.Huang, C.Huang, J.Jiang. *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 639 (2003)

7. S.Casilli, M.De Luca, C.Apetrei, V.Parra, A.A.Arrieta, L.Valli, J.Jiang, M.L.Rodríguez-Méndez, J.A.De Saja. *Appl. Surf. Sci.*, **246**, 304 (2005)
8. П.Н.Москалев. *Коорд. химия*, **16**, 147 (1990)
9. Б.И.Харисов, М.А.Мендес-Рохас, Е.А.Ганич. *Коорд. химия*, **26**, 323 (2000)
10. J.W.Buchler, D.K.P.Ng. In *Porphyrim Handbook. Vol. 3.* (Eds M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard). Academic Press, San Diego, 2000. P. 245
11. R.Weiss, J.Fischer. In *Porphyrim Handbook. Vol. 16.* (Eds M.Kadish, K.M.Smith, R.Guilard). Academic Press, San Diego, 2003. P. 171
12. N.Kobayashi. *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 129 (2002)
13. J.Jiang, W.Liu, D.P.Arnold. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 459 (2003)
14. K.Kasuga, S.Takahashi, K.Tsukahara, T.Ohno. *Inorg. Chem.*, **29**, 354 (1990)
15. K.Kasuga, M.Ando, H.Morimoto. *Inorg. Chim. Acta*, **112**, 99 (1986)
16. A.De Cian, M.Moussavi, J.Fischer, R.Weiss. *Inorg. Chem.*, **24**, 3162 (1985)
17. Е.О.Толкачева, А.Ю.Цивадзе, Ш.Г.Битиев, Ю.Г.Горбунова, В.И.Жилов, В.В.Минин. *Журн. неорг. химии*, **40**, 984 (1995)
18. A.G.МакКай, J.F.Boas, G.J.Troup. *Aust. J. Chem.*, **27**, 955 (1974)
19. Е.Е.Колесникова, Г.П.Шапошников, В.П.Кулинич, Р.П.Смирнов. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, **33**, 22 (1990)
20. В.П.Кулинич, Г.П.Шапошников, В.Е.Майзлиш, Р.П.Смирнов. *Коорд. химия*, **20**, 866 (1994)
21. С.Д.Колнин, А.В.Постников, С.В.Королева, Е.Н.Лебедева, Е.Р.Милаева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2249 (1994)
22. Е.Р.Милаева, С.Д.Колнин, В.С.Петросян. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **38**, 350 (1997)
23. L.G.Tomilova, A.V.Ivanov, I.V.Kostyuchenko, E.V.Shulishov, O.M.Nefedov. *Mendeleev Commun.*, 149 (2002)
24. А.В.Иванов, П.А.Свинарева, И.В.Жуков, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1479 (2003)
25. N.Jazan, S.Feng, L.Zhenxiang, Y.Shaoming. *Inorg. Chim. Acta*, **139**, 165 (1987)
26. Y.Liu, K.Shigehara, A.Yamada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 250 (1992)
27. В.Н.Немыкин, Н.Б.Субботин, Н.А.Костромина, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **61**, 3 (1995)
28. В.П.Кулинич, С.И.Васильев, Г.П.Шапошников, В.Е.Майзлиш, О.А.Дорошина, Р.П.Смирнов. *Коорд. химия*, **23**, 785 (1997)
29. Н.Б.Субботин, Л.Г.Томилова, Н.А.Костромина, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **56**, 397 (1986)
30. Л.Г.Томилова. Дис. д-ра хим. наук. НИОПИК, Москва, 1995
31. В.Н.Немыкин, А.Ю.Цивадзе, Н.Б.Субботин, Н.А.Костромина, С.В.Волков. *Коорд. химия*, **22**, 315 (1996)
32. V.N.Nemykin, V.Ya.Chernii, S.V.Volkov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2995 (1998)
33. H.Sugimoto, T.Higashi, M.Mori. *Chem. Lett.*, **11**, 801 (1982)
34. H.Sugimoto, T.Higashi, A.Maeda, Y.Hirai, J.Teraoka, M.Mori, H.Masuda, T.Tagu. *J. Less Common Met.*, **112**, 387 (1985)
