

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова

*На правах рукописи*



КОСОВ АНТОН ДМИТРИЕВИЧ

**БЕНЗО- И ГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРАЗИНАТЫ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ,  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

02.00.03 – органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

<b><u>Научный руководитель:</u></b>	<b>- Дубинина Татьяна Валентиновна,</b> <i>кандидат химических наук, научный сотрудник</i>
<b><u>Официальные оппоненты:</u></b>	<b>- Стужин Павел Анатольевич,</b> <i>доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии факультета органической химии и технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"</i> <b>- Аверин Алексей Дмитриевич,</b> <i>доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»</i> <b>- Мартынов Александр Германович,</b> <i>кандидат химических наук, старший научный сотрудник института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, научное направление "Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем", лаборатория новых физико-химических проблем</i>

Защита диссертации состоится 20.11.2019 в 12:00 на заседании Диссертационного совета МГУ.02.01 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, химический факультет, аудитория **446**

e-mail: tvn@org.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/242015239/>

Автореферат разослан «18» \_октября 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.02.01

доктор химических наук, профессор

Магдесиева Т.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Координационные соединения металлов с порфиринами и их аналогами вызывают особый интерес исследователей благодаря возможности их применения в органических полупроводниковых материалах, обладающих резистивным фотооткликом. Модификация структуры данных соединений с целью управления их свойствами возможна за счёт введения функциональных групп, расширения  $\pi$ -системы порфириновых макроколец и варьирования центрального иона. Расширение  $\pi$ -системы макрокольца при переходе от порфиринов к фталоцианинам и далее к их ближайшим линейным бензоаннелированным аналогам – 2,3-нафталоцианинам приводит к смещению основных максимумов поглощения в ближнюю ИК область, а также появлению дополнительных внутри- и межмолекулярных стэкинг-взаимодействий, что вызывает улучшение полупроводниковых характеристик: увеличение удельной электропроводности и уменьшение энергии активации. Управляя данными свойствами возможно создание материалов на основе органических полупроводников с заданными параметрами.

Важно отметить, что расширение  $\pi$ -системы возможно, как в структурах планарного строения, так и сэндвичевого типа. Комплексы сэндвичевого строения, являются стабильными органическими  $\pi$ -радикалами и благодаря этому проявляют высокие значения проводимости.

На сегодняшний день **актуальной** является задача разработки селективных и эффективных методов синтеза фталоцианиновых комплексов сэндвичевого строения, в состав которых входят 2,3-нафталоцианины, а именно: гомолептических биснафталоцианинатов и гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов редкоземельных элементов (РЗЭ). По сравнению с гомолептическими биснафталоцианинатами РЗЭ гетеролептические комплексы более устойчивы по отношению к окислителям, в том числе кислороду воздуха. Присутствие нафталоцианинового макрокольца способствует смещению максимума поглощения данных соединений в ближнюю ИК область относительно гомолептических бисфталоцианиновых комплексов, что актуально для применения данных соединений в качестве органических фотоэлементов. Особый интерес представляет проводимое впервые изучение влияния природы периферических функциональных групп на оптические и электрофизические свойства изучаемых комплексов.

Гетероаннелирование порфиразинового макрокольца пиразиновыми фрагментами приводит к тетрапиразинопорфиразинам. В то время как для порфиразинов и их аналогов, содержащих электронодонорные функциональные группы, основными носителями заряда являются дырки (полупроводник *p*-типа), для пиразинопорфиразинов наблюдается следующая особенность: за счёт электронодефицитных пиразиновых фрагментов носителями заряда в данных соединениях преимущественно являются электроны (полупроводник *n*-типа). Кроме того, для тетрапиразинопорфиразинов характерно проявление нелинейнооптических свойств, таких как эффект обратного насыщения поглощения. Для данного класса соединений проявляются сильные межмолекулярные взаимодействия, что может приводить к ухудшению растворимости тетрапиразинопорфиразинов по сравнению с фталоцианиновыми аналогами. Решением этой проблемы может служить использование пиразинопорфиразиновых комплексов лантанидов (III), содержащих аксиальный лиганд у центрального иона. Наличие центрального иона, характеризующегося большим ионным радиусом, с экстралигандом может способствовать улучшению растворимости данных соединений. Кроме того, эти комплексы могут быть впоследствии использованы в качестве синтетических блоков для формирования комплексов сэндвичевого строения и создания на их основе гибридных материалов. Важно отметить, что тетрапиразинопорфиразинаты РЗЭ практически не представлены в литературе. Таким образом, задача разработки направленного и эффективного синтеза и изучения свойств новых тетрапиразинопорфиразиновых комплексов РЗЭ является важной и **актуальной**.

**Цель работы** состоит в разработке селективных и эффективных методов синтеза функционально-замещенных по периферии макроколец нафталоцианинато-фталоцианинатов и тетрапиразинопорфиразинатов редкоземельных элементов, а также изучении влияния природы функциональных групп и центральных ионов-комплексобразователей на их оптические и электрофизические характеристики.

### **Научная новизна**

- Разработаны селективные и эффективные методы синтеза функционально-замещенных по периферии макроколец бензоаннелированных и гетероаннелированных аналогов порфиразинатов редкоземельных элементов.
- Разработан эффективный подход к синтезу новых гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов на основе двух готовых синтетических блоков:

нафталоцианиновых лигандов и фталоцианинатов лантанидов, содержащих разные по своей природе функциональные группы: фенил-, фенокси- и хлор.

- Впервые получены нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов, содержащие октазамещенное 2,3-нафталоцианиновое макрокольцо.

- Описан первый пример РСА для монокристалла арилзамещенного бисфталоцианината лантанида, на примере комплекса лютеция. Показано наличие внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий Т-типа (*edge-to-face*) между фенильными группами противоположных фталоцианиновых палуб.

