

КОМПЛЕКСЫ ЭРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА С 4-R-5-НИТРОЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

© 2020 г. Т. А. Румянцева*, Е. С. Тарасова, Е. С. Мальцева, Г. П. Шапошников

Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: taisialeb@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2019 г.

После доработки 11 июня 2019 г.

Принято к печати 19 июня 2019 г.

Металлокомплексы состава металл:лиганд = 1:1 получены при взаимодействии 4-R-5-нитрофталонитрилов с ацетатами и хлоридами эрбия и лютеция. На их основе синтезированы гетеролептические комплексы состава 1:2, содержащие при атоме металла незамещенный и октазамещенный фталоцианиновый лиганды. Полученные соединения охарактеризованы различными физико-химическими методами.

Ключевые слова: фталоцианинаты, гетеролептические комплексы, 4-R-5-нитрофталонитрилы, комплексы эрбия, комплексы лютеция

DOI: 10.31857/S0044460X20010199

Наряду с монофталоцианинами, нашедшими широкое применение в различных областях науки и техники, все большее внимание исследователей в настоящее время привлекают сэндвичевые комплексы двух- и трехпалубного строения. Расширить круг подобных объектов состава металл:лиганд = 1:1, 1:2 и 1:3 можно путем модификации металла-комплексобразователя, экстралиганда или периферийного окружения. В теоретическом плане бифункционально-замещенные фталоцианины представляют интерес для изучения влияния на их свойства совместного присутствия в молекуле этих соединений различных заместителей. Данные по сэндвичевым комплексам бифункционально-замещенных фталоцианинов весьма ограничены [1–6]. Известно, что введение заместителей влияет на растворимость, а также изменяет спектральные и другие характеристики, что представляет несомненный интерес как в теоретическом, так и в практическом плане.

В связи с этим в настоящей работе представлены данные по синтезу и спектральным свойствам комплексов лютеция и эрбия различного состава

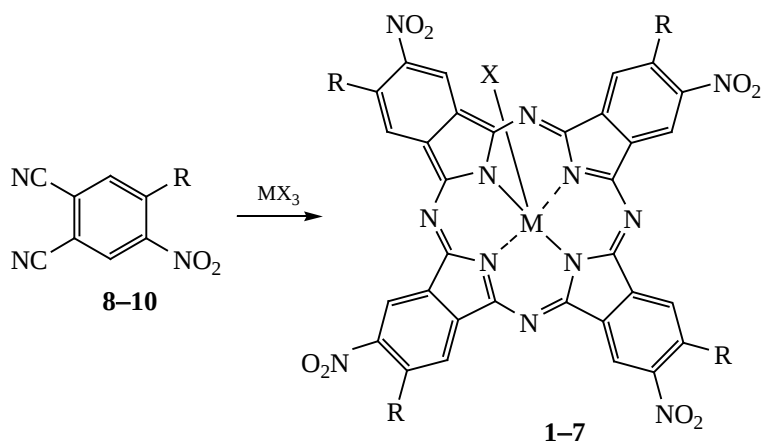
с бифункционально-замещенными фталоцианинами различного строения.

На первом этапе работы были синтезированы октазамещенные фталоцианины лютеция и эрбия **1–7** состава металл:лиганд = 1:1. Исходным соединением для получения комплексов **1–7** являлся 4-бром-5-нитрофталонитрил **8**, а также полученные на его основе 4-арилокси-5-нитрофталонитрилы **9**, **10** (схема 1) [7]. Взаимодействием указанных нитрилов **8–10** с солями лютеция или эрбия в мольном соотношении 4–1.5 были получены соответствующие металлофталоцианины состава металл:лиганд = 1:1.

Избыток соли и температура процесса, не превышающая 210–220°C, максимально исключают образование комплексов сэндвичевого строения. Время проведения указанных реакций – 50–60 мин.

Комплексы **1–7** представляют собой порошки темно-зеленого цвета, нерастворимые в воде, растворимые в ДМФА, ДМСО. Кроме того, арилоксизамещенные комплексы **2–4**, **6**, **7** растворимы в бензоле и других малополярных органических растворителях.

Схема 1.



M = Er, R = Br, X = Cl (1); M = Er, R = OPh, X = Cl (2); M = Er, R = ONaph, X = Cl (3);
 M = Er, R = OPh, X = OAc (4); M = Lu, R = Br, X = Cl (5); M = Lu, R = OPh, X = Cl (6);
 M = Lu, R = ONaph, X = Cl (7).