35. A.Iwasse, K.Tanaka. *Electrochim. Acta*, **35**, 1707 (1990)
36. Л.А.Лапкина, В.Е.Ларченко, Е.О.Толкачева, К.И.Попов, Н.Ю.Константинов, В.М.Носова, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **43**, 987 (1998)
37. A.G.Martynov, Yu.G.Gorbunova. *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 122 (2007)
38. S.Bo, D.Tang, X.Liu, Z.Zhen. *Dyes Pigm.*, **76**, 35 (2008)
39. V.E.Pushkarev, M.O.Breusova, I.V.Zhukov, E.V.Shulishov, Yu.V.Tomilov. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 801 (2004)
40. В.Е.Пушкарев, М.О.Бреусова, Е.В.Шулишов, Ю.В.Томилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2024 (2005)
41. H.Sugimoto, T.Higashi, M.Mori. *Chem. Lett.*, **12**, 1167 (1983)
42. В.Н.Немыкин, Т.И.Миронюк, В.Я.Зуб, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **64**, 75 (1998)
43. R.Guilard, A.Dormond, M.Belkalem, J.E.Anderson, Y.H.Liu, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **26**, 1410 (1987)
44. H.Sugimoto, T.Higashi, M.Mori. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 622 (1983)
45. H.Sugimoto, T.Higashi, A.Maeda, M.Mori, H.Masuda, T.Tagu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1234 (1983)
46. N.Kobayashi, J.Rizhen, S.Nakajima, T.Osa, H.Hino. *Chem. Lett.*, **22**, 185 (1993)
47. В.Н.Немыкин, Н.А.Костромина, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **63**, 3 (1997)
48. F.Guyon, A.Pondaven, J.-M.Kerbaol, M.L'Her. *Inorg. Chem.*, **37**, 569 (1998)
49. V.M.Negrimovskii, M.Bouvet, E.A.Lukyanets, J.Simon. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 248 (2000)
50. В.Н.Немыкин, Н.А.Костромина, Н.Б.Субботин, С.В.Волков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 99 (1996)
51. В.Н.Немыкин, Н.Б.Субботин, Н.А.Костромина, С.В.Волков, Е.А.Лукьянец. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1183 (1995)
52. W.-K.Wong, L.Zhang, W.-T.Wong, F.Xue, T.C.W.Mak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 615 (1999)
53. W.-K.Wong, L.Zhang, F.Xue, T.C.W.Mak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3053 (1999)
54. J.Jiang, L.Wei, P.Gao, Z.Gu, K.Machida, G.Adachi. *J. Alloys Compd.*, **225**, 363 (1995)
55. J.Jiang, K.Machida, E.Yamamoto, G.Adachi. *Chem. Lett.*, **20**, 2035 (1991)
56. K.Schweiger, H.Hückstädt, H.Homborg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 44 (1998)
57. M.Hanack, H.Heckmann. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 367 (1998)
58. Ya.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, S.V.Korobko, V.Ya.Chernii, S.V.Volkov, L.A.Tomachynski, V.I.Pehn'o, M.Yu.Antipin, Z.A.Starikova. *Inorg. Chem.*, **44**, 822 (2005)
59. L.A.Tomachynski, V.Ya.Chernii, S.V.Volkov. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **6**, 114 (2002)
60. Ya.Z.Voloshin, O.A.Varzatskii, L.G.Tomilova, M.O.Breusova, T.V.Magdesieva, Yu.N.Bubnov, R.Krämer. *Polyhedron*, **26**, 2733 (2007)
61. M.Plater, A.Jeremiah, G.Bourhill. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 91 (2002)
