

На правах рукописи

Харисов Борис Ильдусович

**ПРЯМОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ФТАЛОЦИАНИНОВ И АЗОМЕТИНОВ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Ростов-на-Дону - 2006

Диссертационная работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской Академии Наук (г. Москва) и НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета (г. Ростов-на-Дону).

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор **Лисичкин Георгий Васильевич**

Доктор химических наук, профессор **Помогайло Анатолий Дмитриевич**

Доктор химических наук, профессор **Панюшкин Виктор Терентьевич**

Ведущая организация: Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново).

Защита состоится "15" сентября 2006 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.14 при Ростовском государственном университете по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ РГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ростовского государственного университета по адресу ул. Пушкинская, 148.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

И.Д. Садеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Прямой синтез координационных и металлоорганических соединений, под которым подразумевается получение металлокомплексов непосредственно из элементарных металлов, начал бурно развиваться как отдельная синтетическая область с середины 60-х годов прошлого столетия. С тех пор развились его четыре вида: электросинтез, криосинтез, окислительное растворение элементарных металлов в неводных средах и трибосинтез. В нашей стране значительные успехи достигнуты в развитии электросинтеза (*Л.А.Чугаев, О.А.Осипов, В.П.Григорьев, А.Д.Гарновский, А.П.Томилов, В.Т.Панюшкин*), трибосинтеза (*А.С.Кужаров, Г.Г.Чигаренко, Г.Г.Пономаренко, А.С.Бурлов*), окислительного растворения металлов (*М.Л.Хидекель, И.П.Лаврентьев, В.С.Масленников, С.В.Масленников*) и газофазного синтеза (*Г.А.Разуваев, Г.А.Домрачев*). Существенен вклад в развитие прямых методов синтеза координационных соединений украинских (аммиачный синтез гомо- и гетероядерных комплексов – *В.В.Скопенко, В.Н.Козозей*, газофазный синтез – *С.В.Волков* и *Е.А.Мазуренко*) и белорусских (электросинтез – *Н.Н.Костюк*) химиков. За рубежом большее внимание уделялось криосинтезу (несколько групп в Европе и США, в т.ч. группа *К.Клабунде* в Канзасском университете), электросинтезу (группы *Д.Така* в Канаде и *А.Соусы* в Испании) и синтезу с использованием металлов в активированной форме (среди других, группы *Р.Риеке* в университете Небраска-Линкольн, США, и *А.Фюрстнера* в институте Бионеорганической химии в Мюльхейме, Германия).

Необычностью реакций всех видов прямого синтеза является создание координационной сферы, исходя из металлов в нулевой степени окисления (в элементарной форме) и лигандов. Реакции прямого синтеза, за исключением криосинтеза, при котором взаимодействию с металлом предшествует предварительное испарение последнего, протекают одностадийно. Основным преимуществом реакций прямого синтеза является возможность получения таких координационных соединений, которые не образуются классическими методами. В случае электросинтеза, дополнительным преимуществом являются проведение синтетических реакций в мягких условиях и сравнительно хорошие выходы металлокомплексов. Особенно важно, что все типы координационных соединений (хелаты, аддукты, ди- и полиядерные соединения, π -комплексы), а также некоторые σ -металлоорганические соединения могут быть получены методами прямого синтеза. Однако, обычно путем криосинтеза получают малоустойчивые при обычных температурах σ - и π -

металлорганические соединения, а остальные три метода используются для синтеза главным образом хелатов и молекулярных комплексов.

Прямой синтез имеет не только теоретический, но и важный прикладной аспект. Использование сравнительно недорогих солей аммония (Киевский университет, группа *В.Н.Кокозея*) дает возможность разделения смесей металлов и их оксидов. Электросинтез может быть использован для получения пигментов типа фталоцианина, а также для модификации электродов, применяемых в дальнейшем для обнаружения хлорофенолов и других загрязнителей атмосферы. Применение металлов в активированной (пирофорной) форме (в частности, так называемые металлы *Риеке*, получаемые путем восстановления солей переходных металлов щелочными металлами), дает возможность получения, через промежуточное образование металлокомплексов, различных типов органических соединений. То же характерно для металлов на инертной основе, агломераты которых находятся в пустотах ее решетки (например, графита, Al_2O_3 или TiO_2).

Решению ряда новых вопросов оптимизации двух основных типов прямого синтеза – электрохимического и окислительного растворения металлов в неводных средах – и посвящена данная работа. В качестве модельных лигандирующих соединений были выбраны два типа азотсодержащих лигандных систем: классические макроциклы – фталоцианины (*А.Ю.Цивадзе, Е.А.Лукьянец*) и порфирины (*Б.Д.Березин, О.И.Койфман, Т.Н.Ломова*) - и азометиновые лиганды (*В.И.Минкин, В.А.Коган, А.Д.Гарновский*), обладающие хелатирующими свойствами. В данной работе акцент был сделан на сравнительный анализ использования элементарных металлов в условиях электролиза (в качестве растворяющихся электродов) и без него в различных формах (в виде порошков, проволоки, пластин или в пирофорном виде). Разработка новых подходов к прямому синтезу с целью получения ранее неописанных соединений и оптимизации, направленной преимущественно на понижение температуры существующих синтетических процессов, проводилась в рамках научных исследований, выполнявшихся автором в 1993-2006 году в НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской Академии наук (Москва) и Автономном университете штата Нуэво Леон (Мексика) по темам “*Электросинтез координационных соединений азометиновых лигандов*”, “*Оптимизация получения фталоцианинов при низких температурах*” и “*Использование ультразвука в координационной химии*”.

Цель работы

Общей целью диссертации являлась разработка условий низкотемпературных прямых синтезов координационных соединений фталоцианиновых и азометиновых лигандов как перспективного направления современной синтетической координационной химии.

В соответствии с поставленной целью, в работе решались следующие *задачи*:

1. Изучение возможности понижения температуры синтеза фталоцианинов до комнатной путём использования активированных комплексообразователей, металлов на инертной основе (Al_2O_3 или TiO_2), ультразвуковой и ультрафиолетовой обработки, цеолитов и электросинтеза в различных неводных растворителях.

2. Определение влияния природы растворителя на процесс получения фталоцианинов и их металлокомплексов различными типами прямого синтеза.

3. Низкотемпературный электрохимический синтез новых металлокомплексов переходных металлов с азометиновыми лигандами.

4. Сравнительный анализ электрохимических и классических химических (непосредственное взаимодействие с использованием солей металлов, темплатный синтез) методов. Оптимизация электрохимического синтеза при одновременном использовании ультразвуковой обработки системы.

Выбранное направление в совокупности с опубликованными литературными данными открывает возможности одностадийного окисления элементарных металлов для получения координационных соединений различного состава в оптимальных условиях и практического использования прямого низкотемпературного синтеза хелатов в лабораторной практике и пигментов в технологических процессах.

Научная новизна

Разработаны методы получения фталоцианинов и их металлокомплексов при относительно низких температурах с использованием прямого электрохимического метода, комплексообразователей повышенной поверхностной активности в виде пирофорных металлов *Rieke* или металлов на инертной основе, цеолитов и ультрафиолетового облучения. Впервые показано, что, вместо стандартных 100-150°C в классических синтезах, при использовании химически активированных металлов (Cu, Ni, Zn, Mg) в неводных растворителях (спиртах и N,N-диметилэтаноламине) реакции протекают в интервале 0-40°C. Для синтеза фталоцианинов при температурах 0-70°C впервые применены низшие спирты, N,N-диметилэтаноламин и инертные растворители. Показано, что ультрафиолетовая обработка растворов прекурсоров фталоцианина в различных растворителях способствует

образованию конечного продукта с удовлетворительными выходами при температурах вплоть до 0°C. Проведен сравнительный анализ применения цеолитов и металлов в различных степенях активации в качестве матриц для циклизации фталонитрила и установлено, что наибольшие выходы фталоцианинатов достигаются при использовании металлов *Pueke*.

На основании сравнительного анализа электрохимического и традиционных химических методов синтеза азометиновых металлокомплексов предложены оптимальные методики получения хелатов оснований Шиффа и их аналогов. При этом выявлены преимущества (бóльшие выходы конечных продуктов, возможность получения металлокомплексов без кислотных остатков, проведение реакций при комнатной температуре в одну стадию и контроль скорости реакции по силе тока) и недостатки (возможность накопления нерастворимого комплекса на поверхности растворяющегося анода и переноса металла с анода на катод с нулевым или низким выходом конечного продукта, необходимость разделения продукта от исходного лиганда, образование гидроксидов вместо комплексов) электрохимического метода по сравнению с классическими синтезами из солей в различных условиях.

Впервые была показана возможность уменьшения или полного исчезновения нежелательного эффекта значительного уменьшения площади контакта анода и раствора из-за адгезии продукта реакции к металлу-аноду, сопровождающееся увеличением напряжения в ячейке в процессе прямого электрохимического синтеза, путем одновременной электрохимической и ультразвуковой обработки реакционной системы.

Практическая значимость

Впервые полученные в диссертации экспериментальные результаты по низкотемпературному (0-40°C) синтезу фталоцианинов электрохимически, путем комбинированного использования цеолитов или активированных металлов при ультразвуковой обработке, ультрафиолетовом облучении и обобщения, сделанные на их основе, являются базой для выбора оптимальных условий при разработке технологических процессов получения свободного фталоцианина и металлофталоцианинатов. Дальнейшая оптимизация таких технологий с использованием прекурсоров фталоцианина, применяемых в промышленности (фталевый ангидрид, фталевая кислота и фталимид), дадут толчок индустриальному получению более дешевых фталоцианиновых пигментов при температурах ниже 100°C.

Разработан прямой электрохимический препаративный метод получения металлокомплексов азометиновых лигандов с одновременной ультразвуковой обработкой реакционной системы, что позволяет значительно упростить этот синтетический процесс, избежать стандартных недостатков электросинтеза и повысить выходы конечных продуктов. Практическую ценность работы определяет количественная информация, необходимая для оптимизации параметров окислительного химического и электрохимического растворения металлов в неводных растворах органических лигандов при ультразвуковой обработке.

По материалам данной работы, в статьях и монографиях с участием автора опубликованы оригинальные препаративные методики прямого химического и электрохимического синтезов фталоцианиновых и азометиновых комплексов переходных металлов.

Материалы диссертации и монографий могут быть использованы в качестве дополнительных литературных источников в спецкурсах по неорганической, координационной и металлоорганической химии, при проведении научных исследований в области синтеза координационных соединений.

Личный вклад автора

Выбор темы, поиск, систематизация и анализ научной литературы, постановка задач и целей работы, получение результатов экспериментальных и теоретических исследований (разработка оригинальных методик прямых низкотемпературных электрохимического и химического синтезов фталоцианинатов переходных металлов на модернизированном оборудовании с использованием химически активированных элементарных металлов *Puеке*, металлов на инертной основе и цеолитов при ультразвуковой обработке, сравнительный анализ химических и электрохимических методик синтеза, выявление их преимуществ и недостатков, изучение типа и состава получаемых комплексов, выходов продуктов и роли растворителя) проведены автором лично или при его непосредственном участии. Обобщение и обсуждение результатов, формулировки основных выводов принадлежат автору диссертации.

Автором проведена работа по организации публикации книг в издательствах "*Elsevier Science*" ("*Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*", 1999 г.) и "*Marcel Dekker*" ("*Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*", 2003 г.), описывающих прямой и другие виды синтеза координационных соединений, и изданию специального выпуска (приглашенный редактор) журнала *Journal of Coordination Chemistry* ("*Azamacrocyclic ligands and their metal complexes*").

Апробация работы

Материалы работы были представлены, в числе других, на нижеперечисленных конгрессах, симпозиумах и конференциях в виде пленарных лекций, устных сообщений и постеров:

1. Чугаевские конференции по координационной химии (Москва, 1996; Иваново, 1999; Ростов-на-Дону, 2001; Киев, 2003; Кишинев, 2005).
2. Международная конференция "Физико-химические основы новейших технологий XXI века" (Москва, 2005).
3. VI-VIII Международные семинары по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2002, 2004, 2006).
4. XXVII Научная сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (пленарная лекция, Иваново, 2006).
5. Ломоносовские чтения Химического факультета МГУ (Москва, 2006).
6. XXXII, XXXVI и XXXVII International Conference on Coordination Chemistry (Сантьяго-де-Чили, Чили, 1997; Мерида, Мексика, 2004; Кейптаун, Южно-Африканская республика, 2006).
7. I and III International Congresses on Porphyrins and Phthalocyanines (Париж, Франция, 2000; Новый Орлеан, США, 2004).
8. MRS International Materials Congress, Fall Meeting (Fall Meeting, Бостон, США, 2003).
9. Contemporary Congress on Inorganic Chemistry (Колледж Стэйшн, США, 2000).
10. International Materials Research Congress (Канкун, Мексика, 2002-2006).
11. XXIII Congreso Latinoamericano de Química (Сан Хуан, Пуэрто Рико, 1998).
12. XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (Монтеррей, Мексика, 2002).
13. XVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (Сан Хосе, Коста Рика, 2004).
14. Congreso Nacional de Química Industrial (Монтеррей, Мексика, 2004, 2005).
15. X Encuentro de Química Inorgánica (пленарная лекция, Сантьяго-де-Чили, Чили, 2005).
16. VII and VIII Iberoamerican Congresses on Inorganic Chemistry (Монтеррей, Мексика, 1999; Гуанахуато, Мексика, 2001).

Публикации

Содержание работы отражено в научных публикациях на русском, английском и испанском языках – трех монографиях, 49 обзорах и экспериментальных статьях в отечественных и зарубежных журналах, 52 тезисах докладов на конгрессах и конференциях различного уровня.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 319 страницах машинописного текста, иллюстрирована 31 таблицей и 45 рисунками. Библиография содержит 570 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

В данной работе при изучении реакций прямого синтеза из нуль-валентных металлов и органических лигандов были использованы в основном два основных типа азот-содержащих лигатирующих систем: прекурсоры незамещенного фталоцианина (рис. 1) и различные ациклические азометиновые лиганды (рис. 2). На основе проведенного анализа литературы, целью такого выбора было явно недостаточное развитие методов прямого синтеза из элементарных металлов координационных соединений этих классов лигандов. В случае фталоцианинов, возможность использования элементарных металлов и различных прекурсоров (применяющихся как в промышленности, так и в лабораторной практике), связана с использованием элементарных металлов (в данном случае в активированном виде, например, металлов *Rieke*). Это дает возможность осуществления темплатного синтеза при более низких температурах вплоть до 0°C по сравнению с высокотемпературными (120-250°C) классическими синтезами. Обнаружена непосредственная связь степени дефектности структуры металлов с возможностью резкого снижения температуры прямого синтеза из прекурсоров (рис. 1, *1-4*) макроциклов типа фталоцианина (рис.1, *5*).

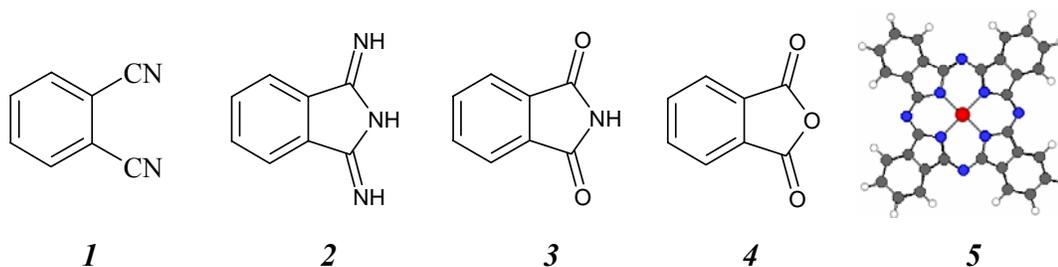


Рис. 1. Прекурсоры {*1*-фтalonитрил, *2* – 1.3-дииминоизоиндолин (1.3-Д), *3* - фталимид, *4* - фталевый ангидрид} фталоцианинатов PcM (*5*).