- Впервые для синтеза порфиразиновых комплексов предложено использование гидрохинона, который является средой протекания реакции и восстановителем, активирующим сборку макрокольца. С помощью данного подхода получены новые тетрапиразинопорфиразиновые комплексы РЗЭ с высокими выходами. Показано, что этот метод может быть реализован с помощью термической или микроволновой активации.

- Разработана новая результативная методика демеаллирования тетрапиразинопорфиразинов в среде полифосфорной кислоты с целью получения тетрапиразинопорфиразиновых лигандов. На его основе реализован альтернативный эффективный подход к синтезу тетрапиразинопорфиразинов РЗЭ.

- Оптимизированы условия темплатного синтеза в безводных средах метилзамещенных тетрапиразинопорфиразиновых комплексов цинка и магния.

- Оригинальное комбинирование результатов электронной спектроскопии поглощения в ближней ИК области и оптической микроскопии позволило, эффективно исследовать внутримолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, как в растворе, так и в тонких плёнках гетеролептических комплексов.

- Путём изоляции в полимерной матрице получена плёнка мономерного тетрапиразинопорфиразинового комплекса эрбия, определены её проводимость (в диапазоне температур 170-300К) и энергетический спектр.

### **Практическая значимость работы**

- В ходе выполнения работы синтезированы с высокими выходами (вплоть до 82%) не описанные ранее гетеролептические нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов, относящиеся к полупроводникам с малой энергией активации (вплоть до 0.45 эВ).

- За счёт наличия дополнительных внутри- и межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между периферическими фенильными группами, подтверждённых данными РСА, наилучшие

полупроводниковые свойства проявляет гексадекафенилзамещенный нафталоцианинато-фталоцианинат лютеция (III). Благодаря этим свойствам целевые гетеролептические комплексы могут быть использованы в качестве перспективных полупроводников *p*-типа для создания на их основе органических фотоэлементов.

- Разработаны новые эффективные подходы к синтезу замещенных тетрапираинопорфиразиновых комплексов РЗЭ (выходы вплоть до 75%), что позволило исследовать их оптические и электрофизические свойства в растворах и тонких плёнках. Путём изоляции в полимерной матрице получена плёнка мономерного тетрапираинопорфиразинового комплекса эрбия и определены её проводимость (в диапазоне температур 170-300 К) и энергетический спектр. Определено положение энергетических уровней: НСМО, уровня Ферми и ряда промежуточных уровней. Данная информация является важной для дизайна эффективных рабочих слоёв фотовольтаических элементов на базе новых пираинопорфиразинов, выступающих в качестве полупроводников *n*-типа.

#### **Положения, выносимые на защиту**

– Новые гетеролептические нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов получают путем синтеза из двух готовых синтетических блоков: нафталоцианиновых лигандов и фталоцианинатов лантанидов, содержащих разные по своей природе функциональные группы: фенил-, феноксид- и хлор.

– С целью получения новых тетрапираинопорфиразиновых комплексов РЗЭ гидрохинон используется в темплатном методе синтеза в качестве среды протекания реакции и восстановителя; что значительно повышает выход целевых соединений и уменьшает трудозатраты.

– Полифосфорная кислота, как новый демедалирующий агент, используется в синтезе различных тетрапираинопорфиразиновых лигандов.

– Синтезированные гетеролептические комплексы являются полупроводниками *p*-типа, обладающими малой энергией активации за счет внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий.

– Синтезированные тетрапираинопорфиразиновые РЗЭ могут быть использованы для дизайна эффективных рабочих слоёв фотовольтаических элементов, в качестве полупроводников *n*-типа.

#### **Личный вклад**

Автором осуществлена постановка целей и задач, разработан план исследований; осуществлен синтез и проведена идентификация целевых и промежуточных соединений; анализ и обработка полученных экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в получении тонких плёнок целевых соединений и определении их электрофизических характеристик, интерпретации результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

### **Апробация работы**

Результаты работы представлены на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», МГУ имени М.В. Ломоносова (2014-2019); Третьей Всероссийской научной конференции с международным участием “Успехи синтеза и комплексообразования”, Москва, Россия, 2014; Шестнадцатой ежегодной научной конференции ИТПЭ РАН, Москва, Россия, 2015; I Всероссийской молодёжной школе-конференции “Успехи синтеза и комплексообразования”, Москва, Российский университет дружбы народов, Россия, 2016; X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017», Санкт-Петербург, Россия, 2017; XI международной школе-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов, г. Иваново, Россия, 2017; Четвертом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", 2018; Москва Десятой международной конференции по порфиринам и фталоцианинам ICPP-10, Мюнхен, Германия, 2018; XIII Международной конференции “Синтез и применение порфиринов и их аналогов“, 2019, “Серебряный Плес” Костромская область.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 24 печатные работы: 5 статей в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.03 – «органическая химия» и 18 тезисов докладов на конференциях и 1 статья в сборнике.

Работа выполнена при поддержке

- грантов РФФИ № 18-33-00519 мол\_а (2018-2019) **руководитель**, 15-03-05890 а (2015-2017) и 16-07-00961 а (2016-2018) исполнитель, 18-53-76006 Эра (2018-2020) исполнитель;
- гранта РНФ № 17-13-01197 (2017-2019) исполнитель;
- гранта Президента РФ № 14.W01.18.3115-МК (2018-2019), исполнитель.

## Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, Обзора литературы, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Выводов и Списка цитируемой литературы. Материал изложен на 140 страницах печатного текста, содержит 41 схему, 37 рисунков, 18 таблиц. Список цитируемой литературы включает 162 ссылки.