В табл. 1 представлены результаты исследования электронно-оптических свойств комплексов **1–7** в сравнении с незамещенным фталоцианином лютеция (**11**) и эрбия (**12**), а также нитрозамещенным фталоцианином лютеция **13**. Спектральные кривые синтезированных комплексов **1–7** являются типичными для большинства металлофталоцианинов [8]. Они характеризуются интенсивной длинноволновой полосой (Q-полосой) в области 675–679 нм и плечом в области 621–624 нм. При

Таблица 1. Данные ЭСП для комплексов **1–7** и **11–13** в ДМФА

№	Комплекс	$\lambda_{\max}$, нм
1	ClErPc(4-Br) ₄ (5-NO ₂) ₄	622, 679
2	ClErPc(4-OPh) ₄ (5-NO ₂) ₄	624, 678
3	ClErPc(4-ONaph) ₄ (5-NO ₂) ₄	622, 677
4	CH ₃ COOErPc(4-OPh) ₄ (5-NO ₂) ₄	624, 677
5	ClLuPc(4-Br) ₄ (5-NO ₂) ₄	622, 679
6	ClLuPc(4-OPh) ₄ (5-NO ₂) ₄	621, 677
7	ClLuPc(4-ONaph) ₄ (5-NO ₂) ₄	622, 675
11	ClLuPc ^a	622, 671
12	ClErPc ^a	622, 667
13	ClLuPc(4-NO ₂) ₄ ^a	622, 695

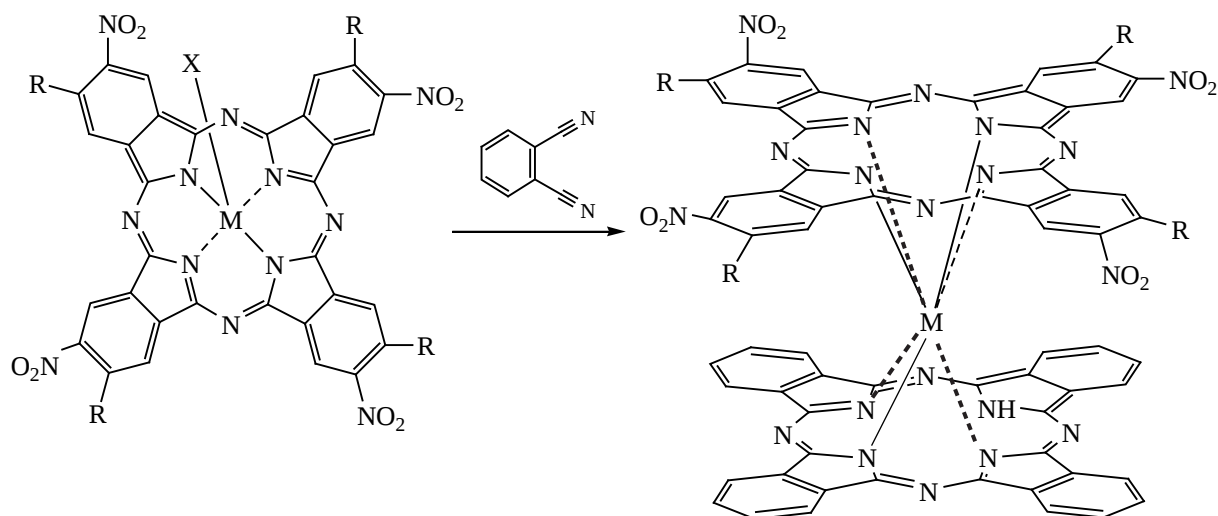
^a По данным работы [8].

сопоставлении Q-полос представленных в табл. 1 соединений необходимо отметить заметное влияние функциональных групп. Введение электроно-донорных и/или электроноакцепторных заместителей приводит к постоянному, не зависящему от действия света, смещению π -электронов. Это усиливает их делокализацию в основном состоянии молекулы, увеличивает вклад полярной структуры, что приводит к сближению уровней основного и возбужденного состояний и уменьшает энергию возбуждения; соответственно происходит сдвиг полосы в длинноволновую область [1]. В частности, введение галогена, арилокси- и нитрогруппы отдельно либо в сочетании приводит к bathochromic смещению Q-полосы.