Для азометиновых лигандов характерно равновесие между енол-иминной (**6a**) и кето-аминной (**6б**) формами ($X=O$):

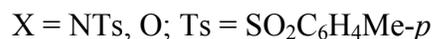
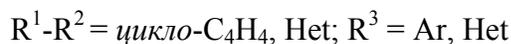
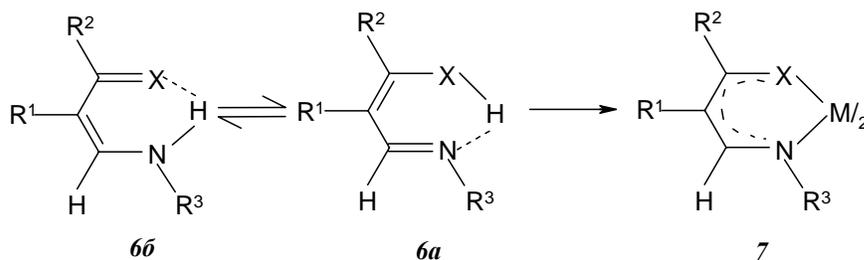
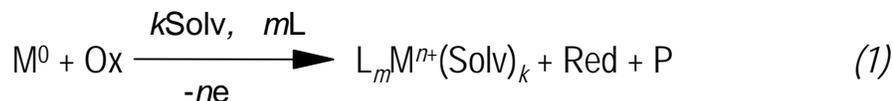
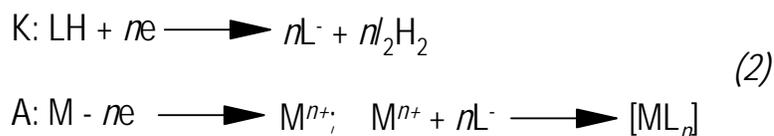


Рис. 2. Таутомерное равновесие и комплексообразование в азометиновых лигандных системах.

Для подобных лигандных систем представляло значительный интерес разработать прямой низкотемпературный (комнатная температура) препаративный синтез их металлокомплексов (хелатов **7a**) из элементарных металлов, изучить их состав, рекомендовать тот или иной метод получения координационных соединений в зависимости от металла или лиганда, природы сольватирующих растворителей (1 - окислительное растворение металлов, 2 - электрохимический синтез, К - катод, А - анод). В электрохимических синтезах использовались неразделенные, разделенные (рис. 3) и соноэлектрохимические (рис. 4) ячейки. При непосредственном взаимодействии металлов с лигандами или их прекурсорами в неводных средах основное внимание было уделено использованию комплексообразователей в активной форме {в частности, металлов *Риеке* (рис. 5)}, получаемых восстановлением их безводных солей щелочными металлами) при одновременной ультразвуковой обработке реакционной системы.



где M - металл, Solv - растворитель, Ox - окислитель, L - лиганд, Red - восстановленная форма окислителя, P - продукты взаимодействия компонентов среды.



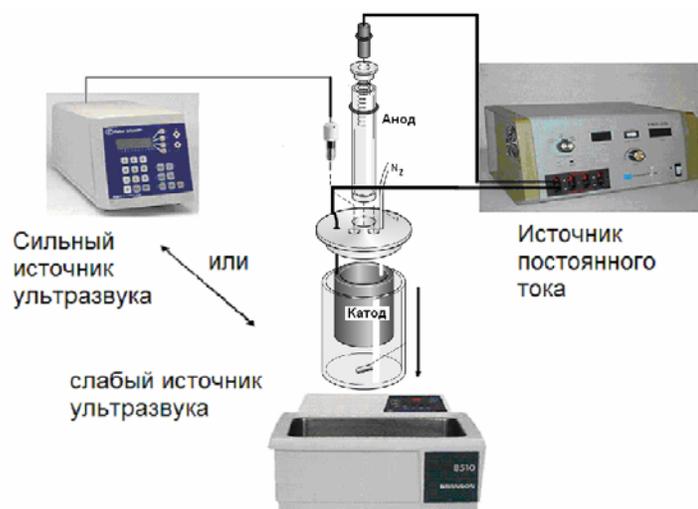


Рис. 3. Комбинированная установка для электрохимического синтеза при одновременной ультразвуковой обработке.

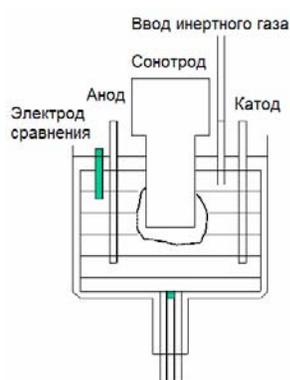


Рис. 4. Соноэлектрохимическая ячейка.

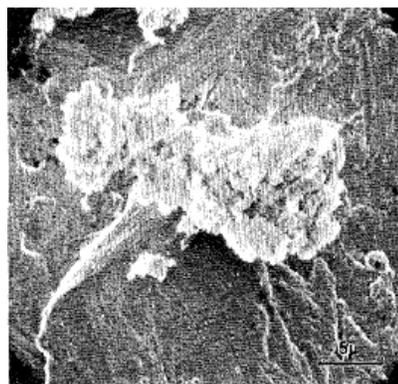


Рис. 5. Магний Риеке.

Синтез фталоцианина и его металлокомплексов различными методами

Получение металлов Риеке, использование их и неактивированных металлов в синтезе фталоцианинатов при низких температурах. Одной из целей работы было изучение возможности получения фталоцианинов при относительно низких температурах (0-50°C) в присутствии серии элементарных металлов (Cu, Ni, Cd, Zn, Fe, Al, Sn, Sb и Mg) в различной степени активации. С этой целью, среди других активных матриц (цеолиты и металлы на инертной основе), были использованы активированные комплексообразователи, в частности, металлы Риеке. Такие металлы в активированной форме (Ni, Cu, Zn и Mg) были приготовлены в сухой камере (P₄O₁₀), заполненной сухим азотом или в специально сконструированной системе (рис. 6).

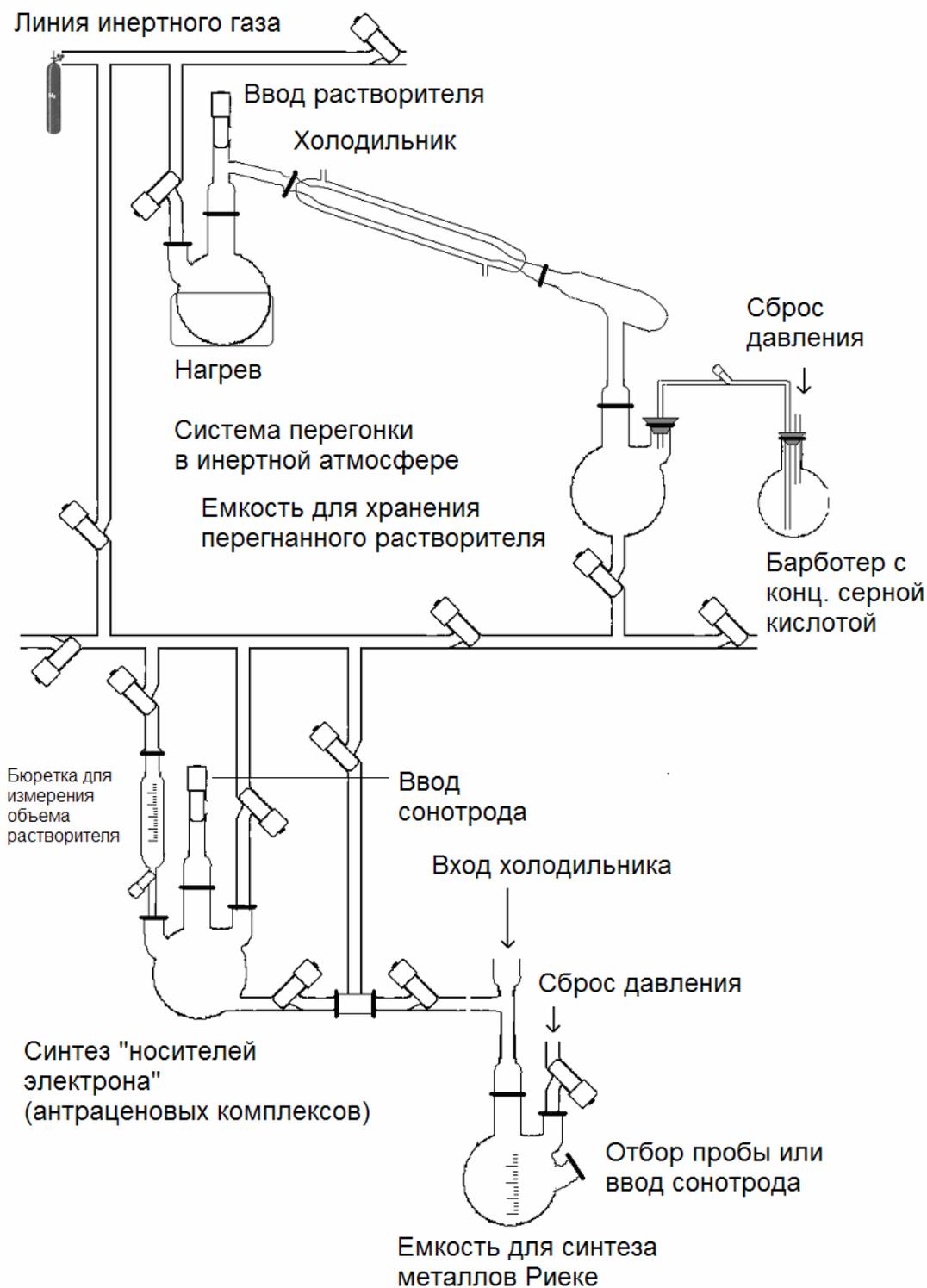


Рис. 6. Установка для синтеза активированных металлов.

Полученные порошки хранились непродолжительное время под слоем ТГФ. В связи с тем, что активность свежеприготовленных металлов *Риеке* обычно уменьшается в течение нескольких часов из-за последующей агломерации мелких частиц металла в более крупные,

комплексообразователь был использован в синтезах сразу или максимум через 2 дня после приготовления. Медь вводилась в реакцию в виде неактивированного порошка, пластин и меди *Puеke*. Никель применяли в трех формах: пластина, никель Ренея и пирофорный, хранящийся под слоем воды. В случае применения элементарного магния, нами были выбраны его три формы: 1) стружка металла, предварительно обработанная перед непосредственным применением, 2) магний *Puеke* и 3) классические комплексы "растворимого магния" Mg(антрацен)3ТНФ и 1:1 аддукт магния с бутадиеном C₄H₆Mg2ТГФ. Остальные указанные металлы были применены в виде порошков. Фталоцианинаты получали в интервале температур 0-50°C в серии алифатических спиртов, ТГФ и диметилэтанолamina. Выход продуктов зависел от формы металла, температуры и растворителя. При этом в низших спиртах удалось получить продукты даже при 0°C и в присутствии небольших количеств воды, обычно препятствующей реакциям циклизации фталонитрила (рис. 7).

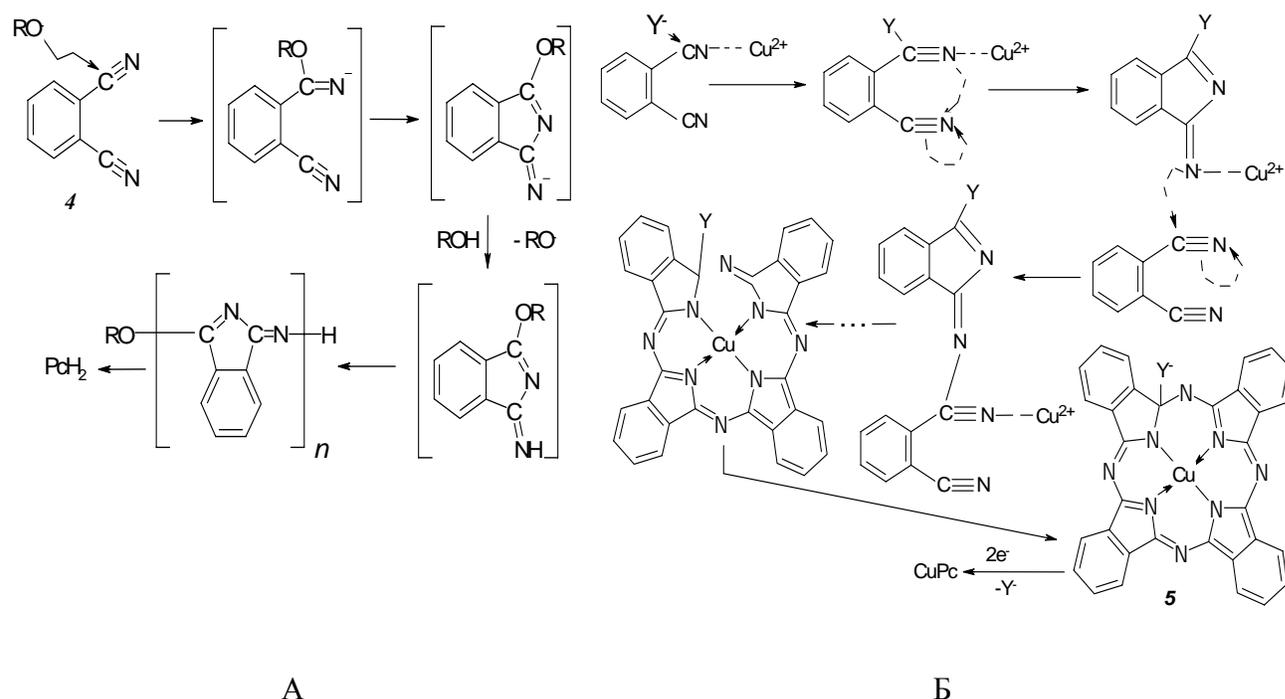


Рис. 7. Классические механизмы процессов циклизации фталонитрила без (А) и на (Б) матрицах металла.

При использовании металлов (например, никеля) в различных формах, заметно влияние дисперсности металла на выход продукта. Так, активность различных форм никеля по отношению к образованию фталоцианината никеля из фталонитрила снижается в ряду "пирофорный металл (или никель *Puеke*) – пластина – "сухой" никель Ренея" (последний не показал существенной активности). В случае использования других металлов в неактивированной форме, воспроизводимые количественные выходы были достигнуты в

системах Cu-метанол, Cu-этанол, Zn-метанол, Zn-1-октанол и Mg-метанол при 50°C. Нами был предложен возможный механизм этих процессов на примере никеля с участием небольших агрегатов активированных металлов (прекурсоров их ионов) M_n в присутствии CH_3ONa . M_n является агрегатом с большим числом дефектов, который в ультразвуковом поле образует предпочтительные центры реакции и служит источником свободных атомов металла, реагирующих с органическим субстратом.

Использование металлов на инертной основе. Медь и никель на инертной основе оксида алюминия или диоксида титана были приготовлены путем смешивания растворов их солей с Al_2O_3 или TiO_2 осаждением металлов в форме гидроксидов раствором аммиака с последующим термическим разложением и восстановлением водородом. Использование металлов на инертной основе для получения фталоцианинатов проводили в тех же неводных системах. Как результат, этот тип активированных металлов является менее активной матрицей для циклизации фталонитрила, хотя и более активной по сравнению с неактивированным порошком металла. На рис. 8 представлены снимки поверхности " Al_2O_3 -M" до и после пребывания в реакционной среде "фтalonитрил-растворитель". Так же, как и в случае металлов *Rieke*, повышенная поверхностная энергия металлоагрегатов способствует более легкой циклизации фталонитрила, проникающего в основу инертной матрицы и контактирующего с металлоагрегатами в местах дефектов их структуры. В случае использования мощного ультразвукового поля, металлоагрегаты могут быть полностью удалены из мест нахождения в пустотах оксида алюминия с последующим разрушением до атомарного состояния с образованием центров для циклизации фталонитрила.