Автор выражает благодарность научному руководителю Дубининой Т.В., руководителю группы Томиловой Л.Г., Маклакову С.С. и Дроздову К.А. за проведение физико-химических исследований образцов, Стариковой З.А. и Вологжаниной А.В. за проведение РСА монокристалла, Борисовой Н.Е. за регистрацию ЯМР-спектров соединений, Трашину С.А. за проведение электрохимических исследований.

## Основное содержание работы

### Синтез гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов

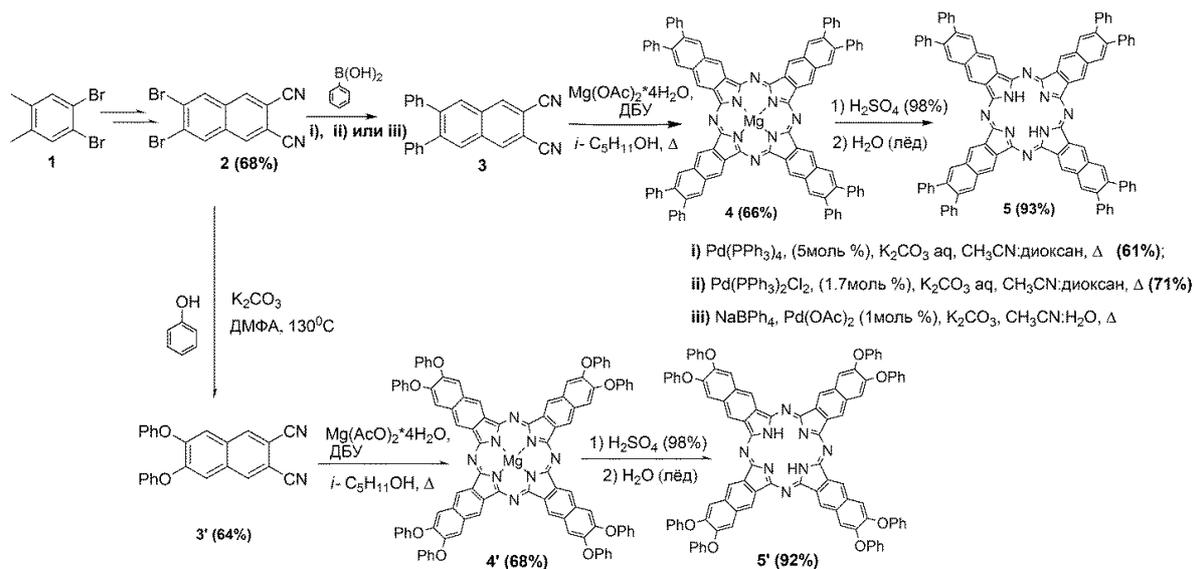
Гетеролептические нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов – один из наиболее важных классов комплексов сэндвичевого строения, так как данные соединения сочетают в себе свойства составляющих их макроколец. По сравнению с гомолептическими динафталоцианинами гетеролептические комплексы более устойчивы по отношению к окислителям, в том числе кислороду воздуха. Присутствие нафталоцианинового макрокольца способствует смещению максимума поглощения данных соединений в ближнюю ИК-область относительно гомолептических дифталоцианиновых комплексов.

Согласно литературным данным, гетеролептические нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов могут быть получены: (1) реакцией между *o*-фталонитрилом и 2,3-дицианонафталином, в присутствии ацетата лантанида; (2) реакцией между фталоцианинатов лантанида и 2,3-дицианинафталином; (3) реакцией между фталоцианинатов дилития и 2,3-нафталоцианинатов дилития, в присутствии ацетата лантанида и (4) реакцией между фталоцианинатов лантанида и 2,3-нафталоцианинатов дилития. Для синтеза целевых гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов нами выбран подход (4) на основе двух готовых синтетических блоков. Основными преимуществами данного подхода по сравнению с методами (1) и (2) является отсутствие продуктов олигомеризации и/или полимеризации исходных динитрилов. По сравнению с подходом (3) выбранный метод позволяет добиться уменьшения количества побочных гомолептических бисфталоцианинатов и биснафталоцианинатов лантанидов. В

соответствии с выбранным подходом, для синтеза гетеролептических комплексов необходимо предварительно получить 2,3-нафталоцианин и фталоцианинаты лантанидов.

В качестве заместителей в 2,3-нафталоцианиновом макрокольце выбраны фенил- и фенокси группы. Данный выбор обусловлен возможностью проявления в целевых комплексах дополнительных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий за счёт периферических ароматических групп. В качестве исходных соединений в синтезе целевых 2,3-нафталоцианинов использованы соответствующие замещенные 2,3-дицианофталаины (схема 1).

**Схема 1. Синтез 2,3-нафталоцианинов.**



6,7-Дибром-2,3-дицианофталаин, полученный исходя из дибром-*o*-ксилола **1** в соответствии с описанной в нашей научной группе методикой<sup>1</sup>, является удобным прекурсором для введения фенил- и фенокси групп с помощью реакции Сузуки и ароматического нуклеофильного замещения соответственно.