62. И.С.Кирин, П.Н.Москалев, Ю.А.Макашев. *Журн. неорг. химии*, **10**, 1951 (1965)
63. И.С.Кирин, П.Н.Москалев, Ю.А.Макашев. *Журн. неорг. химии*, **12**, 707 (1967)
64. S.Misumi, K.Kasuga. *Nippon Kagaku Zasshi*, **92**, 335 (1971)
65. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Н.Т.Иоффе, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **53**, 2594 (1983)
66. K.L.Trojan, J.L.Kendall, K.D.Kepler, W.E.Hatfield. *Inorg. Chim. Acta*, **198–200**, 795 (1992)
67. C.Clarisse, M.T.Riou. *Inorg. Chim. Acta*, **130**, 139 (1987)
68. E.G.Kogan, A.V.Ivanov, L.G.Tomilova, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 54 (2002)
69. D.Battisti, L.Tomilova, R.Aroca. *Chem. Mater.*, **4**, 1323 (1992)
70. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, В.И.Гаврилов, И.В.Шелепин, В.М.Деркачева, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **52**, 2606 (1982)
71. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Т.Б.Николаева, В.В.Зеленцов, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **54**, 1678 (1984)
72. Л.Г.Томилова, К.М.Дюмаев, О.П.Ткаченко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 425 (1995)
73. М.А.Овсевич, Л.Г.Томилова, Е.Г.Коган, Н.С.Зеленин. *Mendeleev Commun.*, 186 (1998)
74. В.Е.Пушкарев, А.В.Иванов, И.В.Жуков, Е.В.Шулишов, Ю.В.Томилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 528 (2004)
75. J.Jiang, R.C.W.Liu, T.C.W.Mak, T.W.D.Chan, D.K.P.Ng. *Polyhedron*, **16**, 515 (1997)
76. J.Jiang, J.Xie, M.T.M.Choi, Y.Yan, S.Sun, D.K.P.Ng. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 322 (1999)

77. И.П.Калашникова, И.В.Жуков, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефиоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1621 (2003)
78. K.Binnemans, J.Sleven, S.De Feyter, F.C.De Schryver, B.Donnio, D.Guillon. *Chem. Mater.*, **15**, 3930 (2003)
79. W.Liu, J.Jiang, D.Du, D.P.Arnold. *Aust. J. Chem.*, **53**, 131 (2000)
80. J.Sleven, C.Görller-Walrand, K.Binnemans. *Mater. Sci. Eng. C*, **18**, 229 (2001)
81. F.Maeda, K.Hatsusaka, K.Ohta, M.Kimura. *J. Mater. Chem.*, **13**, 243 (2003)
82. Z.Belarbi, C.Sirlin, J.Simon, J.-J.Andre. *J. Phys. Chem.*, **93**, 8105 (1989)
83. Y.Bian, J.Jiang, Y.Tao, M.T.M.Choi, R.Li, A.C.H.Ng, P.Zhu, N.Pan, X.Sun, D.P.Arnold, Z.-Y.Zhou, H.-W.Li, T.C.W.Mak, D.K.P.Ng. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12257 (2003)
84. Ö.Bekaroglu. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 465 (2000)
85. T.Toupance, V.Ahsen, J.Simon. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5352 (1994)
86. T.Toupance, P.Bassoul, L.Mineau, J.Simon. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11704 (1996)
87. R.Li, P.Ma, S.Dong, X.Zhang, Y.Chen, X.Li, J.Jiang. *Inorg. Chem.*, **46**, 11397 (2007)
88. K.Hatsusaka, M.Kimura, K.Ohta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 781 (2003)
89. И.П.Калашникова, И.В.Жуков, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефиоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2031 (2005)