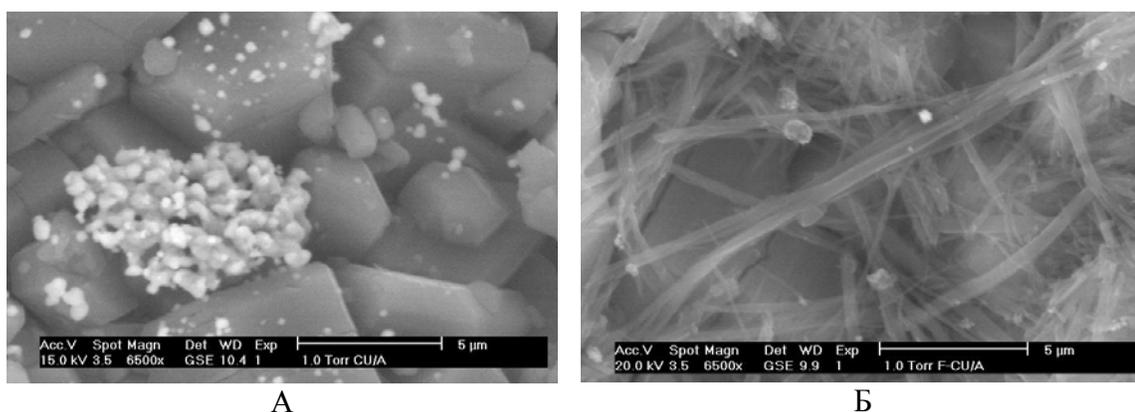


Рис. 8. Поверхность " Al_2O_3 -M" до (А) и после (Б) пребывания в реакционной среде {растворитель-фтalonитрил- CH_3ONa (активатор-нуклеофил)}.

Предложенный способ может представлять значительный интерес для прямого синтеза фталоцианинатов железа, кобальта и марганца, нанесенных на оксид алюминия, для применения в гетерогенном катализе. Кроме того, использование металлов на инертной основе и цеолитов, описанных ниже, может быть перспективно для синтеза замещенных фталоцианинов, растворимых в воде или органических растворителях, в результате чего исчезает проблема разделения фаз продукта и используемой инертной основы.

На основе полученных результатов, а также нижеследующих данных по цеолитам и УФ-облучению, возможно сделать предварительный вывод, что при низких температурах, когда образование фталоцианина из фталонитрила идет очень медленно, любая активная “матрица” может быть полезной для инициирования циклизации фталонитрила.

Использование цеолитов в синтезе фталоцианина. В экспериментах был использован фталонитрил **1** в качестве прекурсора фталоцианина **5** (в данном случае, без координированного металла), 30% раствор CH_3ONa в CH_3OH и серия спиртов, ТГФ и N,N-диметилаэтанолламин в качестве растворителей. Кроме того, был применен цеолит в двух формах, называемых как “зеленый” и “голубой” (различающимися содержанием CaO и SiO_2) с площадями поверхности 38,4 и 29,6 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно. Синтез фталоцианина проводили аналогичным методом для металлов на инертной основе. На рис. 9 представлены результаты применения сканирующей электронной микроскопии “голубого” цеолита. На фотографии А наблюдается классическая морфология клиноптилолита, где кристаллы растут из полости. На фотографии Б показан тот же цеолит после обработки фталонитрилом с циклизацией последнего; размер единичной органической частицы оценивается в 500 нм. Среди всех использованных растворителей, метанол, этанол, ТГФ и бензол оказались наиболее эффективными для образования фталоцианинов в изученных условиях. Образование продукта происходит медленно в течение 12-72 часов; реакция протекает в 2-3 раза быстрее при дополнительной ультразвуковой обработке. “Зеленый” цеолит дает выходы продукта по меньшей мере вдвое меньше по сравнению с “голубым” при прочих равных условиях.

Образование фталоцианина при низких температурах путем УФ-облучения (рис. 10) растворов его прекурсоров. Было проведено исследование влияния ультрафиолетового облучения (3 ч) серии неводных систем, содержащих 1,3-дииминоизоиндолин - **2** и его прекурсор – фталонитрил **1** – в интервале температур от 0°C до 100°C (в случае 1.3-Д **2** – до 60°C). Метилат натрия (или ДБУ=1,8-диазабцикло[5.4.0]ундецен-7-ен) применялся в качестве активатора, но некоторые параллельные эксперименты были проведены и без него.

В качестве растворителей использовали следующие: метанол, этанол, *изо*-бутанол, *трет*-бутанол, циклогексанол, 2-октанол, этиленгликоль, этоксиэтанол, N,N-диметилэтаноламин (ДМЭА), трихлорбензол, нитробензол, ДМСО и ДМФА.

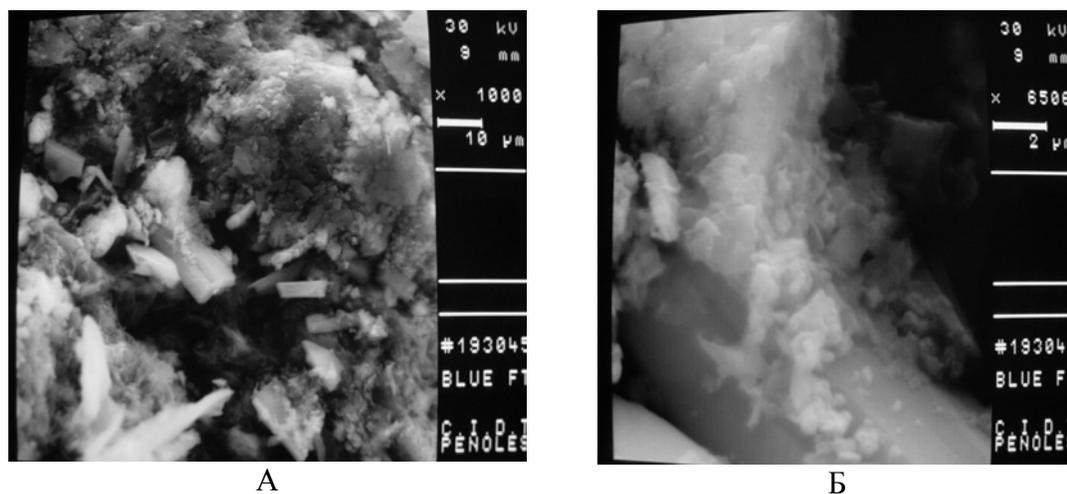


Рис. 9. Поверхность "голубого" цеолита: А - классическая морфология клиноптилолита, Б - цеолит, покрытый частицами образовавшегося фталоцианина.

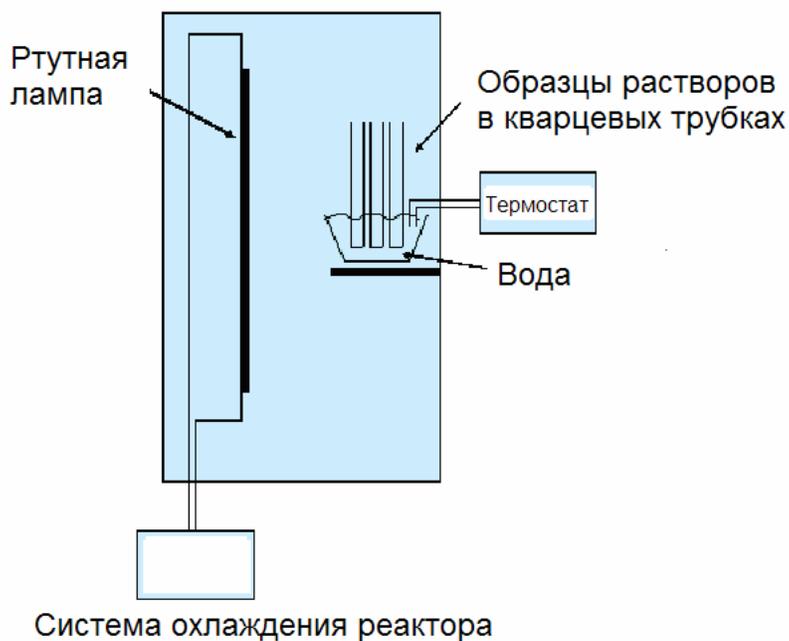


Рис. 10. Схема УФ-реактора.

В результате экспериментов с фталонитрилом в качестве прекурсора в различных неводных растворителях было обнаружено, что в среде этиленгликоля продукт образуется во всем интервале температур от 0 до 60°C с выходами от следовых до количественных. Среди других использованных растворителей, метанол и этанол оказались лучшими, как и в

системах с активированными металлами. В их среде воспроизводимые количественные выходы были зарегистрированы при 30-60°C и меньшие в интервале 0-25°C. Этиоксиэтанол и ДМЭА также способствовали хорошим выходам фталоцианина в условиях облучения, хотя и с меньшими выходами. В случае использования 1.3-дииминоизоиндолина, наилучшим растворителем оказался N,N-диметилэтанолламин, в среде которого образование следовых количеств фталоцианина начинается с 7°C и становится количественным и хорошо воспроизводимым при 50-55°C. В отличие от экспериментов с фталонитрилом, в этом случае были использованы также апротонные растворители и не был применен активатор за ненадобностью.

В общей схеме процесса исходя из фталонитрила, свободные радикалы RO· появляются в результате УФ-облучения спиртовых растворов фталонитрила, значительно облегчая нуклеофильную атаку (рис. 7) по атому углерода CN-группы, в отсутствие облучения осуществляемую только CH₃O⁻-анионом активатора. С нашей точки зрения, это и является причиной образования PсН₂ при низких температурах. В случае использования N,N-диметилэтанолламина в качестве растворителя, имеет место образование свободных радикалов (CH₃)₂NCH₂CH₂O·; при этом неподеленная электронная пара атома азота может принимать участие в нуклеофильной атаке.

На основании вышеперечисленных результатов по синтезу незамещенных фталоцианинов и/или их металлокомплексов с использованием фталонитрила в качестве прекурсора, сделан вывод, что, из всех предложенных методов, наиболее перспективным является применение *активированных металлов*, которые инициируют реакцию циклизации даже в присутствии в системе воды и служат в качестве центрального иона в образовавшемся комплексе, при этом, в оптимальном варианте, растворяясь полностью (быстрее и полнее при ультразвуковой обработке). В случае использования *цеолитов* и *металлов на инертной основе*, положительный эффект наблюдается (хотя и в меньшей степени, чем в случае активированных металлов), но возникают серьезные проблемы с разделением фталоцианинов и инертной основы из-за нерастворимости обеих фаз. В случае *ультрафиолетовой обработки* реакционной системы, как и в других описанных выше методах, очень важна роль растворителя.

Общие положения электрохимического синтеза металлокомплексов

Электрохимические эксперименты проводились с использованием различных типов электрохимических ячеек (рис. 3 и 4). В качестве катода обычно использовалась платиновая проволока длиной 5-10 см, платиновый лист 2x2 см или графитовый стержень длиной 5-7 см.

Анодом являлся металл, подлежащий растворению, в разных формах (проволока, стержень или пластина), предварительно выдержанный в разбавленной HCl или H₂SO₄ перед использованием для удаления слоя оксида.

В процессах использовали источники постоянного тока различных фирм (в частности, *Sigma-Aldrich*). Время электролиза составляло от 1 до 3 часов. Силу тока выбирали порядка 20-30 мА, а напряжение при этом составляло от 10 до 50 В. При более низкой силе тока процесс идет очень медленно, а при силе тока больше 30 мА имеет место нагревание раствора, что иногда приводит к нежелательным побочным реакциям с образованием иных продуктов. В ряде случаев, использовали термостат для охлаждения ячейки вплоть до 0°C или ее нагрев до 100-200°C (при синтезе фталоцианинов). После окончания электролиза, ячейку отсоединяли от источника тока и, в случае необходимости, переносили в сухую камеру с атмосферой азота для последующих манипуляций. В камере ячейку открывали, декантировали (или фильтровали) раствор с образовавшегося осадка координационного соединения и промывали несколько раз тем же растворителем (иногда нагретым), который использовали в процессе электролиза. В случае, если не наблюдалось образования осадка конечного продукта, раствор частично выпаривали непосредственно в ячейке или в другой посуде, а также при низких температурах в вакууме, затем фильтровали и промывали метанолом или этанолом. Конечные выходы продуктов варьировали от 50 до 98 вес. %.

В ряде случаев использовали ячейки с разделенным катодным и анодным пространством (рис. 3, фирма *Bioanalytical Systems*) объемом 100-200 мл, иногда в присутствии электрода сравнения. Электрохимические процедуры в этом случае были аналогичными описанным выше. В разделенных ячейках были осуществлены синтезы фталоцианинатов некоторых металлов, а также эксперименты по изучению электрохимического поведения прекурсоров лигандов и фталоцианиновых металлокомплексов. Электрохимический выход продукта η получали по уравнению: $\eta = \Delta m_{\text{эксп.}} / \Delta m_{\text{теор.}}$, где $\Delta m_{\text{эксп.}}$ - масса растворившегося металла, а $\Delta m_{\text{теор.}}$ - теоретическая масса растворившегося металла, которая рассчитывается следующим образом: $\Delta m_{\text{теор.}} = Q \cdot \chi = I \text{ (A)} \cdot t \text{ (сек.)} \cdot \chi \text{ (г/Кул)}$, где Q - количество электричества, χ - электрохимический эквивалент, $\chi = M / nF$ (M - атомная масса металла, n - число электронов, $F=96500$ Кул/моль). Предварительно определяли степень окисления металла в образовавшемся комплексе, исходя из количества прошедшего тока, времени и количества растворившегося металла. Это

особенно важно для соединений металлов, имеющих несколько устойчивых степеней окисления, например, меди.

В некоторых редких случаях, использовали разделенную ячейку, в катодной части которой использовали твердый фталонитрил, смоченный небольшим количеством метанола или N,N-диметилэтанолamina с добавкой CH_3ONa . Твердая фаза фталонитрила состояла в контакте с сетчатым платиновым катодом большой поверхности. В анодной части находился обычный раствор фталонитрила в метаноле или N,N-диметилэтанолamine. Нами в этом эксперименте изучалась возможность образования фталоцианина или фталоцианинатов из фталонитрила в твердой фазе при комнатной температуре и ниже ее.

В процессах электросинтеза часто возникали нежелательные проблемы, например, образование на аноде плотного слоя продукта реакции, перенос металла с анода на катод с нулевым или низким выходом конечного продукта, необходимость отделения продукта от исходного лиганда, образование (в случае железа) гидроксидов вместо комплексов, возможность в некоторых системах сочетания собственно химического и электрохимического растворения анода, а также неудобство этого метода в работе при высоких ($>100^\circ\text{C}$) и низких (около 0°C) температурах.

Среди рассматривавшихся в литературе преимуществ электрохимического растворения металлов по сравнению с классическими методиками исходя из их солей, важны одноступенчатость процесса, часто бóльшие выходы и возможность получения металлокомплексов, которые не образуются в условиях химических синтезов в случае использования нами прекурсоров фталоцианина и азометиновых соединений.

Электрохимический синтез фталоцианинов и их металлокомплексов

Для изучения процессов электрохимического синтеза координационных соединений циклических азометинов в качестве модельного макроцикла был выбран фталоцианин. Формирование фталоцианиновой лигандной системы осуществлено из прекурсоров, в качестве которых использованы фталонитрил **1**, 1.3-дииминоизоиндолин **2**, фталимид **3**, фталевый ангидрид **4** и мочевины. Выявлено влияние природы прекурсоров, растворителей, концентрации реагентов и температуры.