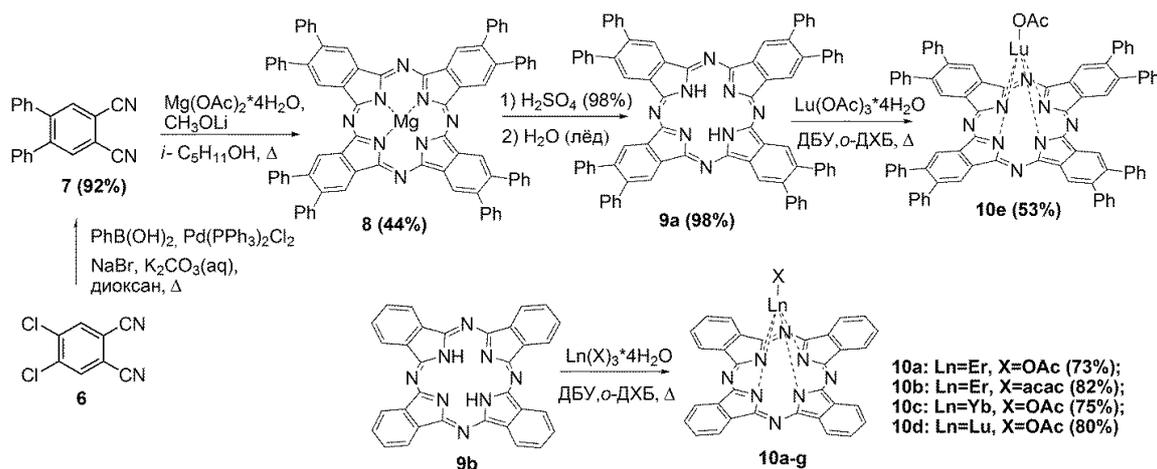
В ходе оптимизации условий проведения реакции показано, что для реакции Сузуки оптимальным катализатором является стабильный при хранении комплекс двухвалентного палладия  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ . Использование комплекса нульвалентного палладия  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  приводит к снижению выхода 6,7-дифенил-2,3-дицианофталаина. Попытка проведения реакции в системе  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ , в присутствии тетрафенилбората натрия не привела к образованию динитрила **3**, что связано с низкой растворимостью исходного 6,7-дибром-2,3-дицианофталаина **2**. На основе динитрилов **3** и **3'** по реакции темплатного синтеза в присутствии ацетата магния в кипящем изоамиловом спирте были получены комплексы **4** и **4'**

<sup>1</sup> *Inorg.Chim.Acta.*, 2010, **363**, 1869-1878

(схема 1). Нафталоцианиновые лиганды **5** и **5'** получали обработкой магниевого комплекса концентрированной серной кислотой.

Получение второго синтетического блока для формирования гетеролептических комплексов – фенилзамещенных фталоцианинов осуществлялось через стадию образования лиганда (схема 2). В качестве исходного соединения использовался 4,5-дихлорфталоцитрил **6**, на основе которого по реакции Сузуки получали 4,5-дифенилфталоцитрил **7**.

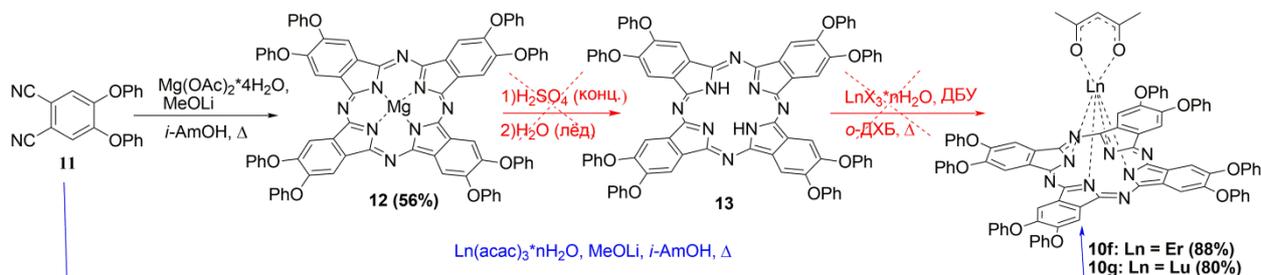
**Схема 2.** Синтез незамещенных и фенилзамещенного фталоцианинатов лантанидов.



На основе фталоцитрила **7** получен магниевый комплекс **8**, деметаллирование которого концентрированной серной кислотой привело к фталоцианиновому лиганду **9**, который далее вступал в реакцию комплексообразования с формированием монофталоцианинового комплекса лютеция **10e**. Синтез незамещенных фталоцианинатов лантанидов **10a-d** осуществляли аналогично путём взаимодействия незамещенного фталоцианинового лиганда с солями лантанидов.

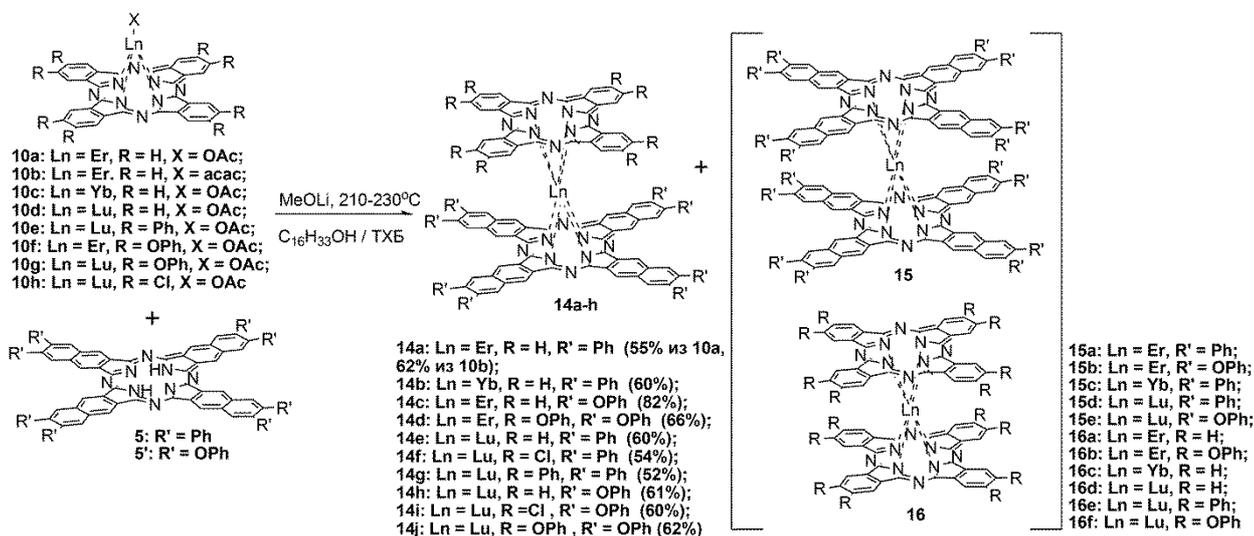
Для синтеза феноксизамещенных фталоцианинатов лютеция **10f** и эрбия **10g** использовали темплатный метод на основе нитрила **11**. Это обусловлено тем, что при попытке деметаллирования соответствующего магниевого комплекса **12** происходит гидролиз периферических феноксигрупп с образованием фталоцианина, предположительно содержащего в качестве заместителей эфирные группы серной кислоты.