90. K.Ban, K.Nishizawa, K.Ohta, A.M.van de Craats, J.M.Warman, I.Yamamoto, H.Shirai. *J. Mater. Chem.*, **11**, 321 (2001)
91. A.G.Gurek, T.Basova, D.Lineau, C.Lebrun, E.Kol'tsov, A.K.Hassan, V.Ahsen. *Inorg. Chem.*, **45**, 1667 (2006)
92. K.M.Kadish, T.Nakanishi, A.Gürek, V.Ahsen, I.Yilmaz. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9817 (2001)
93. G.Lu, M.Bai, R.Li, X.Zhang, C.Ma, P.-C.Lo, D.K.P.Ng, J.Jiang. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3703 (2006)
94. И.П.Калашникова, И.В.Жуков, Т.В.Магдесиева, К.П.Бутин, Л.Г.Томилова, Н.С.Зефиоров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1238 (2001)
95. T.Yonekura, T.Ohsaka, F.Kitamura, K.Tokuda. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9**, 54 (2005)
96. Л.А.Лапкина, Е.Нисканен, Х.Рёнккомьяки, В.Е.Ларченко, Е.О.Толкачева, К.И.Попов, А.Ю.Цивадзе. *Коорд. химия*, **24**, 639 (1998)
97. C.Ercolani, A.M.Paoletti, G.Pennesi, G.Rossi, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1971 (1990)
98. M.P.Donzello, C.Ercolani, A.Chiesi-Villa, C.Rizzoli. *Inorg. Chem.*, **37**, 1347 (1998)
99. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **55**, 2631 (1985)
100. Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **57**, 2368 (1987)
101. H.Konami, M.Hatano, A.Tajiri. *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 163 (1989)
102. G.Ostendorp, H.Homborg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 1222 (1996)
103. M.S.Haghighi, H.Homborg. *Z. Naturforsch., B*, **46**, 1641 (1991)
104. M.S.Haghighi, H.Homborg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 1278 (1994)
105. K.Kasuga, H.Morimoto, M.Ando. *Inorg. Chem.*, **25**, 2478 (1986)
106. J.Janczak, R.Kubiak, A.Jeziarski. *Inorg. Chem.*, **38**, 2043 (1999)
107. J.Janczak, Y.M.Idemori. *Inorg. Chim. Acta*, **325**, 85 (2001)
108. Л.Г.Томилова, Н.А.Овчинникова, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **57**, 2100 (1987)
109. Н.А.Овчинникова, Л.Г.Томилова, Н.Б.Серегина, В.В.Минин, Г.М.Ларин, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **62**, 1631 (1992)
110. М.Г.Гальперн, Т.Д.Талисманова, Л.Г.Томилова, Е.А.Лукьянец. *Журн. общ. химии*, **55**, 1099 (1985)
111. J.Jiang, W.Liu, K.-W.Poon, D.Du, D.P.Arnold, D.K.P.Ng. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 205 (2000)
112. T.Nyokong, F.Furuya, N.Kobayashi, D.Du, W.Liu, J.Jiang. *Inorg. Chem.*, **39**, 128 (2000)
113. R.Aroca, R.E.Clavijo, C.A.Jennings, G.J.Kovacs, J.M.Duff, R.O.Loutfy. *Spectrochim. Acta, Part A*, **45**, 957 (1989)
114. A.Iwase, C.Harnood, Y.Kameda. *J. Alloys Compd.*, **192**, 280 (1993)
115. K.Takahashi, Y.Tomita, Y.Hada, K.Tsubota, M.Handa, K.Kasuga, K.Sogabe, T.Tokii. *Chem. Lett.*, **21**, 759 (1992)
116. R.Wang, R.Li, Y.Bian, C.-F.Choi, D.K.P.Ng, J.Dou, D.Wang, P.Zhu, C.Ma, R.D.Hartnell, D.P.Arnold, J.Jiang. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 7351 (2005)
117. L.-C.Liu, C.-C.Lee, A.T.Hu. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**, 806 (2001)