При использовании фталонитрила в *электросинтезе свободного* (без координированных ионов металлов) *фталоцианина*, в случае апротонных растворителей (ДМСО, диоксана, пиридина, ТГФ, ДМФА, ацетона и нитробензола), не наблюдалось образования фталоцианина, так же как и без электролиза. В экспериментах были использованы различные количества метилата натрия (0-1 мл его 30% раствора в метаноле) в качестве нуклеофильного

реагента. Практически было невозможно осуществить электролиз в апротонных растворителях (диоксане, ДМФА, ацетоне и нитробензоле) из-за неустойчивого тока. В случае применения метилата натрия наблюдается взаимодействие между ним и другими апротонными растворителями (ДМСО, ДМФА, ТГФ и ацетон) с образованием нерастворимого осадка. Отсутствие продукта реакции можно объяснить невозможностью осуществления нуклеофильной атаки продукта диссоциации метилата натрия (метилат-аниона) из-за его взаимодействия с растворителем. Наиболее воспроизводимые результаты, приводящие к получению фталоцианина, наблюдались в таких протонных растворителях, как *i*-BuOH и N,N-диметилэтанолamine. Значительные (до 80 %) выходы фталоцианинов в спиртовой среде в процессе электролиза можно объяснить дополнительным образованием ионов RO⁻ из ROH в течение электрохимического процесса. Эти ионы, вместе с CH₃O⁻ из CH₃ONa, также осуществляют нуклеофильную атаку CN-группы фталонитрила (рис. 7), обеспечивая высокую скорость образования фталоцианина. В противоположность N,N-диметилэтаноламину, в среде которого фталоцианин образуется с различными выходами как при применении электролиза, так и без него, взаимодействие исходной реакционной смеси в *i*-BuOH без применения электролиза не ведет к образованию фталоцианина. Этот факт может быть успешно использован для электрохимического получения фталоцианинатов различных металлов, синхронизируя образование фталоцианина на поверхности катода и анодное растворение металла. Таким путем можно предотвратить образование смеси свободного фталоцианина и фталоцианинатов металлов. Выходы фталоцианина при электросинтезе в *i*-BuOH и N,N-диметилэтанолamine увеличиваются с повышением температуры в изучаемом интервале 55-90°C.

При изучении эффекта растворителя и концентрации прекурсора в образовании фталоцианина из 1.3-Д в различных протонных и апротонных средах без катализаторов и/или промоторов оказалось, что в этом случае возможно осуществить химический и электрохимический синтез фталоцианина и в апротонных растворителях, таких, как ДМФА или ДМСО, в противоположность результатам с фталонитрилом. Показательно, что выходы в спиртах являются относительно невысокими. N,N-Диметилэтанолamine характеризуется наилучшими выходами фталоцианина, как и в случае использования фталонитрила в качестве прекурсора. Увеличение концентрации 1.3-Д в реакционной смеси ведет к более высоким, почти количественным выходам. В растворителях с низкой диэлектрической постоянной, таких, как трихлорбензол или *o*-дихлорбензол, синтез фталоцианина был осуществлен без применения электролиза из-за отсутствия электропроводности этих растворителей в чистом

виде или крайне низкой электропроводности их смесей с ДМСО или ДМФА. С нашей точки зрения, успешный химический и электрохимический синтез фталоцианина из 1.3-Д в апротонных растворителях по сравнению с использованием фталонитрила показывает, что наибольшее влияние природы растворителя на направление реакции имеет место на первом ее этапе (нуклеофильная атака по атому углерода фталонитрила с последующим образованием 1.3-Д). В дальнейших реакциях (циклизация и восстановление 1.3-Д) природа растворителя, очевидно, особого значения не имеет: фталоцианин из 1.3-Д образуется как в протонных, так и в апротонных растворителях. Более высокие выходы могут быть достигнуты оптимизацией процессов (варьирование концентрации 1.3-Д, использование электролиза и/или подбор растворителей, в которых фталоцианин образуется с большими выходами).

Присутствие промышленно используемых мочевины или фталевого ангидрида также может влиять на направление реакции образования фталоцианина из прекурсора 1.3-Д. Они были введены в реакцию для того, чтобы установить, избыток какого компонента может повлиять на образование конечного продукта (таблица 1). **Нельзя ли сюда табл. 1?** В качестве растворителя был выбран ДМФА с относительно высокой температурой кипения, близкой к обычной температуре синтеза фталоцианинов из промышленных прекурсоров. Оказалось, что присутствие мочевины не влияет на образование фталоцианина. Мочевина и, как будет показано ниже, тетраметилмочевина являются “инертными” растворителями по отношению к 1.3-Д. В противоположность мочедине, присутствие фталевого ангидрида понижает выходы реакции вплоть до нуля. Его присутствие инициирует побочные реакции (возможно, благодаря атаке кислородных атомов фталевого ангидрида по атомам азота 1.3-Д), препятствуя циклизации 1.3-Д в реакционной системе и образованию фталоцианина.

В результате попыток электросинтеза фталоцианина из мочевины и фталевого ангидрида (а также фталимида) в N,N-диметилэтаноламине, нитробензоле, трихлорбензоле, ДМСО или смесей “ДМСО-трихлорбензол” и “нитробензол-трихлорбензол” в присутствии стандартных катализаторов (MoO_3) и промоторов (тетраметилмочевина) оказалось невозможно получить свободный фталоцианин в одну стадию ни химически, ни прямым электрохимическим методом с использованием платиновых электродов. Также, введение в реакцию смесь каталитических количеств фталоцианина (применяемых иногда в синтезе макроколичеств фталоцианина) в данном случае не инициирует образование PcH_2 из указанных прекурсоров и растворителей.

Для получения *металлофталоцианинатов* путем *электросинтеза* из фталевого ангидрида и фталимида были выбраны четыре металла с целью проведения взаимодействий с прекурсорами фталоцианина (мочевина и фталевый ангидрид) в присутствии MoO_3 (катализатор) и тетраметилмочевины (промотор реакции) в различных растворителях (общая схема реакции см. рис. 11), в соответствии со способностью этих металлов к образованию устойчивых (Cu, Fe) и малоустойчивых (Mg, Sb) фталоцианинатов с точки зрения возможности экстракции металла из фталоцианинового комплекса без разрушения всего макроцикла.

Таблица 1. Эффект присутствия мочевины и фталевого ангидрида в образовании фталоцианина из 1,3-дииминоизоиндолина в качестве прекурсора.

Система*	Сила тока, мА	Первоначальное напряжение, В	Температура, °С	Выход, %	Примечания
<u>Присутствие мочевины:</u> ДМФА (100 мл), 1,3-Д (1 г), мочевина (1; 2; 3 г), ТБА (0,1 г)	40	35-40	145	23; 18; 22	Выходы продуктов с и без использования избытка мочевины
<u>Присутствие мочевины:</u> ДМФА (100 мл), 1,3-Д (1 г), мочевина (1; 2; 3 г)	0	0	145	7; 9; 8,5	практически одни и те же.

*В присутствии фталевого ангидрида (1-3 г) или его смеси с мочевиной (3 и 4 г, соответственно), не обнаружено образования фталоцианина исходя из 1,3-Д в качестве прекурсора как в условиях электросинтеза, так и без него. Продолжительность процесса 1 ч.

В результате, использование меди и железа в качестве анодов при электросинтезе (120-180°C) привело к образованию соответствующих фталоцианинатов, причем выходы были значительно выше (выходы 69-77%) в чисто химических экспериментах (без электролиза) из порошков элементарных металлов. В результате электрохимического процесса удалось получить только небольшое количество фталоцианината меди PcCu (около 7%). Магний и сурьма в этих условиях не дали ни их фталоцианинатов, ни свободного фталоцианина. Использование N,N-диметилэтаноламина с одновременным УФ-облучением реакционной смеси, успешное при использовании фталонитрила или 1,3-дииминоизоиндолина, в данном случае оказалось безрезультатным: продукт не образуется и наблюдается перенос меди с анода на поверхность катода в течение электролиза. Таким образом, с нашей точки зрения,

растворитель, используемый для успешного электросинтеза фталоцианината меди и других металлов, должен быть “инертным” по отношению к фталевому ангидриду и должен обладать электропроводностью, достаточной для осуществления электролиза.

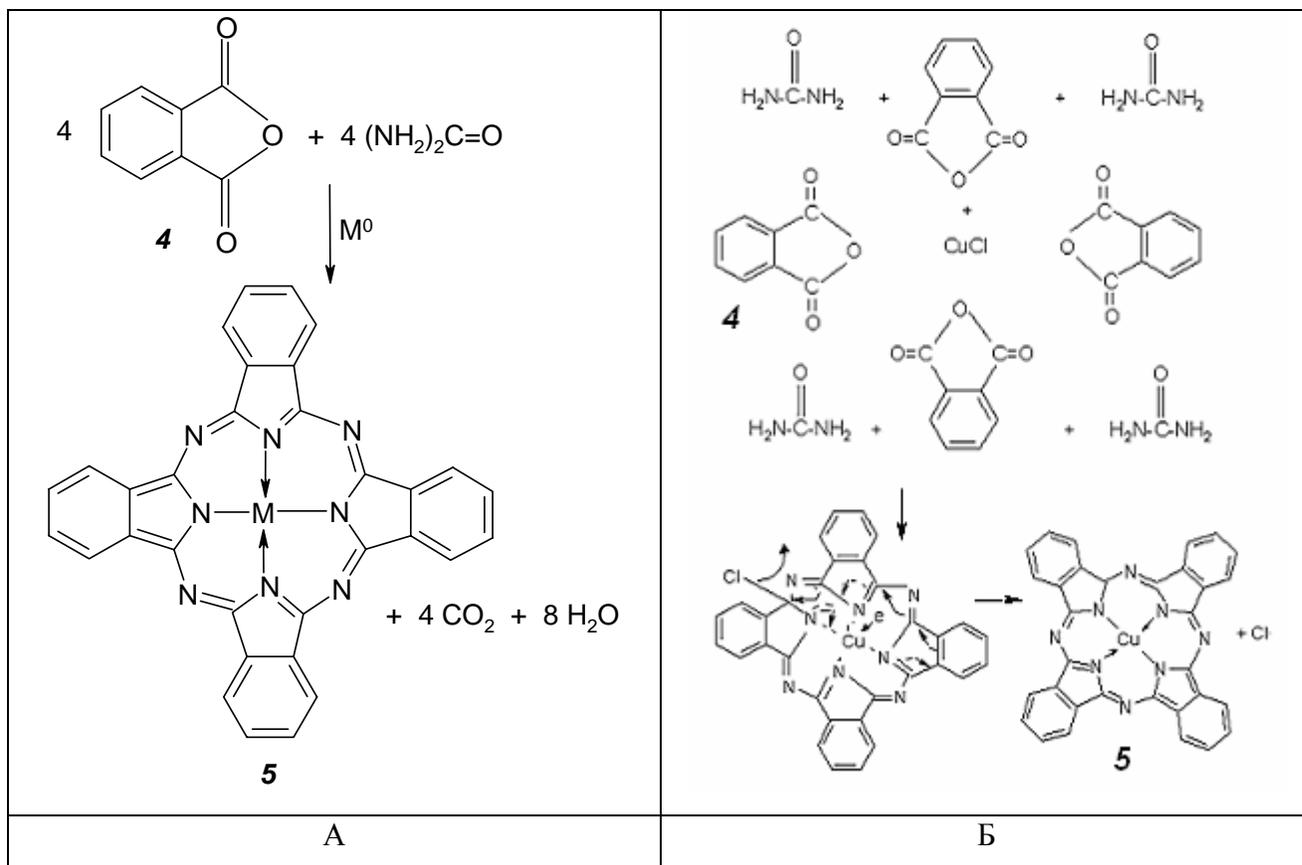


Рис. 11. Общая схема реакции взаимодействия мочевины и фталевого ангидрида на матрице нуль-валентного металла (А) и иона (Б).

В качестве таких растворителей для электросинтеза были также использованы ТММ (тетраметилмочевина) и 1-метил-2-пиролидинон. ТММ имеет структуру, близкую к одному из основных прекурсоров (мочевины) и, таким образом, не должен негативно влиять на направление реакции. ТММ имеет достаточную электропроводимость, которая позволяет провести электролиз в ее среде, и умеренную вязкость. Ее точка кипения 174-178°C (в зависимости от чистоты) является идеальной для процесса образования фталоцианина, так как обычные синтезы фталоцианинатов из мочевины и фталевого ангидрида осуществляются при сходных температурах. Результаты использования ТММ в качестве растворителя представлены в таблице 2.

Они позволяют рекомендовать его для будущих исследований процессов образования фталоцианинатов. В случае использования 1-метил-2-пиролидинона, образования

фталоцианина и/или его комплексов в интервале температур 100-180°C зарегистрировано не было. Также его не наблюдалось в следующих системах: 1) мочевины, ФА, ТБА, ТММ (без меди); 2) мочевины, ФА, ТБА, ТММ, Sb или Mg (аноды); 3) ТММ, мочевины (или без нее), фталимид, ТБА (во всех случаях с электролизом или без него). Как было упомянуто ранее, избыток мочевины не влияет на направление реакции циклизации 1,3-Д. Тетраметилмочевина может участвовать в подобных промежуточных реакциях, как и мочевины, благодаря близости природы этих двух соединений.

Таблица 2. Использование тетраметилмочевины одновременно в качестве растворителя и промотора.

№	Система*	Сила тока, мА	Первоначальное напряжение, В	Продолжительность процесса, ч	Температура, °С	Выход, %
<i>а) Взаимодействие мочевины и фталевого ангидрида в присутствии меди.</i>						
1	Фталевый ангидрид (3 г) Cu (1 г)	20	45	3	170	35
2		0	0	3	170	47
<i>б) Взаимодействие мочевины и фталимида в присутствии меди.</i>						
**3	Фталимид (3 г) Cu (1 г)	30	50	3	170	17
4		0	0	3	170	33

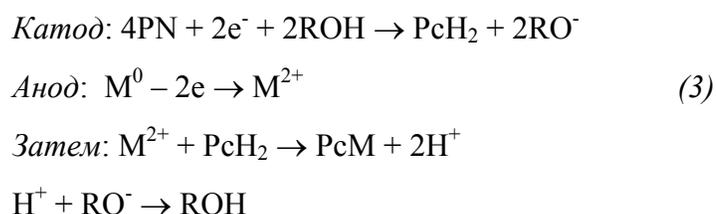
*Тетраметилмочевина (100 мл), мочевины (0,2 г) и MoO₃ (0,015 г) использовались во всех экспериментах.

**Наблюдался также перенос меди с анода на катод. В отсутствие мочевины не было отмечено образование фталоцианина.

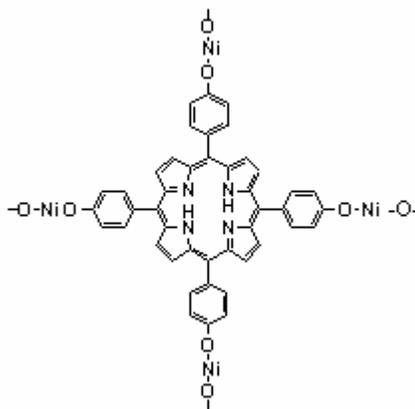
Электросинтез фталоцианина в твердой фазе фталонитрила. Выше описан прямой электросинтез фталоцианинов и их металлокомплексов путем электролиза раствора фталонитрила с анодом из металла-комплексобразователя или платины и платиновым или графитовым катодом при температурах >80°C. В рамках поиска условий синтеза фталоцианина из фталонитрила при низких температурах, была использована также гетерогенная система, содержащая твердый фталонитрил с небольшим количеством

растворителя (N,N-диметилэтанолamina), CH₃ONa и электролита, причем твердая фаза фталонитрила находилась в контакте с катодом большой площади.