**Схема 3.** Синтез феноксизамещенных фталоцианинатов лантанидов.



На основе синтетических блоков: 2,3-нафталоцианиновых лигандов **5** и **5'** и фталоцианинатов лютеция получена серия гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов (схема 4). С целью исследования влияния природы периферических заместителей на свойства целевых комплексов в качестве фталоцианиновой составляющей были выбраны монофталоцианинаты лантанидов **10a-h**, содержащие разные по своей природе функциональные группы: фенил-, фенокси- и хлор.

**Схема 4.** Синтез гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов.



В качестве побочных продуктов выделены гомолептические комплексы лантанидов (биснафталоцианинаты **15** и бисфталоцианинаты **16**).

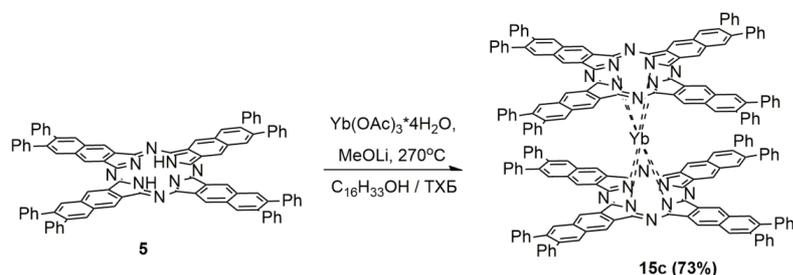
Отличие использованной нами методики от подхода, описанного в литературе, заключается в том, что нафталоцианинат щелочного металла получали *in situ*. С целью селективного формирования гетеролептических комплексов **14a-j** в качестве растворителя был выбран 1,2,4-трихлорбензол (ТХБ). В качестве добавки вводился цетиловый спирт в каталитических количествах. Гидроксигруппа цетилового спирта, вероятно, играет ключевую роль в формировании сэндвичевого комплекса, так как в отсутствие цетилового спирта реакция не идёт. Однако увеличение его количества в смеси растворителей и, как следствие, увеличение концентрации алколят-ионов, способных атаковать лантанид-ион, приводит к преимущественному образованию гомолептических комплексов **15** и **16**. Таким образом, в

случае комплексов Lu нам удалось получить целевые соединения с выходами около **60%**, что почти на **40%** выше по сравнению с комплексами, описанными в литературе.

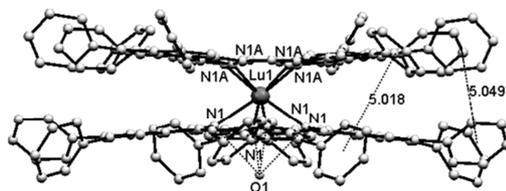
На примере нафталоцианиinato-фталоцианината эрбия **14a** показано, что при использовании исходного ацетилацетоната **10b** вместо ацетата **10a** за счёт увеличения подвижности аксиального лиганда при введении второго макроцикла происходит небольшое увеличение выхода целевого гетеролептического комплекса с 55% до 62%.

Осуществлен направленный синтез неопisanного ранее биснафталоцианината иттербия **15c** (схема 5), с целью последующего сравнения оптических свойств с соответствующими гетеролептическими комплексами.

**Схема 5. Синтез биснафталоцианината иттербия.**

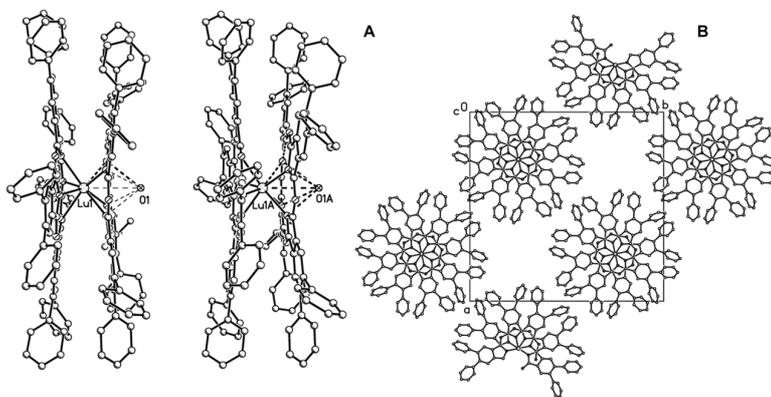


Для фенилзамещенного дифталоцианинового комплекса лютеция **16d** удалось получить монокристалл. Это первый пример РСА для арилзамещенных дифталоцианинов. Данный комплекс кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой  $R4/n$  при этом ось четвёртого порядка проходит через ион лютеция (рис. 1).



**Рис. 1.** Структура комплекса **16d** с отмеченными пунктиром  $\pi$ - $\pi$  стэкинговыми взаимодействиями *T* типа (*edge-to-face*) (атомы водорода не отображены).

Стоит отметить еще несколько особенностей данной структуры: фталоцианиновые макрокольца повернуты друг относительно друга на  $45^\circ$  (рис. 2). Восемь фенильных групп развёрнуты на угол  $44^\circ$  относительно плоскости макрокольца, а другие восемь - на  $63^\circ$  (данные значения чередуются). При этом расстояния от центроида до центроида фенильных групп, расположенных на противоположных макрокольцах, также чередуются и составляют 5.018 и 5.049 Å.