118. L.-C.Liu, A.T.Hu. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **7**, 565 (2003)
119. F.Castaneda, C.Piechocki, V.Plichon, J.Simon, J.Vaxiviere. *Electrochim. Acta*, **31**, 131 (1986)
120. T.Komatsu, K.Ohta, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *J. Mater. Chem.*, **4**, 533 (1994)
121. L.A.Lapkina, E.Niskanen, H.Rönkkömäki, V.E.Larchenko, K.I.Popov, A.Yu.Tsivadze. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **4**, 587 (2000)
122. Yu.G.Gorbunova, L.A.Lapkina, S.V.Golubeva, V.E.Larchenko, A.Yu.Tsivadze. *Mendeleev Commun.*, 214 (2001)
123. Л.А.Лапкина, Ю.Г.Горбунова, С.Е.Нефедов, А.Ю.Цивадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1548 (2003)
124. Ю.Г.Горбунова, Л.А.Лапкина, А.Г.Мартынов, И.В.Бирюкова, А.Ю.Цивадзе. *Коорд. химия*, **30**, 263 (2004)
125. А.Г.Мартынов, Ю.Г.Горбунова, И.В.Храпова, С.Г.Сахаров, А.Ю.Цивадзе. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1616 (2002)
126. T.Komatsu, K.Ohta, T.Watanabe, H.Ikemoto, T.Fujimoto, I.Yamamoto. *J. Mater. Chem.*, **4**, 537 (1994)
127. C.Piechocki, J.Simon, J.-J.André, D.Guillon, P.Petit, A.Skoulios, P.Weber. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 124 (1985)
128. S.Besbes, V.Plichon, J.Simon, J.Vaxiviere. *J. Electroanal. Chem.*, **237**, 61 (1987)
129. K.M.Kadish, G.Moninot, Y.Hu, D.Dubois, A.Ibnlfassi, J.-M.Barbe, R.Guilard. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8153 (1993)
130. L.G.Tomilova, K.M.Dyumaev. *Mendeleev Commun.*, 109 (1995)
131. F.Guyon, A.Pondaven, P.Guenot, M.L'Her. *Inorg. Chem.*, **33**, 4787 (1994)
132. M.Ikeda, M.Takeuchi, S.Shinkai, F.Tani, Y.Naruta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 739 (2001)
133. J.W.Buchler, A.De Cian, J.Fischer, M.Kihn-Botulinski, H.Paulus, R.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3652 (1986)
134. J.W.Buchler, B.Scharbert. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4272 (1988)
135. A.G.Montalban, S.L.J.Michel, S.M.Baum, B.J.Vesper, A.J.P.White, D.J.Williams, A.G.M.Barrett, B.M.Hoffman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3269 (2001)
136. K.Kim, W.S.Lee, H.-J.Kim, S.-H.Cho, G.S.Girolami, P.A.Gorlin, K.S.Suslick. *Inorg. Chem.*, **30**, 2652 (1991)
137. J.P.Collman, J.L.Kendall, J.L.Chen, T.A.Eberspacher, C.R.Moylan. *Inorg. Chem.*, **36**, 5603 (1997)
138. O.Ohno, N.Ishikawa, H.Matsuzawa, Y.Kaizu, H.Kobayashi. *J. Phys. Chem.*, **93**, 1713 (1989)
139. G.A.Spyroulias, D.De Montauzon, A.Maisonat, R.Poilblanc, A.G.Coutsolesos. *Inorg. Chim. Acta*, **275–276**, 182 (1998)
140. И.С.Кирип, П.Н.Москалев, Н.В.Иванникова. *Журн. неорг. химии*, **12**, 944 (1967)
141. K.Kasuga, M.Ando, H.Morimoto, K.Isa. *Chem. Lett.*, **15**, 1095 (1986)
142. M.M.Sadak, J.Roncali, F.Garnier. *J. Chem. Phys.*, **83**, 211 (1986)
143. Т.Н.Соколова, Т.Н.Ломова, В.В.Морозов, Б.Д.Березин. *Коорд. химия*, **20**, 637 (1994)

144. С.И.Троянов, Л.А.Лапкина, В.Е.Ларченко, А.Ю.Цивадзе. Докл. АН, **367**, 644 (1999)
145. J.Janczak, R.Kubiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3809 (1993)