Процесс твердофазного электросинтеза проводили без перемешивания реакционной системы. Было визуально отмечено, что в результате электролиза при 0-20°C вблизи поверхности катода происходит образование свободного фталоцианина (анод Pt) или фталоцианината меди (анод Cu) с выходами от 5-8% (при 0-2°C) до 26-30% (при 20°C), причем только в слоях фталонитрила, непосредственно прилегающих к поверхности катода. В других использованных растворителях (например, в низших спиртах C₁-C₈) в данных температурных условиях либо не было обнаружено образования продукта вообще, либо в следовых количествах. В случае электролиза с медным анодом, электродные процессы могут быть представлены следующими реакциями (3) (ROH = N,N-диметилэтанолamin):



Прямой электрохимический синтез был применен и по отношению к структурному аналогу фталоцианина - *порфирина*. В нашем случае, в качестве исходного лигатирующего соединения был использован 5,10,15,20-тетракис(*n*-гидроксифенил)порфирин (LH₆), а в качестве источника ионов металла - никелевый анод. Получение никелевого комплекса этого макроцикла было осуществлено электролизом 0,8 мМ раствора вышеуказанного порфирина в ацетонитриле. На основании данных физико-химического исследования (¹H ЯМР и ИК-спектроскопия) был сделан вывод о полимерной структуре **8** комплекса.



В рассматриваемой структуре атом металла связан с макроциклом через кислородные атомы фенольных фрагментов. Эта структура отличается от обычной для комплексов, полученных традиционным способом из лиганда и соли металла, в которой атом металла "классически" связан с макроциклом через центральные атомы азота. Полученный результат является дополнительным подтверждением того, что в процессе реакций прямого синтеза могут образовываться продукты, не получающиеся традиционными химическими методами. Хорошо известно, что ОН-группы являются более кислотными по сравнению с NH-группами, и в процессе электролиза с растворяющимся никелевым анодом первые теряют протоны с образованием связей Ni-O. В данном порфирине, с нашей точки зрения, атомы азота являются менее доступными по следующим причинам, в порядке увеличения их важности: 1) сопряженная π -система порфиринового макроцикла препятствует доступу металла к атомам азота, и 2) конкурирующие ОН-группы находятся вне макроцикла, поэтому они являются более доступными, действуя в роли защитного экрана по отношению к NH-группам. Данная система является примером конкурентной координации амбидентантных лигандов, имеющих донорные центры различной координационной способности.

Сравнительный анализ электросинтеза и традиционных синтетических методик металлокомплексов с азот-содержащими лигандами

Основной целью материалов, обобщенных в этом разделе, являлась оценка низкотемпературного электрохимического и химического методов синтезов азометиновых металлокомплексов. Для выявления закономерностей образования металлохелатов из одних и тех же лигандов в различных синтетических условиях, были исследованы соединения азометинового ряда, любезно предоставленных сотрудниками НИИ физической и органической химии Ростовского государственного университета (канд. хим. наук *А.В.Бичеровым*, *А.С.Бурловым*, *И.С.Васильченко*, *Д.А.Гарновским*, *А.И.Ураевым*, *О.Ю.Коршуновым*), а также сотрудниками Ростовского Государственного педагогического университета профессором, докт. хим. наук *И.Е.Уфляндом* и канд. хим. наук *Е.Л.Анпиловой*. Среди лигирующих – соединения (рис. 12), содержащие один (**9-17**) или два (**18,19**) протонодонорных фрагмента (X, Y = NTs, O). Электрохимические эксперименты проводились в соответствии с методикой, указанной выше, с использованием ацетонитрила или метанола в качестве растворителей и LiClO₄, (n-Bu₄N)ClO₄, (n-Bu₄N)Br или NaCl (электропроводящие добавки). Электродные процессы в этих системах описываются схемами (4) и (5):

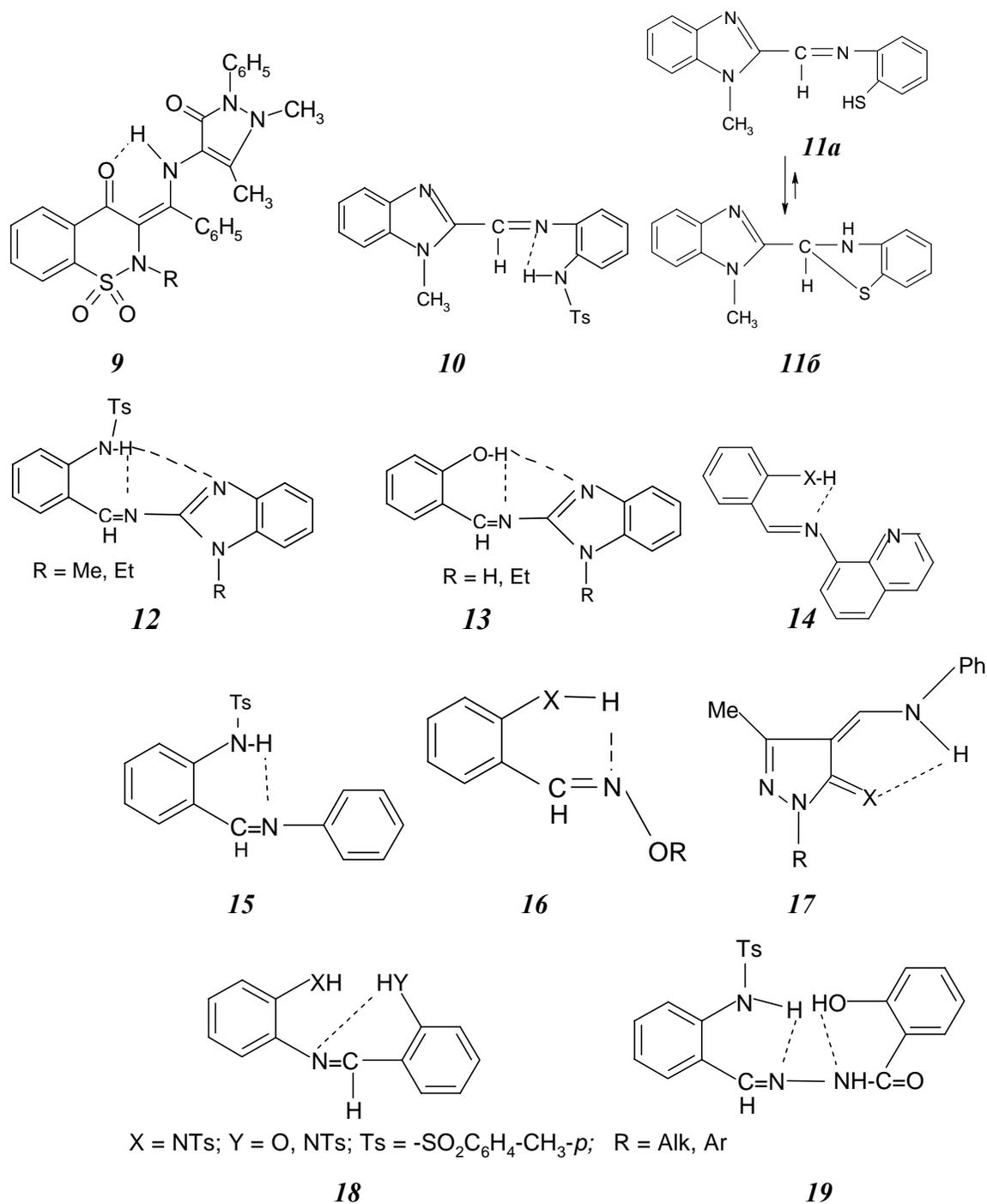
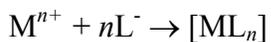
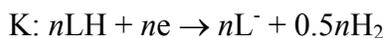
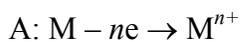


Рис. 12. Азометиновые лиганды и их аналоги, использованные в работе.

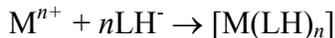
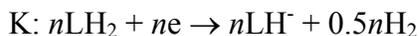
Электродные процессы для протонодонорных лигандов LH (*K* - катод, *A* - анод) (4):



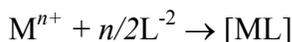
Электродные процессы для протонодонорных лигандов LH₂ (5):



(в случае лиганда, донирующего 1 атом Н):



(в случае лиганда, донирующего 2 атома Н):



Гетероциклические β -аминовинилкетоны (рис.12, лиганды **9**) с 1,2-бензотиазин-1,1-диоксидным и антипириновым фрагментами могут рассматриваться как моно (O)-, би (N,O)- или три (N,O,O)-дентантный лиганд, в зависимости от числа донорных атомов, связанных в комплексах с атомом металла (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}). Данные лигатирующие соединения могут образовывать металлохелаты с искаженно-тетраэдрической (Cu^{+2} и Zn^{+2}) или октаэдрической (Co^{+2} и Ni^{+2}) структурами. Кроме стандартных методик с использованием указанных выше токопроводящих добавок для обеспечения необходимой электропроводности в электрохимической ячейке, натриевая соль лиганда **9** (рис.12) генерировалась *in situ* и применялась с целью повышения ионной силы раствора в отсутствие токопроводящих добавок. В соответствии с данными физико-химического исследования, состав синтезированных соединений отвечает общей формуле ML_2 (где LH – монопротонированный лиганд, рис.12). Хелатная структура описанных комплексов (рис. 13) подтверждена исчезновением полос валентных колебаний вторичной аминогруппы в ИК-спектре комплексов (для LH=**9**, валентные колебания NH-группы проявляются при 3300-3450 cm^{-1}).

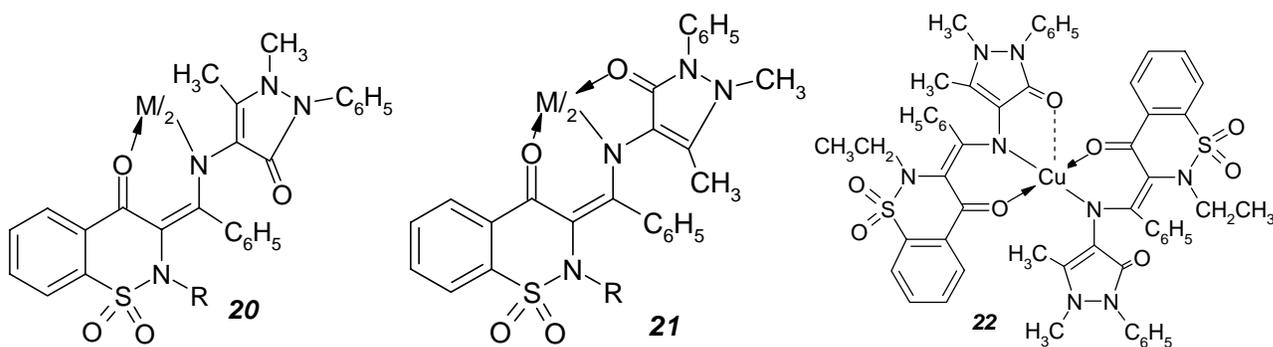


Рис.13. Комплексы β -аминовинилкетонов.

Рассматриваемые комплексы могут иметь тетраэдрическую (**20**), октаэдрическую (**21**) или пирамидальную (**22**) конфигурации. В случае хелатов Co^{+2} и Ni^{+2} наблюдается понижение частот валентных колебаний C=O-группы в ИК спектрах комплексов на 20-60 cm^{-1}

по сравнению с лигандами (область 1600-1700 см^{-1}). Это свидетельствует о реализации структур **21**.

Для медного комплекса **20** лиганда **9** (рис.13, R=Et), было проведено рентгеноструктурное исследование (В.В.Сергиенко, А.С.Анцышкина, Г.Г.Садиков – ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Москва) кристаллов, полученных путем медленного испарения растворителя из метанольного раствора комплекса. Структурные данные указывают, что кислородный атом одного антипиринового фрагмента ориентирован к металлу (меди). Однако, межатомное расстояние $\text{C}=\text{O} \cdots \text{Cu}$, равное 3,41 Å, является слишком большим для координационной связи. Более того, тетраэдрическая геометрия является сильно искаженной, что очевидно из двугранного угла в 47° между плоскостями, образованными $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{N}(1)$ и $\text{Cu}(1)\text{O}(1')\text{N}(1')$.

При химическом синтезе с использованием азометиновых би- и тридентантных лигандов состава LH (рис. 12, лиганды **10-13**) комплексы Cu и Ni включают ацетат анион и соответствуют общей формуле MLAc (рис. 14, **23**). Комплексные соединения, полученные в условиях электросинтеза, имеют состав ML_2 **24**. Хелатная структура этих комплексов (рис. 14) подтверждена данными ИК-спектров: исчезновение колебаний NH (в лиганде $\sim 3300\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$, понижение частот C=N- на $15\text{-}20 \text{ см}^{-1}$ ($1630\text{-}1610 \text{ см}^{-1}$) и SO_2 -(1160 и 1350 см^{-1}) групп.

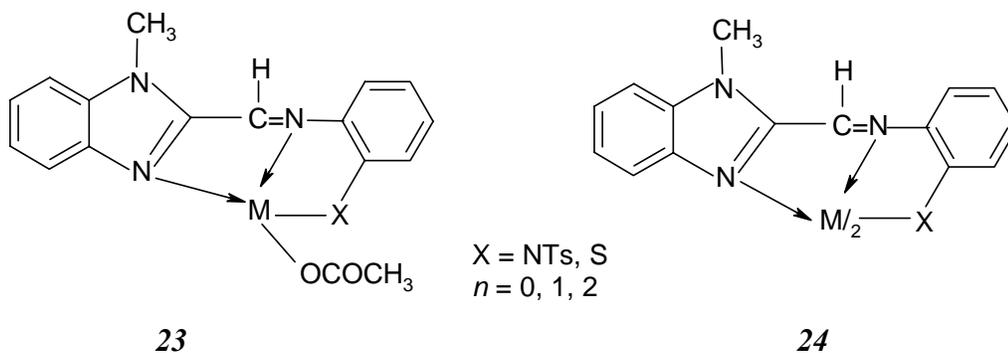


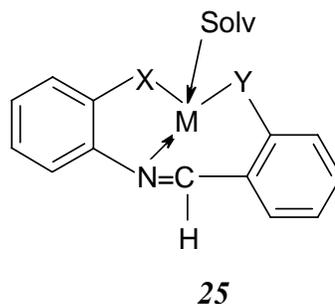
Рис. 14. Структура комплексов лиганда **10** ($\text{X} = \text{NTs}$) и **11** ($\text{X} = \text{S}$).

Подчеркнем, что 1-метилбензимидазол-2-альдегид-2'-меркаптофенилимин (лиганд **11**), хотя и существует преимущественно в закрытой бензотиазолиновой таутомерной форме **11б**, образует азометиновые хелаты **23**.

Аналогичная ситуация характерна и для комплексов, полученных на основе азометинов, N-тозиламинобенз-, 2-аминобензимидазола с салициловым альдегидом **12** и **13**, содержащих координационно-активный бензимидазольный фрагмент. Подобные комплексы образует и лиганд **14**, включающий при азометиновом N-атоме хиолиновый заместитель.

В отличие от указанного, в условиях электрохимических синтезов на основе указанных лигандов получены только хелаты состава ML_2 . Последний характерен независимо от способа синтеза (химического или электрохимического) для лигандных систем **15-17**.

В случае использования *тридентантных азометинов* LH_2 (лиганды **18** и **19**, рис.12) в условиях химического и электрохимического синтезов, была также получена и охарактеризована серия комплексов переходных металлов, не содержащих анионы. Согласно данным элементного анализа, ЯМР (Zn, Cd) и ИК-спектроскопии 2-N-тозиламино(2'-гидроксibenзаль)анилин и 2-N-тозиламино(2'-тозиламинобензаль)анилин (лиганд **18**, рис.12) дают мономерные хелаты состава $M(LH)_2$ **25**, а из гидразонов **19** (рис.12) могут быть получены би- и трехядерные структуры. В нашем случае для цинка синтезирован комплекс $[Zn(LH)]_2$, а для Co и Cu образуются координационные соединения $[M_3L_2]_n$ как химическим, так и прямым электрохимическим методами (совместно с А.С.Бурловым).



Таким образом, для исследованных азометиновых лигандных систем различия результатов двух обсуждаемых методов синтеза металлокомплексов заключаются в получении хелатов разных составов в более мягких условиях с более высокими выходами продуктов реакций при электросинтезах (90-95 %) по сравнению с традиционными химическими методами (70-80 %).