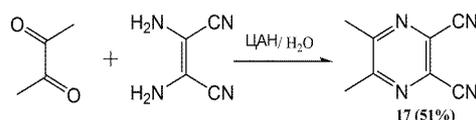
**Рис.2.** Расположение друг относительно друга двух молекул в комплексе **16d**, вдоль оси *c* (межатомные расстояния  $Lu1 \cdots O1$  и  $O1 \cdots N1$  составляют  $3.378(1)$  Å и  $2.369(2)$  Å соответственно) (A) и его кристаллическая упаковка (B).

Данные значения соответствуют расстоянию, характерному для  $\pi$ - $\pi$  стэкинга **T** типа в ароматических системах.

### Синтез тетрапиразинопорфиразинов

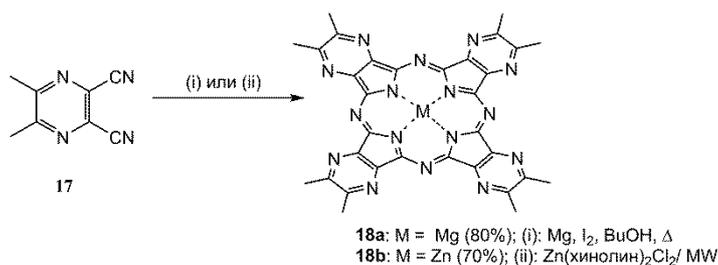
Исходным соединением в синтезе целевых тетрапиразинопорфиразинов являлся 5,6-диметилпиразин-2,3-дикарбонитрил. В качестве темплат-ионов выбраны цинк и магний, так как известно, что данные металлы могут быть впоследствии удалены из плоскости макрокольца и заменены ионами РЗЭ. Соединение **17** получено по модифицированной реакции конденсации в мягких условиях (комнатная температура), в присутствии кислоты Льюиса – церий аммоний нитрата (ЦАН) (схема 6).

**Схема 6.** Синтез 5,6-диметилпиразин-2,3-дикарбонитрила.



Как показано ранее в литературе, для успешной циклотетрамеризации синтез комплексов порфиразина должен проводиться в безводной среде, поэтому для формирования темплат-ионов использовали реакцию магния с кипящим *n*-бутанолом (схема 7). Целевой магниевый комплекс **18a** получен с высоким выходом.

**Схема 7.** Синтез октаметилзамещенных тетрапиразинопорфиразинов.

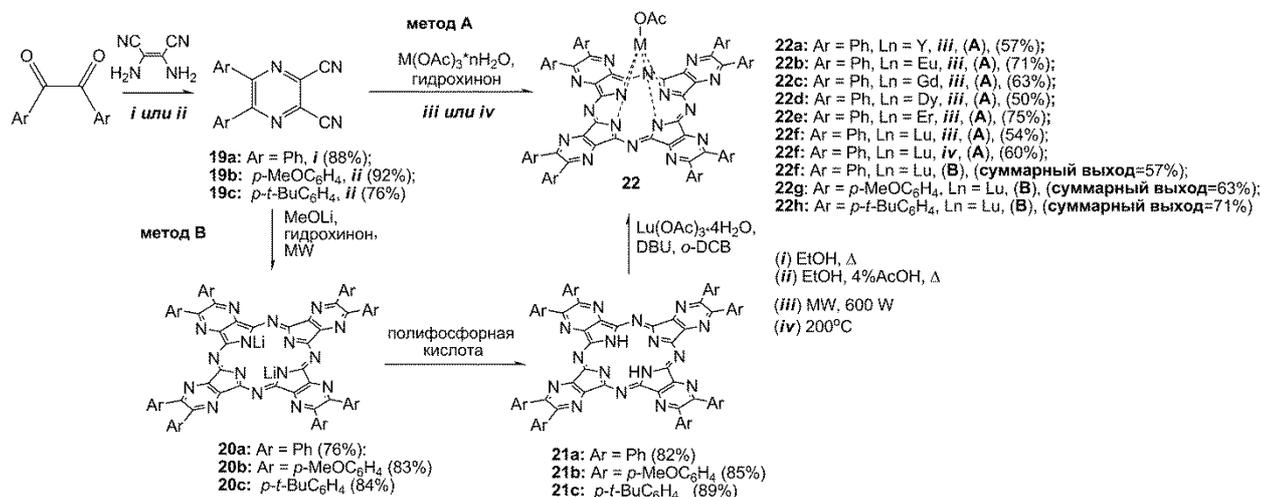


Реакция между нитрилом **17** и солью цинка, содержащей координированный хинолин, была выбрана для получения целевого порфиразина **18b**. Однако попытка термической активации реакции тетрамеризации привела преимущественно к процессу полимеризации. Впервые успешно осуществлена микроволновая активация реакции циклизации между данной солью цинка и нитрилом. Обнаружено, что выход целевого комплекса **18b** увеличивается с увеличением количества соли цинка, что связано с темплатным эффектом иона цинка, который может подавлять процесс полимеризации. Наилучший выход достигнут с использованием шестикратного избытка соли.

К сожалению, обнаружено, что метилзамещенные комплексы обладают крайне низкой растворимостью за счёт агрегации, что подтверждают данные флуоресцентной спектроскопии. Поэтому было решено перейти к синтезу и исследованию свойств арилзамещенных пиразинопорфиразиновых комплексов.

Получение октафенилзамещенных тетрапиразинопорфиразинов осуществлялось темплатным методом (метод **A**, схема **8**), в присутствии восстановителя – гидрохинона, а также через лиганд (метод **B**, схема **8**). В качестве солей использовались ацетаты соответствующих металлов. Темплатный синтез осуществляли при термическом и микроволновом воздействии, при этом выходы целевых соединений сопоставимы.