146. J.Janczak, R.Kubiak, J.Richter, H.Fuess. *Polyhedron*, **18**, 2775 (1999)
147. K.Benihya, M.Mossoyan-Déneux, H.Friedemann, N.Boucharat, G.Terzian. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1771 (2000)
148. И.В.Нефедова, Ю.Г.Горбунова, С.Г.Сахаров, А.Ю.Цивадзе. Журн. неорг. химии, **50**, 204 (2005)
149. A.G.Martynov, O.V.Zubareva, Yu.G.Gorbunova, S.G.Sakharov, A.Yu.Tsivadze. *Mendeleev Commun.*, 66 (2007)
150. K.Takahashi, M.Itoh, Y.Tomita, K.Nojima, K.Kasuga, K.Isa. *Chem. Lett.*, **22**, 1915 (1993)
151. K.Takahashi, J.Shimoda, M.Itoh, Y.Fuchita, H.Ökawa. *Chem. Lett.*, **27**, 173 (1998)
152. F.Guyon, A.Pondaven, M.L'Her. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1125 (1994)
153. N.Pan, Y.Bian, T.Fukuda, M.Yokoyama, R.Li, S.Neya, J.Jiang, N.Kobayashi. *Inorg. Chem.*, **43**, 8242 (2004)
154. N.Ishikawa, T.Okubo, Y.Kaizu. *Inorg. Chem.*, **38**, 3173 (1999)
155. I.Chambrier, D.L.Hughes, J.C.Swartz, B.Isare, M.J.Cook. *Chem. Commun.*, 3504 (2006)
156. Y.Liu, K.Shigehara, M.Hara, A.Yamada. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 440 (1991)
157. L.G.Tomilova, Yu.G.Gorbunova, M.L.Rodríguez-Méndez, J.A.De Saja. *Mendeleev Commun.*, 127 (1994)
158. N.Ishikawa, Y.Kaizu. *Chem. Lett.*, **27**, 183 (1998)
159. N.Ishikawa, Y.Kaizu. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10009 (2000)
160. N.Sheng, R.Li, C.-F.Choi, W.Su, D.K.P.Ng, X.Cui, K.Yoshida, N.Kobayashi, J.Jiang. *Inorg. Chem.*, **45**, 3794 (2006)
161. Ю.Г.Горбунова, Е.О.Толкачева, А.Ю.Цивадзе. Коорд. химия, **22**, 944 (1996)
162. Н.Б.Субботин, Л.Г.Томилова, Е.В.Черных, Н.А.Костромина, Е.А.Лукиянец. Журн. общ. химии, **56**, 232 (1986)
163. J.Jiang, W.Liu, W.-F.Law, J.Lin, D.K.P.Ng. *Inorg. Chim. Acta*, **268**, 141 (1998)
164. Y.Bian, R.Wang, J.Jiang, C.-H.Lee, J.Wang, D.K.P.Ng. *Chem. Commun.*, 1194 (2003)
165. Y.Bian, R.Wang, D.Wang, P.Zhu, R.Li, J.Dou, W.Liu, C.-F.Choi, H.-S.Chan, C.Ma, D.K.P.Ng, J.Jiang. *Helv. Chim. Acta*, **87**, 2581 (2004)
166. D.Pernin, K.Habertho, J.Simon. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1265 (1997)
167. S.Abdurrahmanoglu, A.Altindal, A.R.Özkaya, M.Bulut, Ö.Bekaroglu. *Chem. Commun.*, 2096 (2004)
168. S.Abdurrahmanoglu, A.R.Özkaya, M.Bulut, Ö.Bekaroglu. *Dalton Trans.*, 4022 (2004)
169. T.Ceyhan, M.Korkmaz, M.K.Erbil, Ö.Bekaroglu. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **9**, 423 (2005)
170. L.-C.Liu, C.-H.Tai, A.T.Hu, T.-H.Wei. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **8**, 984 (2004)
171. A.Pondaven, Y.Cozien, M.L'Her. *New J. Chem.*, **15**, 515 (1991)
172. C.Cadiou, A.Pondaven, M.L'Her, P.Jéhan, P.Guenot. *J. Org. Chem.*, **64**, 9046 (1999)
173. N.Ishikawa, Y.Kaizu. *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 472 (1993)
174. N.Ishikawa, Y.Kaizu. *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 93 (2002)
175. H.Zhang, R.Wang, P.Zhu, Z.Lai, J.Han, C.-F.Choi, D.K.P.Ng, X.Cui, C.Ma, J.Jiang. *Inorg. Chem.*, **43**, 4740 (2004)