Оптимизация электрохимического синтеза путем применения ультразвука.

Для оптимизации процессов электросинтеза была использована комбинация прямого электрохимического растворения металлов с одновременной ультразвуковой обработкой электрохимической ячейки (рис. 4). Использование ультразвука в процессах взаимодействия элементарных металлов и органических веществ является дополнительным фактором, ускоряющим растворение металла в неводных растворах. В качестве модельных лигандов, были выбраны следующие основные системы: а) фталонитрил (для изучения влияния ультразвука на реакции темплатного синтеза фталоцианинатов), б) серия описанных ранее азометиновых лигандов (соединения **11-16**, рис.12) и в) дисульфид тетраметилтиурама **26** (рис.15), в соответствии с его способностью к растворению металлической меди как

химически, так и электрохимически с образованием комплексов **27** (рис.15). В качестве металлов-анодов были использованы медь и никель.

В случае использования *фталонитрила* в качестве лиганда (в системе “*i*-BuOH-CH₃ONa-(*n*-Bu)₄NBr-фталонитрил”) и металлических лантаноидов (La, Nd, Pr и Sm) в качестве анодов для темплатной реакции образования фталоцианинатов, применение ультразвука являлось не только дополнительной обработкой реакционной композиции, но и реально необходимой процедурой из-за крайней сложности проведения процесса электролиза с этими металлами в связи образованием плотного слоя продукта, резко повышающего напряжение в ячейке. В отличие от традиционных синтетических методов синтеза трехпалубных фталоцианинатов M₂Pc₃ редкоземельных элементов при 170-290°C, путем применения электросинтеза в комбинации с ультразвуком удалось снизить температуру до 100°C.

В случае использования *азометиновых лигандов 11-16* в различных неводных растворителях (спиртах и ацетонитриле) была решена проблема удаления с анода нерастворимого осадка медного комплекса. При ультразвуковой обработке электрохимической ячейки в течение всего процесса с использованием слабых источников ультразвука, большая часть осадка удалялась с поверхности анода, оставляя на нем лишь незначительное количество продукта. С течением времени напряжение в системе постепенно повышалось, но не такими быстрыми темпами, как в случае чисто электрохимического растворения металла. В любом случае, не возникало никакой необходимости в остановке процесса и механической чистке растворяющегося электрода. Выходы продуктов в результате применения ультразвука были на 2-5% выше. В контрольных экспериментах при ультразвуковой обработке реакционной системы с таким же медным анодом, при прочих равных условиях, но без пропускания электричества через раствор, в некоторых азометиновых лигандных системах наблюдалось частичное растворение меди (2-4% от веса металла) и в гораздо меньшей степени никеля (0,5-0,8% от веса металла) с образованием тех же хелатных металлокомплексов, что и при электросинтезе, согласно данным физико-химического исследования образовавшихся продуктов.

Для *дисульфида тетраметилтиурама 26*, при сравнении скорости растворения металлической меди во всех экспериментах (Cu – раствор, Cu – раствор – ультразвук, Cu – раствор – электролиз, Cu – раствор – электролиз – ультразвук), был сделан вывод, что одновременная ультразвуковая обработка позволяет значительно ускорить процесс как электросинтеза, так и чисто химического растворения меди. При этом происходит

образование комплексных соединений дитиокарбаматов **27** с сольватированными (ДМСО, ДМФА) и несольватированными (при синтезах в метаноле и этаноле) фрагментами.

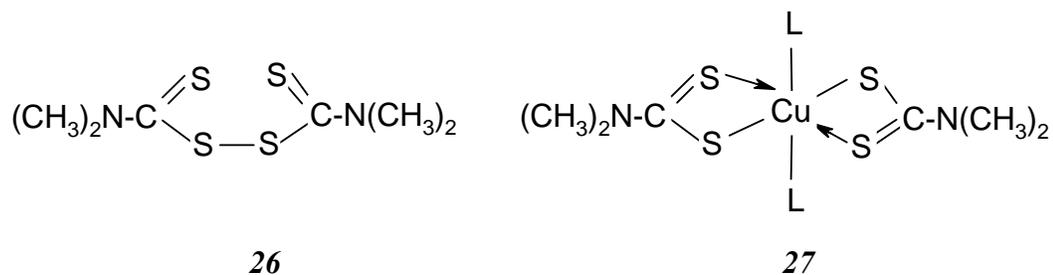


Рис.15. Дисульфид тетраметилтиурама **26** и его медный комплекс **27** (L = нуль, ДМСО, ДМФА).

На основе этих и других экспериментов с различными металлами и азот(серо)содержащими лигандами с/без применения одновременной ультразвуковой обработки реакционной системы, можно заключить, что возможность ухудшения условий проведения прямого электрохимического синтеза (нестабильность напряжения в ячейке) зависит, прежде всего, от природы лигандов (и, соответственно, от свойств продукта, образующегося на поверхности анода) и в незначительной степени от природы используемого растворителя (ацетонитрила, спиртов или их смесей с толуолом). Более того, при сравнении металлов, наиболее часто используемых в прямом электросинтезе – меди и никеля, - было установлено, что реакции электрохимического растворения никеля при прочих равных условиях осуществляются намного легче, очевидно, благодаря более высокой растворимости его комплексов в неводных растворителях по сравнению с аналогичными медными. Использование ультразвуковой обработки позволяет “сбивелировать” эту разницу между металлами и проводить электрохимические процессы без указанных выше затруднений. В случае использования металлических лантаноидов в качестве растворяющихся анодов, использование ультразвуковой обработки является необходимым условием для оптимальной реализации процесса.

Ультразвуковое растворение металлической меди в неводных растворах фталонитрила и азометиновых лигандов

В связи с отсутствием сведений о чисто ультразвуковом синтезе медных и других комплексов с азометиновыми и родственными лигандами, нами было предпринято получение фталоцианината меди и медных комплексов с лигандами **11-16** (рис. 12) и **28-30** (рис. 16), некоторые из которых были ранее использованы в электрохимических процессах с участием растворяющихся анодов. Эксперименты были осуществлены с использованием

мощного источника ультразвука (*Fisher*, модель 500). Обычно смесь порошка неактивированной меди и фталонитрила (или азометинового лиганда) насыпали в колбу в молярном соотношении соответственно 1:4 или 1:2 в количестве нескольких граммов, заливали метанолом (20 мл) и помещали в ультразвуковой "шкаф", содержащий систему охлаждения, к которой был подведен узкий сонотрод. Последний помещался непосредственно в реакционную смесь. Время реакции варьировали от 1 до 3 ч при контроле температуры раствора (20-30°C). По окончании ультразвуковой обработки, образовавшийся осадок медного комплекса отделяли вместе с растворителем от непрореагировавшего металла по возможности более полно путем встряхивания и декантации в несколько этапов, промывали продукт горячим метанолом 3 раза по 5 мл и сушили на воздухе (выходы - 75-90%, рассчитанные по количеству растворившегося металла). Процент растворенного металла, использованного в неактивированной форме, зависел от времени обработки и обычно составлял 15-35%. В некоторых синтезах с азометиновыми лигандами была использована высокоактивная медь *Pueke*. В этом случае синтезы проводили в ТГФ; наблюдалось практически полное растворение меди с выходами продуктов 90-97%.

По результатам химического анализа синтезированных комплексов составы полученных продуктов соответствуют формулам CuPc (Pc = депротонированный фталоцианин), CuL_2 или $\text{CuL}_2 \cdot n\text{Solv}$ (HL = азометиновый лиганд). На основании полученных результатов, можно сделать вывод, что, по сравнению с классическими синтезами из солей металлов и лигандов, возможно получить комплексы без кислотных остатков, часто присутствующих в образующихся продуктах. Серьезным препаративным недостатком этого метода, с нашей точки зрения, является невозможность полного разделения непрореагировавшего металла и нерастворимых продуктов реакций комплексообразования. Хотя, как было указано, в случае использования меди *Pueke* и оказалось возможным в некоторых случаях полностью растворить металл, предварительное приготовление активированного металла является довольно трудоемкой процедурой, которая к тому же не позволяет рассчитать точное количество металла, необходимое для реакции (металл находится под слоем ТГФ в смеси с KCl и не может быть высушен с целью последующего взвешивания). В этом отношении, описанный выше электросинтез является более привлекательным в связи с возможностью точного расчета продолжительности реакции и легкого отделения пластины металла-анода от продукта реакции. В случае экспериментов с фталонитрилом, состав продукта реакции PcM соответствует классическому фталоцианинату меди, но его выход является меньшим по сравнению с использованием меди *Pueke*.

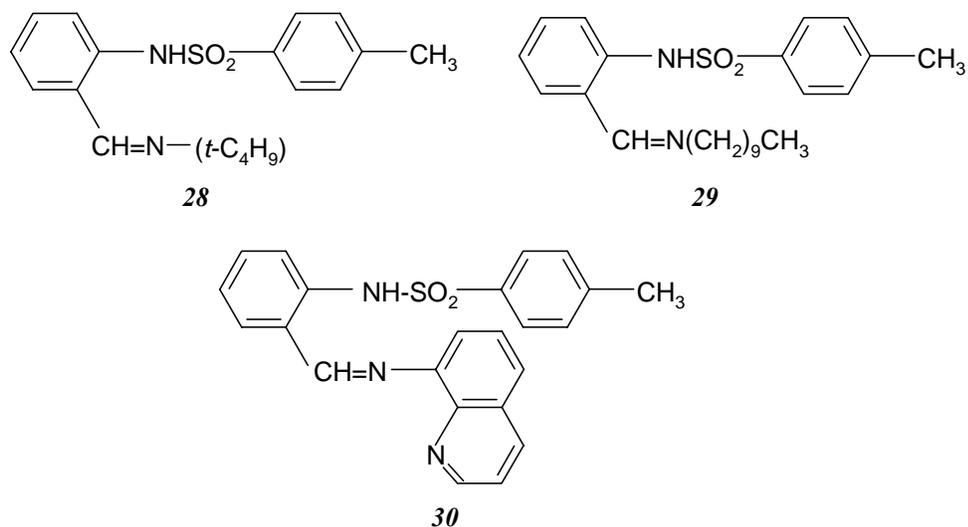


Рис. 16. Азометиновые лиганды, использованные для ультразвукового растворения меди.

Выводы

1. Впервые разработаны эффективные препаративные низкотемпературные прямые (из металлов в степени окисления нуль) методы синтеза координационных соединений циклических (фталоцианинов) и ациклических (β -аминовинилкетонов и оснований Шиффа) азометинов. В качестве прямых методов использованы электрохимический синтез и разработанная в настоящем исследовании его модификация путем сочетания с ультразвуковой обработкой, непосредственное взаимодействие лигирующих соединений или их составляющих (темплатное взаимодействие) с активированными пирофорными металлами *Риеке* или металлами-комплексообразователями на инертной неорганической основе.
2. Установлено, что оптимальные (60-90%) выходы фталоцианинов и их металлокомплексов в прямых темплатных низкотемпературных (0-40°C) синтезах достигаются с использованием фталонитрила в качестве прекурсора и активированных металлов в спиртах с низкой молекулярной массой. В результате варьирования эффективности активирования показано, что наибольшие выходы достигаются при использовании металлов *Риеке*, применяющихся в специально разработанном оборудовании.
3. Впервые осуществлен прямой электрохимический синтез фталоцианина с использованием твердофазного фталонитрила в качестве лиганда при низких температурах (0-30°C) в присутствии небольших количеств N,N-димилэтаноламина, ведущий к образованию продукта с удовлетворительными для данных температурных условий выходами (15-25%). Предложены и оптимизированы электрохимические и химические

синтезы фталоцианина и его металлокомплексов в серии неводных растворителей из различных прекурсоров (фталонитрила, 1,3-дииминоизоиндолина, фталимида, мочевины и фталевого ангидрида) при температурах 20-100°C, дающие продукты с выходами 15-100%.

4. Оптимизация электрохимического синтеза путем ультразвуковой обработки позволяет получать в мягких условиях и с высокими выходами координационные соединения фталоцианинов не только с $d(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})$ -, но и $f(\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr} \text{ и } \text{Sm})$ -металлами. В отличие от высокотемпературных химических синтезов трехпалубных фталоцианинатов M_2Pc_3 (170-290°C), электроультразвукохимические методы позволяют получить те же комплексы при температурах ниже 100°C.

5. Установлено, что ультрафиолетовая обработка растворов прекурсоров фталоцианина (фталонитрила и 1,3-дииминоизоиндолина) в низших спиртах и N,N -диметилэтаноламине способствует образованию конечного продукта с удовлетворительными выходами при температурах вплоть до 0°C.

6. Показано, что при наличии в молекуле структурного аналога фталоцианина – 5,10,15,20-тетракис(n -гидроксифенил)порфирина – гидроксильных групп в условиях электросинтеза образуются комплексные соединения с участием экзоциклических групп OH, а не пиррольных NH (традиционный химический синтез) фрагментов.

7. Сравнительный анализ результатов электрохимических и химических (непосредственное взаимодействие лигирующих соединений и солей металлов, темплатные превращения) методов синтеза металлохелатов β -аминовинилкетонов и оснований Шиффа показал, что прямой электросинтез (растворимый анод из металлокомплексобразователя) позволяет получать моно-, ди- и трехядерные комплексы в мягких условиях (10-40°C) с высокими выходами и избежать включения в состав комплексных соединений анионов солей.

8. Проведены широкие обобщения (обзор в диссертации включает 570 ссылок, монографии, обзорные публикации, специальные выпуски журналов) современного состояния синтетической координационной химии с выделением важной роли прямых методов.

Публикации по теме диссертации

Монографии

1. Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Кокозей В.Н., Кужаров А.С., Гохон-Зоррилла Г., Бурлов А.С., Васильева О.Ю., Павленко В.А., Харисов Б.И., Бланко Л.М., Гарновский Д.А. Прямой синтез координационных соединений. Под ред. Скопенко В.В. *Вентури*: Киев. - 1997. - 176 С. - ISBN 966-570-025-1.
2. Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Skopenko V.V., Blanco Jerez L.M., Kokozay V.N., Kuzharov A.S., Garnovskii D.A., Vassilyeva O.Yu., Burlov A.S., Pavlenko V.A. Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds. Eds. Garnovskii A.D., Kharisov B.I. *Elsevier Science*: Lausanne, Amsterdam, New York. - 1999. - 244 P. - ISBN 044-472-000-6.
3. Blanco L.M., Garnovskii A.D., Garnovskii D.A., Kharisov B.I., Méndez-Rojas M.A., Vasilchenko I.S. Synthetic Coordination & Organometallic Chemistry. Eds. Garnovskii A.D., Kharisov B.I. *Marcel Dekker*: New York, Basel. - 2003. - 513 P. - ISBN 082-470-880-6.

Статьи

1. Гарновский А.Д., Харисов Б.И., Гохон-Зоррилла Г., Гарновский Д.А. Прямой синтез координационных соединений из нуль-валентных металлов и органических лигандов. // *Успехи химии*. - 1995. – Т.64. - № 3. - С.215-236.
2. Бердоносков С.С., Харисов Б.И., Гарновский А.Д. Неводные растворители в синтезе координационных соединений. // *Коорд. химия*. - 1995. - Т.21. - № 9. - С.701-703.
3. Gójon-Zorrilla G., Kharisov B.I., Garnovskii A.D. Direct synthesis of coordination compounds starting from zero-valent metals. Part I. Cryosynthesis of metal complexes. // *Rev. Soc. Quím. Méx.* - 1996. - V.40. - № 3. - P.131-140.
4. Kharisov B.I., Garnovskii A.D., Gójon-Zorrilla G., Berdonosov S.S. Direct synthesis of coordination compounds starting from zero-valent metals. Part II. Oxidative dissolution of metals in non-aqueous solutions. // *Rev. Soc. Quím. Méx.* - 1996. - V.40. - № 4. - P.173-182.
5. Гарновский А.Д., Харисов Б.И., Гохон-Зоррилла Г., Гарновский Д.А. Синтез координационных соединений в газовой фазе. // *Коорд. химия*. - 1997. - V.23. - № 4. - P.243-256.
6. Berdonosov S.S., Kharisov B.I., Garnovskii A.D., Blanco L.M., Gójon-Zorrilla G. Non-aqueous solvents in the synthesis of coordination compounds. // *Rev. Soc. Quím. Méx.* - 1997. - V.41. - № 4. - P.152-156.