При сравнении ЭСП соответствующих тетрагалоген- [MPc(4-Hlg)₄], тетранитрометаллофталоцианинов [MPc(4-NO₂)₄] и MPc(4-Hlg)₄(5-NO₂)₄ установлено, что по bathochromic сдвигу Q-полосы их можно расположить в следующий ряд: MPc(4-Hlg)₄ > MPc(4-Hlg)₄(5-NO₂)₄ > MPc(4-NO₂)₄. Известно, что наличие в молекуле Pc нитрогрупп оказывает значительно большее влияние на положение длинноволновой полосы поглощения, чем атомов галогена [1].

Сопоставление ЭСП тетра-4-арилокситетра-5-нитрофталоцианинов показывает, что введение заместителя в четвертое положение фенильного остатка вместо галогена практически не оказы-

Схема 2.



M = Er, R = Br (**14**), OPh (**15**), ONaph (**16**); M = Lu, R = Br (**17**), OPh (**18**), ONaph (**19**).

вает влияния на положение максимума поглощения (табл. 1). В ряду синтезированных соединений положение Q-полосы не зависит от природы лантанида.

Как отмечалось выше, лантаниды могут образовывать фталоцианиновые комплексы различного состава в зависимости от исходных реагентов и условий синтеза. При взаимодействии тетра-(4-бром-5-нитро)-, тетра-(4-фенокси-5-нитро)- и тетра-(4-нафтокси-5-нитро)фталоцианинатов лютеция и эрбия **1–7** с избытком фталонитрила, который одновременно является и реагентом, и средой, образуются металлокомплексные соединения **14–19** (схема 2).

Процесс вели при температуре 305–310°C, время реакции составило около 1 ч. Полноту протекания реакции контролировали спектрофотометрически по исчезновению в спектре реакционной массы полосы поглощения при 675–679 нм, характерной для исходного металлокомплекса **1–7**. Соединения **14–19** являются порошками темно-зеленого цвета с фиолетовым блеском, хорошо растворимые в ДМФА.

Комплексы **1–7** и **14–19** идентифицированы по данным ИК спектроскопии. Чистоту целевого продукта контролировали по исчезновению в ИК спектре полосы валентных колебаний нитрильных групп в области 2210–2230 см^{–1}, а также по отсут-

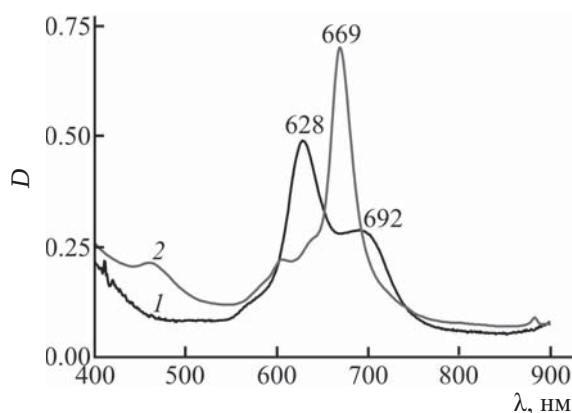
ствию полосы, характерной для свободного фталоцианина (1000 см^{–1}). В ИК спектре соединений **14–19** обнаружены характеристические колебания в области 1330–1310 см^{–1}, свидетельствующие, как следует из литературных данных, о существовании комплекса в твердом состоянии в «зеленой» форме [1].

В ИК спектрах, наряду с полосами общими для металлокомплексов фталоцианина, имеются полосы, обусловленные симметричными и антисимметричными валентными колебаниями связи N–O в нитрогруппах (1570–1500 и 1370–1300 см^{–1}), а

Таблица 2. Данные ЭСП для комплексов **14–20** в ДМФА

№	Комплекс	λ_{max} , нм
14	(4-Br) ₄ (5-NO ₂) ₄ PcErHPc	629, 687
15	(4-OPh) ₄ (5-NO ₂) ₄ PcErHPc	625, 689
16	(4-ONaph) ₄ (5-NO ₂) ₄ PcErHPc	628, 692
17	(4-Br) ₄ (5-NO ₂) ₄ PcLuHPc	624, 685
18	(4-OPh) ₄ (5-NO ₂) ₄ PcLuHPc	626, 689
19	(4-ONaph) ₄ (5-NO ₂) ₄ PcLuHPc	620, 698
20	PcLuHPc ^a	614, 692

^a По данным работы [8].



ЭСП комплекса **16** в ДМФА (1) и хлороформе (2).