### Схема 8. Синтез октафенилзамещенных тетрапиразинопорфиразинов.



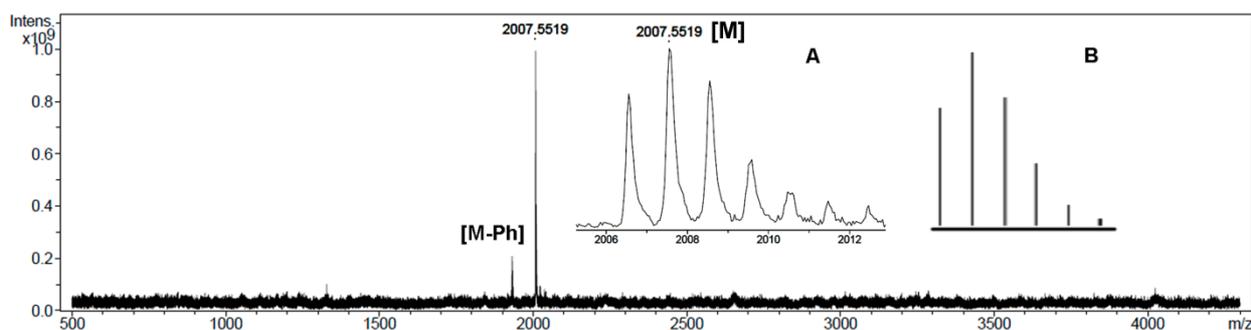
Ранее было показано, что темплатный синтез незамещенных и тетра-*трет*-бутилзамещенных пиразинопорфиразиновых комплексов лантанидов в расплаве исходного нитрила позволяет получать целевые соединения с выходами порядка **10-30%**. Разработанная нами методика легко поддается масштабированию и позволяет успешно получать целевые тетрапиразинопорфиразины с выходами вплоть до **75%**, в количествах вплоть до нескольких

грамм. Для активации процесса макроциклизации может быть использовано как термическое, так и микроволновое воздействие. Для комплекса лютеция реализован двухстадийный метод **В**. Синтез лиганда осуществлялся через стадию деметаллирования дилитиевого комплекса. Важно отметить, что для получения лиганда использовался новый деметаллирующий агент - полифосфорная кислота.

С целью расширения границ применения разработанного метода (метод **В**) получены 4-метоксифенил- и 4-*трет*-бутилфенилзамещенные тетрапиразинопорфиразинаты лютеция. Показано, что на всех стадиях выходы были сопоставимы или немного превышали выходы для соответствующих фенилзамещенных соединений (схема 8). Для 4-метоксифенилзамещенного порфиразината дилития **20b** деметаллирование может быть реализовано в среде концентрированной соляной кислоты.

### Идентификация целевых соединений

Строение целевых соединений подтверждено методами масс-спектрометрии, ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии. В масс-спектрах MALDI-TOF/TOF монофталоцианиновых и монопорфиразиновых комплексов наблюдалась фрагментация, сопряжённая с отщеплением аксиального лиганда. Масс-спектры регистрировались в присутствии матрицы -  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричной кислоты (СНСА) или 2,5-дигидроксибензойной кислоты (ДНВ). В случае гетеролептических комплексов в масс-спектрах наблюдается пик молекулярного иона и малоинтенсивный пик, соответствующий отщеплению фенил или фенокси группы в процессе лазерной ионизации (рис.3).



**Рис.3.** Масс-спектр комплекса лютеция **14e** (матрица - транс-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден] малононитрил (DCTB)). На вставках - экспериментальные (A) и теоретически рассчитанные (B) изотопные распределения пика молекулярного иона.

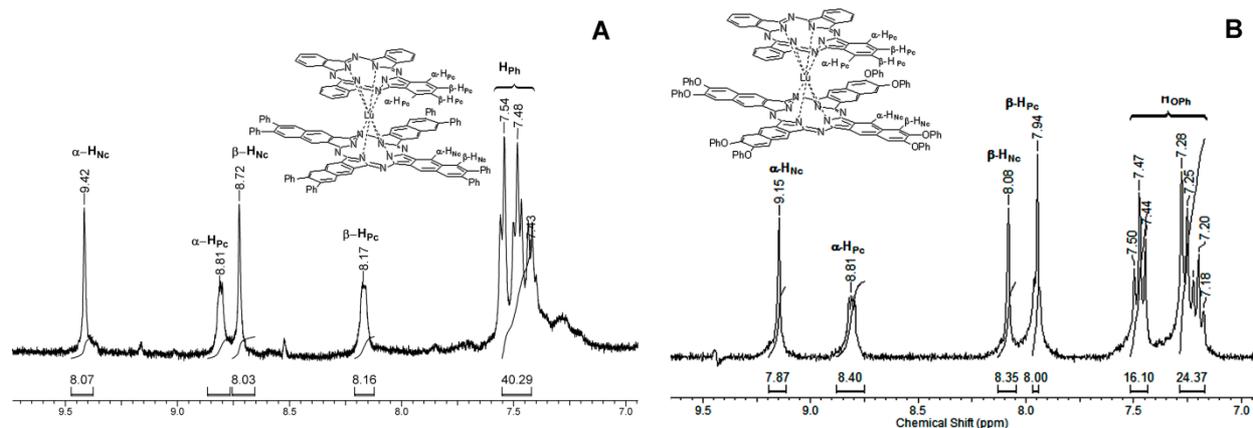
Для того чтобы подтвердить наличие аксиального ацетат-иона в порфиразиновых комплексах зарегистрированы ИК-спектры.