176. H.Zhang, Z.Lai, X.Cui, J.Jiang, K.Machida. *J. Alloys Compd.*, **408–412**, 1041 (2006)
177. V.E.Pushkarev, E.V.Shulishov, Yu.V.Tomilov, L.G.Tomilova. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 5269 (2007)
178. M.Bouvet, J.Simon. *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 299 (1990)
179. N.Ishikawa, O.Ohno, Y.Kaizu. *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 51 (1991)
180. R.Wang, Y.Li, R.Li, D.Y.Y.Cheng, P.Zhu, D.K.P.Ng, M.Bao, X.Cui, N.Kobayashi, J.Jiang. *Inorg. Chem.*, **44**, 2114 (2005)
181. J.Jiang, M.T.M.Choi, W.-F.Law, J.Chen, D.K.P.Ng. *Polyhedron*, **17**, 3903 (1998)
182. M.Bai, M.Bao, C.Ma, D.P.Arnold, M.T.M.Choi, D.K.P.Ng, J.Jiang. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1333 (2003)
183. F.Lu, X.Sun, R.Li, D.Liang, P.Zhu, C.-F.Choi, D.K.P.Ng, T.Fukuda, N.Kobayashi, M.Bai, C.Ma, J.Jiang. *New J. Chem.*, **28**, 1116 (2004)
184. D.Chabach, M.Tahiri, A.De Cian, J.Fischer, R.Weiss, M.El Malouli-Bibout. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8548 (1995)
185. J.Jiang, T.C.W.Mak, D.K.P.Ng. *Chem. Ber.*, **129**, 933 (1996)
186. R.Wang, R.Li, Y.Li, X.Zhang, P.Zhu, P.-C.Lo, D.K.P.Ng, N.Pan, C.Ma, N.Kobayashi, J.Jiang. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 1475 (2006)
187. Q.Liu, Y.Li, H.Liu, Y.Chen, X.Wang, Y.Zhang, X.Li, J.Jiang. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7298 (2007)
188. M.O.Liu, A.T.Hu. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 2450 (2004)
189. T.Gross, F.Chevalier, J.S.Lindsey. *Inorg. Chem.*, **40**, 4762 (2001)
190. T.-H.Tran-Thi, T.A.Mattioli, D.Chabach, A.De Cian, R.Weiss. *J. Phys. Chem.*, **98**, 8279 (1994)
191. R.Guilard, J.-M.Barbe, A.Ibnlfassi, A.Zrineh, V.A.Adamian, K.M.Kadish. *Inorg. Chem.*, **34**, 1472 (1995)
192. J.Jiang, D.Du, M.T.M.Choi, J.Xie, D.K.P.Ng. *Chem. Lett.*, **28**, 261 (1999)
193. J.Jiang, W.Liu, K.-L.Cheng, K.-W.Poon, D.K.P.Ng. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 413 (2001)
194. F.Furuya, N.Kobayashi, Y.Bian, J.Jiang. *Chem. Lett.*, **30**, 944 (2001)
195. J.Jiang, Y.Bian, F.Furuya, W.Liu, M.T.M.Choi, N.Kobayashi, H.-W.Li, Q.Yang, T.C.W.Mak, D.K.P.Ng. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 5059 (2001)
196. G.A.Spyroulias, A.G.Coutsoselos, C.P.Raptopoulou, A.Terzis. *Inorg. Chem.*, **34**, 2476 (1995)
197. G.A.Spyroulias, C.P.Raptopoulou, D.De Montauzon, A.Mari, R.Poilblanc, A.Terzis, A.G.Coutsoselos. *Inorg. Chem.*, **38**, 1683 (1999)
198. N.Ishikawa, T.Iino, Y.Kaizu. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11440 (2002)
199. D.Gryko, J.Li, J.R.Diers, K.M.Roth, D.F.Bocian, W.G.Kuhr, J.S.Lindsey. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1162 (2001)
200. N.Ishikawa, Y.Kaizu. *Chem. Phys. Lett.*, **228**, 625 (1994)
201. W.Liu, J.Jiang, N.Pan, D.P.Arnold. *Inorg. Chim. Acta*, **310**, 140 (2000)
202. N.Ishikawa, T.Iino, Y.Kaizu. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9543 (2002)
203. N.Ishikawa, T.Iino, Y.Kaizu. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 7879 (2003)