также полосой валентных колебаний связей Ag–Br ($500\text{--}600\text{ см}^{-1}$) и Ag–O–Ag ($1270\text{--}1230\text{ см}^{-1}$) [9].

В табл. 2 представлены данные ЭСП растворов комплексов **14–19** в ДМФА в сравнении с незамещенным дифталоцианином лютеция. ЭСП растворов соединений **14–19** в ДМФА являются типичными для комплексов сэндвичевой структуры [1, 10, 11], и характеризуются наличием интенсивной полосы в интервале $624\text{--}629\text{ нм}$, которая гипсохромно смещена по сравнению с Q-полосой в исходном монофталоцианине и полосой слабой интенсивности при $685\text{--}698\text{ нм}$, смещенной bathochромно. Совсем иная картина наблюдается в растворителях с меньшей нуклеофильностью (например, в хлороформе) (см. рисунок). В этом случае Q-полоса не подвержена расщеплению. Кроме того, в области $450\text{--}480\text{ нм}$ имеется полоса небольшой интенсивности. Отмеченные различия объясняются переходом «синей» формы, когда иминный атом водорода в виде протона переходит на молекулу апротонного растворителя, в «зеленую», в которой иминный атом водорода локализован на внутрициклическом атоме азота.

Таким образом, в работе взаимодействием 4-R-5-нитрофтalonитрилов с ацетатами и хлоридами эрбия и лютеция получены металлокомплексы состава металл:лиганд = 1:1. При взаимодействии полученных соединений с избытком фталонитрила синтезированы гетеролептические комплексы состава 1:2, содержащие при атоме металла незамещенный и октазамещенный фталоцианиновый лиганды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры (MALDI-TOF) зарегистрированы с помощью масс-спектрометра Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме регистрации положительных ионов. ЭСП сняты на спектрофотометре Hitachi U-2001 при комнатной температуре в области $300\text{--}900\text{ нм}$. В качестве растворителей использовали ДМФА и хлороформ. ИК спектры записаны на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP. Образцы готовили по стандартной методике таблетирования в KBr. Элементный анализ выполнен на анализаторе CHNS-O Flash EA, 1112 series.

Общая методика синтеза октазамещенных фталоцианинатов лютеция и эрбия состава металл:лиганд = 1:1. Смесь 0.6 ммоль 4-R-5-нитрофтalonитрила **8–10** и 0.23 ммоль соли MX_3 соответствующего лантанида растирали, перемешивали и нагревали в кварцевой ампуле с термометром до $210\text{--}220^\circ\text{C}$. Выдерживали реакционную смесь при данной температуре около 1 ч. После охлаждения реакционную массу измельчали и промывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате хлорид-ионов, а фенокси- и нафтоксипроизводные растворяли в ДМФА и хроматографировали на колонке, заполненной окисью алюминия (элюент – ДМФА).

Хлорид тетра-(4-бром-5-нитро)фталоцианината эрбия (1). Выход 0.11 г (62%). ИК спектр, ν , см^{-1} : $1542 [\nu_s(\text{NO}_2)]$, $1347 [\nu_{as}(\text{NO}_2)]$, $640 (\text{C-Br})$. Масс-спектр, m/z : $1228.42 [M + \text{H}_2\text{O}]^+$ (вычислено: 1228.8). Найдено, %: C 31.19; H 0.65; N 13.62. $\text{C}_{32}\text{H}_8\text{Br}_4\text{ClErN}_{12}\text{O}_8$. Вычислено, %: 30.98; H 0.67; N 13.88.

Хлорид тетра-(4-фенокси-5-нитро)фталоцианината эрбия (2). Выход 0.12 г (65%). ИК спектр, ν , см^{-1} : $1540 [\nu_s(\text{NO}_2)]$, $1343 [\nu_{as}(\text{NO}_2)]$, $1230 (\text{Ag-O-Ag})$. Масс-спектр, m/z : $1285.12 [M + \text{H}_2\text{O}]^+$ (вычислено: 1285.6). Найдено, %: C 53.69; H 2.32; N 13.42. $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{ErCl}$. Вычислено, %: C 53.23; H 2.23; N 13.30.