7. Garnovskii A.D., Burlov A.S., Kharisov B.I., Gójon-Zorrilla G. Influence of solvent on reaction course in the synthesis of coordination compounds. // *Rev. Soc. Quím. Méx.* -1997. - V.41. - N° 5. - P.205-215.
8. Kharisov B.I., Blanco L.M., Garnovskii A.D., Burlov A.S., Kuznetsova L.I., Korovina L.V., Garnovskii A.D., Dieck T. Synthesis of transition metal complexes with heteroazomethinic ligands: a comparison of traditional and electrochemical methods. // *Polyhedron.* -1998. - V.17. - N° 2-3. - P.381-389.
9. Бурлов А.С., Гарновский Д.А., Кузнецова Л.И., Волбушко Н.В., Коршунов О.Ю., Асмаев О.Т., Харисов Б.И., Бланко Л.М., Гарновский А.Д. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства тридентантных *o*-тозиламиноазометиновых лигандов и их комплексов с цинком и кадмием. // *Коорд. химия.* - 1998. - Т.24. - N° 12. - С.915-918.
10. Kharisov B.I. Curiosidades en la química inorgánica: Las coordinaciones poco usuales no estandarizadas de los ligandos orgánicos. // *Boletín de la Academia Mexicana de Química Inorgánica.* - 1998. - N° 2. - P.4.
11. Kharisov B.I. Curiosidades en la química inorgánica: Los métodos no tradicionales de la síntesis de compuestos de coordinación. // *Boletín de la Academia Mexicana de Química Inorgánica.* - 1998. - N° 3. - P.3.
12. Kharisov B.I. Curiosidades en la química inorgánica: Criosíntesis: La técnica más moderna en la síntesis de compuestos de coordinación. // *Boletín de la Academia Mexicana de Química Inorgánica.* - 1998. - N° 7. - P.8.
13. Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Blanco L.M., Garnovskii D.A. Burlov A.S., Vasilchenko I.S., Bondarenko G.I. Some aspects of competitive coordination of β -diketones and nitrogen-containing ligands. // *J. Coord. Chem.* - 1999. - V.46. - P.365-395.
14. Burlov A.S., Kharisov B.I., Blanco L.M., Kuznetsova L.I., Garnovskii D.A., Volbushko N.B., Garnovskii A.D. Non-traditional coordination in the complexes of 2-[2'-hydroxy(2'-N-tosylamino)phenyl]- and 2-[2'-hydroxyazomethine)]-1-alkylbenzimidazoles. // *Rev. Soc. Quím. Méx.* - 1999. - V.43. - N° 5. - P.143-148.
15. Burlov A.S., Kuznetsova L.I., Garnovskii D.A., Kharisov B.I., Blanco L.M., Lukov V.V., Garnovskii A.D. Conventional chemical and direct electrochemical synthesis of the chelates of 2-(N-tosylamino)benzaldoxime and 2-(N-tosylamino)benzal-O-methyloxime. // *J. Coord. Chem.* - 1999. - V.47. - P.467-478.
16. Garnovskii A.D., Blanco L.M., Kharisov B.I., Garnovskii D.A., Burlov A.S. Electrosynthesis of metal complexes: state of the art. // *J. Coord. Chem.* - 1999. - V.48. - P.219-263.

17. Kharisov B.I., Blanco L.M., Salinas M.V., Garnovskii A.D. Direct electrochemical synthesis of copper dimethyldithiocarbamate: an optimization using ultrasonic treatment. // *J. Coord. Chem.* - 1999. - V.47. - P.135-143.
18. Kharisov B.I., Blanco L.M., Torres-Martínez L.M., García-Luna A. Electrosynthesis of metal phthalocyanines: influence of solvent. // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 1999. - V.38. - N° 8. - P.2880-2887.
19. Kharisov B.I., Garnovskii A.D., Blanco L.M., Garnovskii D.A., García-Luna A. // Cryosynthesis of coordination and organometallic compounds: history and present state. // *J. Coord. Chem.* - 1999. - V.49. - P.113-160.
20. Kharisov B.I., Blanco L.M., García-Luna A. Direct electrochemical synthesis of metal complexes. Lanthanide phthalocyanines: optimization of the synthesis. // *Rev. Soc. Quím. Méx.* - 1999. - V.43. - N° 2. - P.50-53.
21. Kharisov B.I., Garnovskii D.A., Blanco L.M., Burlov A.S., Vasilchenko I.S., Garnovskii A.D. Direct electrochemical synthesis of novel transition metal complexes of tridentate azomethinic ligands. // *Polyhedron.* - 1999. - V.18. - N° 7. - P.985-988.
22. Kharisov B.I., Ortiz Méndez U. Ultrasonic activation of metals and its use in chemistry. // *Rev. Mex. Acúst.* - 1999. - N°14. - P.6-9.
23. Méndez-Rojas M.A., Kharisov B.I. Direct synthesis in the undergraduate lab: synthesis of copper complexes from zero-valent metal as an example of base-catalyzed direct synthesis. // *Chem. Educator.* - 1999. - V.4. - N° 4. - P.131-133.
24. Ortiz Méndez U., Kharisov B.I., Berdonosov S.S. Uso de microondas en la preparación de materiales y compuestos químicos. // *Ciencia UANL.* - 1999. - V.II. - N° 2. - P.162-172.
25. Blanco L.M., Kharisov B.I., Burlov A.S., Garnovskii A.D., Kuznetsova L.I., Vasilchenko I.S. Direct electrochemical synthesis of the chelates of a novel ligand: salicylhydrazone of 2-(N-tosylamino)benzaldehyde. // *Curr. Separat.* - 1999. - V.18. - N° 2. - P.41-46.
26. Kharisov B.I., Ortiz Méndez U. Uso del ultrasonido en los procesos químicos. // *Ingenierías.* - 1999. - V.II. - N° 5. - P.13-21.
27. Харисов Б.И., Мендес-Рохас М.А., Ганич Е.А. Традиционные и электрохимические методы получения фталоцианинов. Влияние растворителя. // *Коорд. химия.* - 2000. - Т.26. - N°5. - С.301-310.
28. Uraev A.I., Vlasenko V.G., Kharisov B.I., Blanco L.M., Shuvaev A.T., Vasilchenko I.S., Garnovskii A.D., Elizondo N.V., Nivorozhkin A.L. Synthesis and EXAFS investigation of azomethinic copper metallochelates with N,S,O- ligand environment. // *Polyhedron.* - 2000. - V.19. - N° 22-23. - P.2361-2366.

29. Bicherov A.V., Kharisov B.I., Blanco L.M., Korshunov O.Yu., Koroleva E.L., Burlov A.S., Borodkin G.S., Kurbatov V.P., Uflyand I.E., Garnovskii A.D. Metal chelates of new ligands: 1,2-benzothiazine-1,1-dioxide derivatives. // *J. Coord. Chem.* - 2001. - V.54. - P.337-342.
30. Харисов Б.И., Мендес-Рохас М.А. Координационная химия радиоактивных элементов. // *Усп. химии.* - 2001. - Т.70. - № 10. - С.974-995.
31. Garza M.S., Kharisov B.I., Barbarín Castillo J.M. Optimization of the synthesis of methyl iodide. // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2001. - V.40. - № 24. - P.5675-5679.
32. Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Blanco L.M., Sadimenko A.P., Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A. Metal complexes as ligands. // *J. Coord. Chem.* - 2002. - V.55. - № 10. - P.1119-1141.
33. Elizondo J.A., Blanco L.M., Kharisov B.I. Estudio electroquímico de disulfuro de tetrametiltiuramo y dimetilditiocarbamato de cobre(II). // *Ciencia UANL.* - V.V. - № 1. - P.52-58.
34. Kharisov B.I., Blanco L.M., Burlov A.S., Kuznetsova L.I., Elizondo N.V., Uraev A.I., Kurbatov V.P., Bondarenko G.I., Garnovskii A.D. Trinuclear metal chelates of β -aminovinylimines. // *Polyhedron.* - 2002. - V.21. - № 21. - P.2081-2088.
35. Kharisov B.I., Méndez-Rojas M.A. Coordination chemistry of *o*-quinone complexes // *J. Coord. Chem.* - 2002. - V.55. - № 7. - P.745-770.
36. Garza Suárez M.M., Kharisov B.I., Barbarín Castillo J.M. Optimización de la síntesis del yoduro de metilo. // *Ciencia UANL.* - 2003. - V.VI. - №1. - P.64-71.
37. Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Anpilova E.L., Bicherov A.V., Korshunov O.Yu., Burlov A.S., Méndez-Rojas M.A., Blanco L.M., Borodkin G.S., Uflyand I.E., Ortiz Méndez U. New β -aminovinylketonates with annealed 1,2-benzothiazine-1,1-dioxide fragment. // *Polyhedron.* - 2004. - V.23. - № 11. - P.1909-1914.
38. Гарновский А.Д., Анпилова Е.Л., Анцышкина А.С., Бичеров А.В., Коршунов О.Ю., Васильченко И.С., Ураев А.И., Харисов Б.И., Бланко Л.М., Садиков Г.Г., Бурлов А.С., Бородкин Г.С., Залетов В.Г., Харабаев Н.Н., Уфлянд И.Е., Сергиенко В.С. Комплексы новых амбидентантных лигандов: β -енамивинилкетонаты с аннелированным 1,2-бензотиазин-1,1-диоксидным фрагментом и антипириновым заместителем. // *Коорд. химия.* - 2004. - Т.30. - № 3. - С.235-237.
39. Kharisov B.I., Cantú Coronado C.E., Coronado Cerda K.P., Ortiz Méndez U., Jacobo Guzmán J.A., Ramírez Patlán L.A. Use of elemental metals in different grade of activation for phthalocyanine preparation. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2004. - V.7. - № 12. - P.1269-1272.

40. Kharisov B.I., Garza-Rodríguez L.A., Méndez-Rojas M.A., Blanco L.M. Técnicas para la preparación de ftalocianinas. // *Ingenierías*. - 2004. - V.VII. - N° 22. - P.71-84.
41. Ferraudi G., Canales J.C., Kharisov B.I., Costamagna J., Zagal J.G., Cardenas-Jirón G., Paez M. Synthetic N-substituted metal aza macrocyclic complexes: properties and applications. // *J. Coord. Chem.* - 2005. - V.58. - N° 1. - P.89-109.
42. Kharisov B.I., Medina A.M., Rivera de la Rosa J., Ortiz Méndez U. Use of zeolites for phthalocyanine synthesis at low temperature. // *J. Chem. Res.* - 2005. - N° 6. - P.404-406.
43. Kharisov B.I., Ortiz Méndez U., Almaraz Garza J.L., Almaguer Rodríguez J.R. Use of UV-irradiation for phthalocyanine preparation at low temperature. Influence of solvent nature. // *New J. Chem.* - 2005. - V.29. - N° 5. - P.686-692.
44. Garza-Rodríguez L.A., Kharisov B.I., Ortiz Méndez U. Metales activados de *Rieke*. Parte I. Preparación de metales de *Rieke* y su empleo en la obtención de reactivos de Grignard. // *Ingenierías*. - 2005. - V.VIII. - N° 26. - P.66-74.
45. Garza-Rodríguez L.A., Kharisov B.I., Ortiz Méndez U. Metales activados de *Rieke*. Parte II. Síntesis de Zn*, Cu*, Al*, In* y Ni* y aplicaciones generales de los metales activados de *Rieke*. // *Ingenierías*. - 2005. - V.VIII. - N° 27. - P.60-70.
46. Kharisov B.I., Garza-Rodríguez L.A., Leija Gutiérrez H.M., Ortiz Méndez U., García Caballero R., Tsvadze A.Yu. Preparation of non-substituted metal phthalocyanines at low temperature using activated *Rieke* zinc and magnesium. // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* - 2005. - V.35. - N° 10. - P.755-760.
47. Kharisov B.I., Ortiz Méndez U., Garza-Rodríguez L.A., Leija Gutiérrez H.M., Medina Medina A., Berdonosov S.S. Use of various activated forms of elemental nickel and copper for the synthesis of phthalocyanine at low temperature. // *J. Coord. Chem.* - 2006. - V.59. - N° 5.
48. Kharisov B.I., Rivera de la Rosa J., Kharissova O.V., Almaraz Garza J.L., Almaguer Rodríguez J.R., Puente L.I., Ortiz Méndez U., Ibarra Arvizu A.K. Use of elemental copper and nickel, supported in alumina, for preparation of non-substituted metal phthalocyaninates at low temperature. // *J. Coord. Chem.* - 2006. - V.59. - N° 8.
49. Харисов Б.И., Ортиз Мендес У., Ривера де ла Роза Х. Низкотемпературный синтез металлофталоцианинатов. // *Коорд. химия*. - 2006. - Т.32. - N° 9.

Работы, представленные на конгрессах и конференциях

1. Бердоносков С.С., Харисов Б.И., Троянов С.И., Гарновский А.Д. Неводные растворители в синтезах гомо- и гетерометаллических комплексов галогенидов *p*- и *d*-металлов. // *Всероссийское совещание по химии комплексных соединений*. Иваново. - 1996. - С.274.

2. Montoya F.C., Kharisov B.I., Blanco L.M., Gójon-Zorrilla G. Poster: Electrosíntesis de compuestos de coordinación a partir de cobre metálico y bases de Schiff. // *Segundo Congreso Regional de Estudiantes de Química*. Monterrey, México. - Mayo 14, 1996.
3. Coronado G., Blanco L.M., Kharisov B.I., Dieck T., López J.R. Poster C/Est.31: Electrosíntesis de compuestos de coordinación de níquel con ligantes nitrogenados. // *XVI Congreso Nacional de Educación Química*. Guanajuato, México. - Agosto 27, 1996.
4. Montoya F.C., Kharisov B.I., Blanco L.M., Gójon-Zorrilla G., Dieck T. Poster C/31: Electrosíntesis de complejos de coordinación a partir de cobre y bases de Schiff. // *XXXII Congreso Mexicano de Química*. Guanajuato, México. - Agosto 26, 1996.
5. López J.R., Blanco L.M., Kharisov B.I., Dieck T., Coronado G. Poster C/Est.29: Electrosíntesis directa de compuestos de coordinación de cobre con ligandos nitrogenados. // *XXXII Congreso Mexicano de Química*, Guanajuato, México. - Agosto 26, 1996.
6. Харисов Б.И., Гохон-Зорилла Г., Бланко Л.М., Монтойя Ф.К., Бурлов А.С., Гарновский Д.А., Васильченко И.С., Брень В.А., Гарновский А.Д. Электросинтез комплексов никеля(II) и меди(II) с азометинами и бензазолами. // Сборник тезисов докладов XVIII Чугаевского совещания по химии координационных соединений. Москва: Маик "Наука". - 1996. - С.132.
7. Kharisov B.I., Blanco L.M., Garnovskii A.D. Poster C20c: Síntesis de complejos de metales de transición y ligandos azometínicos: una comparación de los métodos tradicionales y electroquímicos. // *VI Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica*. Puebla, México. - Abril 25-27, 1997. - P.214-217.
8. Blanco L.M., Kharisov B.I., Garnovskii A.D. Poster 2P5: Electrosynthesis & ultrasound: a new preparative method. // *XXXII International Conference on Coordination Chemistry*. - Santiago de Chile, Chile. - August 24-29, 1997. - P.33.
9. Blanco L.M., Kharisov B.I. Direct electrochemical synthesis of transition metal chelates. // *XXIII Congreso Latinoamericano de Química*. San Juan, Puerto Rico. - 1998.
10. Kharisov B.I., Blanco L.M., Garnovskii A.D. Пленарный доклад "Aplicaciones de la electrosíntesis". // *VII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica*. Monterrey, México. - Abril 25-30, 1999. - P. 32.
11. Blanco L.M., Kharisov B.I., Garnovskii D.A., Burlov A.S., Vasilchenko I.S., Garnovskii A.D. Direct electrochemical synthesis of novel transition metal chelates of tridentate azomethinic ligands. // *VII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica*. Monterrey, México. - Abril 25-30, 1999. - P.355-358.