204. Y.Chen, W.Su, M.Bai, J.Jiang, X.Li, Y.Liu, L.Wang, S.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15700 (2005)
205. Y.Chen, R.Li, R.Wang, P.Ma, S.Dong, Y.Gao, X.Li, J.Jiang. *Langmuir*, **23**, 12549 (2007)
206. A.G.Martynov, O.V.Zubareva, Yu.G.Gorbunova, S.G.Sakharov, A.Yu.Tsivadze. *Inorg. Chim. Acta*, (2008) (в печати)
207. Y.Bian, L.Li, D.Wang, C.-F.Choi, D.Y.Y.Cheng, P.Zhu, R.Li, J.Dou, R.Wang, N.Pan, D.K.P.Ng, N.Kobayashi, J.Jiang. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2612 (2005)
208. P.Zhu, N.Pan, R.Li, J.Dou, Y.Zhang, D.Y.Y.Cheng, D.Wang, D.K.P.Ng, J.Jiang. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 1425 (2005)
209. A.G.Martynov, O.V.Zubareva, Yu.G.Gorbunova, S.G.Sakharov, S.E.Nefedov, F.M.Dolgushin, A.Yu.Tsivadze. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4800 (2007)
210. J.Jiang, R.L.C.Lau, T.W.D.Chan, T.C.W.Mak, D.K.P.Ng. *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 59 (1997)
211. D.Chabach, A.De Cian, J.Fischer, R.Weiss, M.El Malouli-Bibout. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 898 (1996)
212. J.Li, D.Gryko, R.B.Dabke, J.R.Diers, D.F.Bocian, W.G.Kuhr, J.S.Lindsey. *J. Org. Chem.*, **65**, 7379 (2000)
213. J.Jiang, W.Liu, W.-F.Law, D.K.P.Ng. *Inorg. Chim. Acta*, **268**, 49 (1998)
214. M.Moussavi, A.De Cian, J.Fischer, R.Weiss. *Inorg. Chem.*, **25**, 2107 (1986)

215. N.Pan, J.Jiang, X.Cui, D.P.Arnold. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **6**, 347 (2002)
216. X.Sun, R.Li, D.Wang, J.Dou, P.Zhu, F.Lu, C.Ma, C.-F.Choi, D.Y.Y.Cheng, D.K.P.Ng, N.Kobayashi, J.Jiang. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3806 (2004)
217. X.Sun, X.Cui, D.P.Arnold, M.T.M.Choi, D.K.P.Ng, J.Jiang. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1555 (2003)
218. D.P.Arnold, J.Jiang. *Chem. Lett.*, **28**, 483 (1999)
219. K.Padmaja, W.J.Youngblood, L.Wei, D.F.Bocian, J.S.Lindsey. *Inorg. Chem.*, **45**, 5479 (2006)
220. K.-H.Schweikart, V.L.Malinovskii, J.R.Diers, A.A.Yasseri, D.F.Bocian, W.G.Kuhr, J.S.Lindsey. *J. Mater. Chem.*, **12**, 808 (2002)
221. K.-H.Schweikart, V.L.Malinovskii, A.A.Yasseri, J.Li, A.B.Lysenko, D.F.Bocian, J.S.Lindsey. *Inorg. Chem.*, **42**, 7431 (2003)
222. L.Wei, K.Padmaja, W.J.Youngblood, A.B.Lysenko, J.S.Lindsey, D.F.Bocian. *J. Org. Chem.*, **69**, 1461 (2004)

METHODS OF SYNTHESIS OF LANTHANIDE COMPLEXES WITH TETRAPYRROLE TYPE LIGANDS

V.E.Pushkarev, L.G.Tomilova, Yu.V.Tomilov

Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences

1, Severny pr., 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)524–9508

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–6390

Approaches to the synthesis of single-, double- and triple-decker complexes of lanthanides with phthalocyanines and their analogues known to date are considered. Examples of preparation of 'sandwich type' complexes based on other metals of the Periodic system are given.

Bibliography — 222 references.

Received 25th May 2008