Хлорид тетра-(4-нафтокси-5-нитро)фталоцианината эрбия (3). Выход 0.13 г (61%). ИК спектр, ν , см^{-1} : $1549 [\nu_s(\text{NO}_2)]$, $1328 [\nu_{as}(\text{NO}_2)]$, $1230 (\text{Ag-O-Ag})$. Масс-спектр, m/z : $1479.1 [M + \text{H}_2\text{O}]^+$ (вычислено: 1478.82). Найдено, %: C 59.92; H 2.46; N 11.48. $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{ErCl}$. Вычислено, %: C 59.20; H 2.48; N 11.51.

Ацетат тетра-(4-фенокси-5-нитро)фталоцианината эрбия (4). Выход 0.12 г (65%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1540 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1343 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1225 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, m/z : 1304.76 [$M + \text{H}_2\text{O}$]⁺ (вычислено: 1305.17). Найдено, %: C 53.98; H 2.41; N 12.99. $\text{C}_{58}\text{H}_{31}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Er}$. Вычислено, %: C 54.12; H 2.42; N 13.06.

Хлорид тетра-(4-бром-5-нитро)фталоцианината лютеция (5). Выход 0.12 г (64%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1552 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1349 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 625 (C–Br). Масс-спектр, m/z : 1236.98 [$M + \text{H}_2\text{O}$]⁺ (вычислено: 1236.51). Найдено, %: C 31.72; H 0.66; N 13.68. $\text{C}_{32}\text{H}_8\text{Br}_4\text{ClLuN}_{12}\text{O}_8$. Вычислено, %: C 31.54; H 0.66; N 13.79.

Хлорид тетра-(4-фенокси-5-нитро)фталоцианината лютеция (6). Выход 0.12 г (64%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1569 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1358 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1225 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, m/z : 1289.92 [$M + \text{H}_2\text{O}$]⁺ (вычислено: 1289.3). Найдено, %: C 52.98; H 2.13; N 13.57. $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{LuCl}$. Вычислено, %: C 52.91; H 2.22; N 13.22.

Хлорид тетра-(4-нафтокси-5-нитро)фталоцианината лютеция (7). Выход 0.13 г (63%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1539 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1357 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1228 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, m/z : 1489.79 [$M + \text{H}_2\text{O}$]⁺ (вычислено: 1489.26). Найдено, %: C 58.64; H 2.43; N 11.31. $\text{C}_{72}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{LuCl}$. Вычислено, %: C 58.77; H 2.46; N 11.42.

Общая методика синтеза сэндвичевых гетеролептических металлокомплексов состава металл:лиганд = 1:2. Смесь 0.1 ммоль фталоцианината 1–7 и 8 ммоль незамещенного фталонитрила растирали, перемешивали и нагревали в кварцевой ампуле с термометром до 305–310°C. Выдерживали реакционную смесь при этой температуре около 1 ч. После охлаждения реакционную массу измельчали, целевой продукт экстрагировали ДМФА и хроматографировали на колонке, заполненной окисью алюминия (элюент – ДМФА). Элюат концентрировали и после выделения сухого вещества избыток фталонитрила удаляли термовакuumной обработкой при 200°C.

Тетра-(4-бром-5-нитро)фталоцианинато-эрбийфталоцианинат (14). Выход 0.086 г (51%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1550 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1325 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 627 (C–Br). Масс-спектр, m/z : 1806.92 [$M + 3\text{K}$]⁺ (вычислено: 1806.14). Найдено, %: C 45.62; H

1.31; N 16.78. $\text{C}_{64}\text{H}_{25}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{Br}_4\text{Er}$. Вычислено, %: C 45.52; H 1.49; N 16.59.

Тетра-(4-фенокси-5-нитро)фталоцианинато-эрбийфталоцианинат (15). Выход 0.091 г (52%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1557 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1351 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1230 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, m/z : 1859.34 [$M + 3\text{K}$]⁺ (вычислено: 1858.92). Найдено, %: C 60.36; H 2.61; N 15.99. $\text{C}_{88}\text{H}_{45}\text{N}_{20}\text{O}_{12}\text{Er}$. Вычислено, %: C 60.69; H 2.60; N 16.08.

Тетра-(4-нафтокси-5-нитро)фталоцианинато-эрбийфталоцианинат (16). Выход 0.0815 г (42%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1539 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1369 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1227 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, m/z : 2059.76 [$M + 3\text{K}$]⁺ (вычислено: 2059.15). Найдено, %: C 63.78; H 2.51; N 14.59. $\text{C}_{104}\text{H}_{53}\text{N}_{20}\text{O}_{12}\text{Er}$. Вычислено, %: C 64.33; H 2.75; N 14.42.