12. Бурлов А.С., Кузнецова Л.И., Харисов Б.И., Бланко Л.М., Курбатов В.П., Ураев А.И., Васильченко И.С., Гарновский А.Д. Металлохелаты дисульфидных азометиновых лигандов. // *XIX Всероссийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений*. Иваново. - 21-25 июня 1999 г. - С.132.
13. Гарновский А.Д., Соуса А., Харисов Б.И., Васильченко И.С., Бурлов А.С., Бланко Л.М., Дуран М.Л. Электросинтез металлохелатов. // *XIX Всероссийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений*. Иваново. - 21-25 июня 1999 г. - С.138.
14. Kharisov B.I., Blanco L.M., Torres-Martínez L.M. Poster S11:04 “Electrosynthesis of phthalocyanines: influence of solvent”. // *International materials research congress*. - 1999. Cancún, Mexico. - August 29-September 2. - P.92.
15. Kharisov B.I., Blanco L.M., Garnovskii A.D. Poster 21: Recent developments in the electrosynthesis of coordination compounds. // *Contemporary inorganic chemistry (to 70th birthday of Cotton F.A.)*. College Station, TX, USA. - March 12-15, 2000.
16. Blanco L.M., Kharisov B.I. Poster 356: Electrosynthesis of the metal complex phthalocyanines: optimization of the synthesis and influence of solvent. // *First international conference on porphyrins and phthalocyanines*. Dijon, France. - June 25-30, 2000.
17. Kharisov B.I. Optimización de los métodos de síntesis de química inorgánica. // *I Congreso regional de licenciados en química industrial*. Monterrey, Mexico. - Noviembre, 27-30, 2000.
18. Blanco L.M., Kharisov B.I., Elizondo J.A. Poster: Electrochemical behavior of tetramethyltiuram disulfide and its copper(II) complex. // *XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии*. Ростов-на-Дону. - 25-29 июня 2001. - С.135-136.
19. Kharisov B.I. Poster: Optimización de los métodos de síntesis de química inorgánica. // *Primer congreso regional de licenciados en química industrial*. Monterrey, México. - Noviembre 27-30, 2000.
20. Kharisov B.I., Blanco L.M. Poster: Direct electrosynthesis of coordination compounds. // *XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии*, Ростов-на-Дону. - 25-29 июня 2001 г. - С.465-466.
21. Гарновский А.Д., Цивадзе А.Ю., Брень В.А., Дорохов А.В., Бурлов А.С., Васильченко И.С., Горбунова Ю.Г., Бородкин Г.С., Коршунов О.Ю., Харисов Б.И., Ураев А.И. Постер: Синтез и ЯМР-исследование металлокомплексов новых амбидентантных лигандов – краун-содержащих азометинов. // *VI International workshop on magnetic resonance (spectroscopy, tomography and ecology)*, Ростов-на-Дону. - 8-11 октября 2002. - С.80.

22. Васильченко И.С., Чикунов И.Е., Бородкин Г.С., Харисов Б.И., Бородкина И.Г., Гарновский А.Д. Постер: Координационные соединения потенциально тридентантных салицилиден-8-хинолилиминов. // *VI International workshop on magnetic resonance (spectroscopy, tomography and ecology)*. Ростов-на-Дону. - 8-11 октября 2002. - С.146.
23. Elizondo J.A., Blanco L.M., Kharisov B.I. Poster EF11: Estudio electroquímico de disulfuro de tetrametiltiuramo y dimetilditiocarbamato de cobre(II). // *XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Monterrey, México. - Mayo 26-30, 2002. - P.68.
24. Elizondo J.A., Blanco L.M., Kharisov B.I., García Martínez J.F. Poster EFC2: Estudio electroquímico de ligandos azometínicos. // *XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Monterrey, México. - Mayo 26-30, 2002. - P.69.
25. García Martínez J.F., Kharisov B.I., Blanco L.M., Elizondo J.A. Poster IEC2: Electrosíntesis directa de nuevos compuestos químicos y materiales. // *XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*. Monterrey, México. - Mayo 26-30, 2002. - P.81.
26. Elizondo J.A., Blanco L.M., Kharisov B.I. Estudio electroquímico de disulfuro de tetrametiltiuramo y dimetilditiocarbamato de cobre(II). // *XXV Congreso Latinoamericano de Química*. Cancún, México. - Septiembre 22-26, 2002.
27. Гарновский А.Д., Анпилова Е.Л., Анцышкина А.С., Бичеров А.В., Коршунов О.Ю., Харисов Б.И., Бланко Л.М., Садиков Г.Г., Бурлов А.С., Бородкин Г.С., Залетов В.Г., Харабаев Н.Н., Уфлянд И.Е., Сергиенко В.С. Металлокомплексы новых амбидентатных лигандов: β -енаминовинилкетонаты с аннелированным 1,2-бензотиазин-1,1-диоксидным фрагментом и антипириновым заместителем. // *XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии*. Киев. - 2003. - С.58-59.
28. Kharisov B.I., Blanco L.M., Garza Rodríguez L.A., Méndez-Rojas M.A. Poster S18-21: Standard and non-standard techniques for phthalocyanine synthesis. // *XII International Materials Research Congress*. Cancún, México. - August 19, 2003.
29. Kharisov B.I., Garza Rodríguez L.A., Méndez-Rojas M.A., Ortiz Méndez U., Blanco Jerez L.A. Poster K7.1: Standard and non-standard techniques for phthalocyanine preparation. // *Materials Research Congress, Fall Meeting*. Boston, USA. - December 2-4, 2003. - P.250.
30. Kharisov B.I., García-Martínez J.F., Blanco Jerez L.M., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Poster K7.17: Electrochemical study of tetra-15-crown-5-phthalocyanine and its copper and copper complexes. // *Materials Research Congress, Fall Meeting*. Boston, USA. - December 2-4, 2003. - P.252.

31. Kharisov B.I., Garza-Rodríguez L.A., Coronado Cerda K.P., Avila Vega Y.I., Ramírez R., Ortiz Méndez U., Blanco Jerez L.M., Méndez-Rojas M.A. Poster 724: Synthesis of phthalocyanines at low temperatures. // *III International congress on porphyrins and phthalocyanines*. New Orleans, USA. - July 21, 2004.
32. González L., Blanco L., Kharisov B.I., Garnovskii A.D., Longoria E., Costamagna J. Poster 665: Electrosynthesis and characterization of a nickel complex with a 5,10,15,20-tetrakis(p-hydroxyphenyl)porphyrin. // *III International congress on porphyrins and phthalocyanines*. New Orleans, USA. - July 21, 2004.
33. Blanco L.M., Kharisov B.I. Electrosíntesis y caracterización de un complejo de níquel con la 5,10,15,20-tetrakis(p-hidroxifenil)porfirina. // *XVI Congreso de la sociedad iberoamericana de electroquímica*. San José, Costa Rica. - 2004.
34. Kharisov B.I., Coronado Cerda K.P., Cantú Coronado C.E., Almaguer Rodríguez J.R., Almaraz J.L., Garza Rodríguez J.L., Ortiz Méndez U., Blanco Jerez L.M. Poster P 2.002: Use of elemental metals and UV irradiation for phthalocyanine preparation at low temperature. // *XXXVIIth international congress on coordination chemistry*. Mérida, México. - July 18-3, 2004.
35. Kharisov B.I., Rivera de la Rosa J., Medina Medina A., Alemán García M.A. Poster: Uso de zeolitas para la obtención de ftalocianina a temperatura ambiente. // *Congreso regional de licenciados en química industrial*. Monterrey, Mexico. - 2004.
36. Kharisov B.I., Almaráz Garza J.L., Almaguer Rodríguez J.R. Poster Obtención de la ftalocianina a bajas temperaturas bajo irradiación ultravioleta. // *Congreso regional de licenciados en química industrial*. Monterrey, Mexico. - 2004.
37. Coronado Cerda K.P., Kharisov B.I. Poster: Uso de metales elementales en la síntesis de ftalocianinas a temperatura ambiente. // *Congreso regional de licenciados en química industrial*. Monterrey, Mexico. - 2004.
38. Kharisov B.I., Coronado Cerda K.P., Ortiz Méndez U., Cantú Coronado C.E., Almaguer Rodríguez J.R., Almaraz Garza J.L., Medina Medina A.A., Alemán García M.A., Rivera J. Poster: Preparation of phthalocyanines at low temperature in the conditions of additional activation of the reaction system. // *VII International workshop on magnetic resonance (spectroscopy, tomography and ecology)*. Ростов-на-Дону. - 6-9 сентября 2004. - P.44.
39. Kharisov B.I., Coronado Cerda K.P., Ortiz Méndez U., Cantú Coronado C.E., Almaguer Rodríguez J.R., Almaraz Garza J.L., Medina Medina A.A., Alemán García M.A. Poster S7-P42: Preparation of phthalocyanines at low temperature in the conditions of additional activation of the

reaction system. // *XIII International materials congress*. Cancún, México. - 22-26 August, 2004. - P.40.

40. Kharisov B.I. Пленарная лекция: Standard and non-standard techniques for phthalocyanine synthesis. // *X Encuentro de química inorgánica*. Santiago de Chile, Chile. - Enero 5-7, 2005.

41. Medina Medina A.A., Garza Rodríguez L.A., Kharisov B.I. Poster: Síntesis de ftalocianinas a temperaturas bajas mediante el uso de níquel Raney pirofórico y magnesio elemental. // *Congreso nacional de química industrial*. Monterrey, México. - Abril 25-27, 2005.

42. Гарновский А.Д., Харисов Б.И., Бурлов А.С., Васильченко И.С., Гарновский Д.А., Ураев А.И., Борисенко Р.Н., Бланко Л.М. Постер: Прямой электрохимический синтез металлохелатов. // *Международная конференция "Физико-химические основы новейших технологий XXI века"*. - 30 мая - 4 июня 2005 г. Москва. - С.246.

43. Kharisov B.I., Garza-Rodríguez L.A., Leija Gitiérrez H.M., Ortiz Mendez U. Use of highly active *Rieke* metals for phthalocyanine preparation at low temperature. // *International Materials Congress*. Cancún, México. - 21-25 August, 2005. Symp.7. - P.8.

44. Rivera de la Rosa J., Kharisov B.I., Medina A.M., Ortiz Mendez U. Poster: Natural zeolites used as surface reaction for phthalocyanine synthesis. // *International Materials Congress*. Cancún, México. - 21-25 August, 2005. Symp.7. - P.19.

45. Kharisov B.I., Ortiz Mendez U., Garza-Rodríguez L.A. Poster: Low-temperature synthesis of phthalocyanines using activated metals and zeolites. // *XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии*. Кишинев, Молдова. - 20-24 июня 2005 г. - С.240-241.

46. Kharisov B.I., Ortiz Méndez U. Poster: Elemental metals and UV irradiation in phthalocyanine preparation at low temperatures. // *XXVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*. Saltillo, Mexico. - November 2005.

47. Харисов Б.И., Ортиз Мендес У. Постер: Низкотемпературный синтез металлофталоцианинатов. // *Ломоносовские чтения Химического факультета МГУ*. Москва. - 18 апреля 2006 г.

48. Харисов Б.И., Ортиз Мендес У. Пленарная лекция: Низкотемпературный синтез металлофталоцианинатов. // *XXVII научная сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов*. Иваново. - 19 апреля 2006 г.

49. Kharisov B.I., Ortiz Méndez U., Rivera de la Rosa J., Derkacheva V.M., Costamagna Martra J. Poster: Use of highly active *Rieke* metals and "supported" metals for phthalocyanine preparation at

low temperature. // *IV International congress on porphyrins and phthalocyanines*, Rome, Italy. - July 2-5, 2006.

50. Costamagna J., Villagran M., Muena J.P., Zagal J., Kharisov B.I. Poster: Electrocatalytic oxidation of sulfite by modified electrodes with nickel(II) tetraazamacrocycles. *XXXVIIth international congress on coordination chemistry*. Cape Town, South Africa. – August 13-18, 2006.

51. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz Méndez U., Martínez Hernández M.G., Pérez García A. Poster: First solid-state electrosynthesis of a classic metal-free phthalocyanine and its copper complex. // *VIII International workshop on magnetic resonance (spectroscopy, tomography and ecology)*. Ростов-на-Дону. – September 10-17, 2006.

52. Kharisov B.I., Kharissova O.V., Ortiz Méndez U., Martínez Hernández M.G., Pérez García A. Poster: Solid-state electrosynthesis of phthalocyanines. // *XV Anniversary international materials research congress*. Cancún, Mexico. – 20-24 August, 2006.

Введение к выпуску журнала

Kharisov B.I. Las ftalocianinas y la industria de pigmentos. // *Ingenierías*. - V.VI. - 2003. - N° 20. - P.3-5 (участие в качестве приглашенного редактора).

Подготовленные специальные выпуски международных

журналов по теме диссертации (участие в качестве приглашенного редактора)

1. Costamagna J., Kharisov B., Torres-Martínez L. (Guest Editors). Special issue: Inorganic Chemistry in Latin America. Foreword. // *Polyhedron*. - 2000. - V.19. - N° 22-23. - P.v.

2. Kharisov B.I., Costamagna J. (Guest Editors). Special issue: Contributions from Latin American authors. Foreword. // *J. Coord. Chem.* - 2001. - V.54. - N° 3-4. - P.i.

3. Costamagna J., Kharisov B., Ferraudi G. (Guest Editors). Preface: Special issue: Azamacrocyclic ligands and their metal complexes. // *J. Coord. Chem.* - 2003. - V.56. - N° 14. - P.1191.

Рецензии на книги автора

1. Arnold P.L. Book review: “*Direct synthesis of coordination and organometallic compounds*”. Edt. Garnovskii A.D. and Kharisov B.I. *Elsevier Science*: Lausanne. 1999. ISBN 0-444-72000-6. // *J. Organomet. Chem.* - 2000. - V.610. - N° 1-2. - P.122.

2. Кукушкин В.Ю. Рецензия на книгу “*Прямой синтез координационных соединений*”, авторы Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Кокозей В.Н., Кужаров А.С., Гохон-Зорилла Г., Бурлов А.С., Васильева О.Ю., Павленко В.А., Харисов Б.И., Херес Б.М., Гарновский Д.А. Вентури: Киев, 1997. // *Коорд. химия*. - 1999. - V.25. - N° 2. - P.160.

3. Reseña de nuevo libro “*Síntesis directa de compuestos de coordinación y organometálicos*”. Eds. Garnovskii A.D., Kharisov B.I. Elsevier Science: Lausanne. 1999. // *Rev. Inst. Mex. Ing. Quím.* - 1999. - V.XI. - N° 1. - P.38-39.
4. Reseña de nuevo libro “*Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*” (Eds. Garnovskii A.D., Kharisov B.I. Marcel Dekker: New York, Basel. 2003. 513 P.). // *Rev. Inst. Mex. Ing. Quím.* - 2003. - V.44. - N° 3-4. - P.121.
5. Цивадзе А.Ю. Рецензия на книгу “*Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*” (Eds. Garnovskii A.D., Kharisov B.I. Marcel Dekker: New York, Basel. 2003. 513 P.). // *Коорд. химия.* - 2004. - V.30. - N° 1. - P.79-80.