Тетра-(4-бром-5-нитро)фталоцианинатолютецийфталоцианинат (17). Выход 0.090 г (53%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1569 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1359 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 623 (C–Br). Масс-спектр, m/z : 1812.36 [$M + 3\text{K}$]⁺ (вычислено: 1813.85). Найдено, %: C 45.52; H 1.41; N 16.59. $\text{C}_{64}\text{H}_{25}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{Br}_4\text{Lu}$. Вычислено, %: C 45.31; H 1.48; N 16.51.

Тетра-(4-фенокси-5-нитро)фталоцианинатолютецийфталоцианинат (18). Выход 0.072 г (41%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1566 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1357 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1230 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, m/z : 1866.76 [$M + 3\text{K}$]⁺ (вычислено: 1866.63). Найдено, %: C 60.51; H 2.59; N 15.98. $\text{C}_{88}\text{H}_{45}\text{N}_{20}\text{O}_{12}\text{Lu}$. Вычислено, %: C 60.42; H 2.59; N 16.01.

Тетра-(4-нафтокси-5-нитро)фталоцианинатолютецийфталоцианинат (19). Выход 0.1014 г (52%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1538 [$\nu_s(\text{NO}_2)$], 1349 [$\nu_{as}(\text{NO}_2)$], 1229 (Ar–O–Ar). Масс-спектр, m/z : 2026.39 [$M + 3\text{K}$]⁺ (вычислено: 2027.77). Найдено, %: C 64.12; H 2.76; N 14.41. $\text{C}_{104}\text{H}_{53}\text{N}_{20}\text{O}_8\text{Lu}$. Вычислено, %: C 64.07; H 2.74; N 14.37.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: URSS, 2013. С. 450.
2. Знойко С.А., Зубкова О.Н., Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 1903; Znoiko S.A., Zubkova O.N., Borisov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 11. P. 2642. doi 10.1134/S1070363215110225
3. Birin K.P., Poddubnaya A.I., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. // *Macrocyclic Compounds*. 2017. Vol. 10. N 4–5. P. 514. doi 10.6060/mhc171258b
4. Hong-Guang, Xiaoqin Jiang J., Kuhne I.A., Clair S., Monnier V., Chendo C., Novitchi G., Powell A.K., Kadish K.M., Balaban T.S. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56. P. 4864. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b03056
5. Martynova A.G., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. N 14. P. 1635. doi 10.1134/S0036023614140046
6. Pushkarev V.E., Shulishov E.V., Tomilov Y.V., Tomilova L.G. // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. P. 5269. doi 10.1016/j.tetlet.2007.05.128
7. Кудрик Е.В., Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 815; Kudrik E.V., Shishkina O.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2000. Vol. 70. N 5. P. 761.
8. Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Каталог / Под ред. Е.А. Лукьянца. Черкассы: НИИТЭХим, 1989. С. 94.
9. Дайер Д.Р. Приложения спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. С. 163.
10. Лебедева Т.А., Кулинич В.П., Шапошников Г.П., Ефимова С.В., Корженевский А.Б., Койфман О.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 11. С. 1893; Lebedeva T.A., Kulnich V.P., Shaposhnikov G.P., Efimova S.V., Korzhenevskii A.B., Koifman O.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. N 11. P. 1944. doi 10.1134/S1070363207110175
11. Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г., Томилов Ю.В. // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 10. С. 938; Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Tomilov Yu.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2008. Vol. 77. N 10. P. 875. doi 10.1070/RC2008v077n10ABEH003879

Complexes of Erbium and Lutetium of Various Composition with 4-R-5-Nitro-Substituted Phthalocianines

T. A. Rumyantseva*, E. S. Tarasova, E. S. Maltseva, and G. P. Shaposhnikov

Research Institute of Chemistry of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemical Technology,
pr. Sheremetevskii 7, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: taisialeb@mail.ru

Received June 11, 2019; revised June 11, 2019; accepted June 19, 2019

Metal complexes (metal:ligand = 1:1) were obtained by the reaction of 4-R-5-nitrophthalonitriles with erbium and lutetium acetates and chlorides. Based on them, 1:2 heteroleptic complexes were synthesized that contain an unsubstituted and octasubstituted phthalocyanine ligands at the metal atom. The compounds obtained were characterized by various physicochemical methods.

Keywords: phthalocyaninates, heteroleptic complexes, 4-R-5-nitrophthalonitriles, erbium complexes, lutetium complexes