В ИК-спектрах комплексов **22a-22f**, скелетные колебания пиррольного кольца и пиразиновых фрагментов наблюдаются в диапазоне 1375 - 1635  $\text{см}^{-1}$ . Валентные колебания СН-фенильных групп наблюдаются при 3054-3066  $\text{см}^{-1}$ , а аксиального ацетат иона – при 2850-2981  $\text{см}^{-1}$ . Полосы при 1282-1446  $\text{см}^{-1}$  и 1512-1635  $\text{см}^{-1}$  могут быть отнесены к симметричным и асимметричным валентным колебаниям  $\text{COO}^-$  соответственно. Эти же значения представлены в литературе для ацетатов лантанидов

Известно, что гетеролептические комплексы лантанидов содержат неспаренный  $\pi$ -электрон, делокализованный между двумя макрокольцами. Присутствие  $\pi$ -радикала в целевых комплексах подтверждено данными ЭПР спектроскопии на примере комплекса **14e**. g-Фактор исследованного комплекса равен 2.0025, что соответствует литературным значениям для органических радикалов и бисфталоцианинатов лантанидов(III).

Для регистрации спектров  $^1\text{H}$  ЯМР необходимо было перевести целевые комплексы из радикальной формы  $[\text{Nc}^*\text{-Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^*$  в восстановленную (анионную) форму  $[\text{Nc}^{2-}\text{-Ln}^{3+}\text{Pc}^{2-}]^-$ . С этой целью произведен подбор восстанавливающих агентов. Наилучших результатов удалось достичь при использовании следующих систем восстановитель+растворитель:  $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O} + [\text{D}_6]\text{DMCO}$  и  $\text{Na}(\text{металл}) + [\text{D}_8]\text{TГФ}$ . Полноту протекания реакции восстановления контролировали с помощью электронной спектроскопии поглощения (ЭСП).

На рис. **4A** в качестве примера представлен  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса **14e**. Протоны незамещенной фталоцианиновой палубы  $\text{H}_{\text{Pc}}$  представляют собой уширенные мультиплеты, а сигналы протонов нафталоцианинового макрокольца  $\text{H}_{\text{Nc}}$  – синглеты. При этом сигналы протонов нафталоцианинового фрагмента смещены в слабое поле из-за дезэкранирующего эффекта большей, относительно фталоцианина,  $\pi$ -системы.



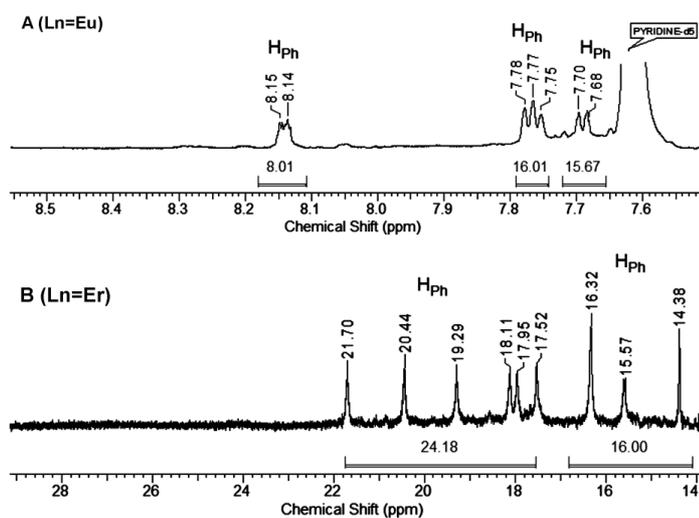
**Рис. 4.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса **14e** в  $[\text{D}_6]\text{DMCO}$  с добавлением 1 об. %  $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (A).  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплекса **14h** в  $[\text{D}_8]\text{TГФ}$  с добавлением 1 об. %  $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (B).

В сравнении с протонами  $H_{Nc}$  и  $H_{Pc}$  феноксизамещенных соединений соответствующие протоны фенилзамещенных комплексов смещены в слабое поле. Это обусловлено уменьшением экранирования  $H_{Nc}$  и  $H_{Pc}$  протонов феноксизамещенных комплексов за счёт наличия свободного вращения фенокси групп вдоль связи С-О. Однако положение протонов ароматических заместителей как в фенил-, так и в феноксизамещенных комплексах практически совпадает.

В случае комплексов с парамагнитными центральными ионами (Er, Yb), в отличие от диамагнитного лютеция, сигналы ароматических протонов гетеролептического комплекса смещаются в слабое поле вплоть до 36 м.д ( $\alpha$ - $H_{Nc}$ ) для комплекса эрбия.

Для измерений ЯМР спектров пиразинопорфиразиновых комплексов в качестве растворителя выбран  $[D_5]Pz$  из-за его способности координироваться по центральному иону, что приводит к подавлению агрегации целевых комплексов и улучшению их растворимости. В случае диамагнитных комплексов иттрия **22a** и лютеция **22f** химические сдвиги сигналов фенильных протонов практически совпадают с химическими сдвигами соответствующих протонов исходного 5,6-дифенилпиразин-2,3-дикарбонитрила.

Особого внимания заслуживают данные ЯМР соединений **22b-e** с парамагнитными центральными ионами. Лантанид-индуцированные сдвиги сигналов ароматических протонов широко изучены для монофталоцианинатов РЗЭ с парамагнитными центральными ионами. Однако спектры ЯМР комплексов порфиразинов с парамагнитными РЗЭ ранее не исследовались. Показано, что влияние парамагнитной природы ионов европия и эрбия проявляется в сдвиге в слабое поле сигналов протонов фенильных групп для соединений **22b** и **22e** по сравнению с аналогами с диамагнитными РЗЭ (**22a** и **22f**). Наибольшее значение химического сдвига (21.70 м.д.) обнаружено для комплекса эрбия **22e** (рис. 5B).



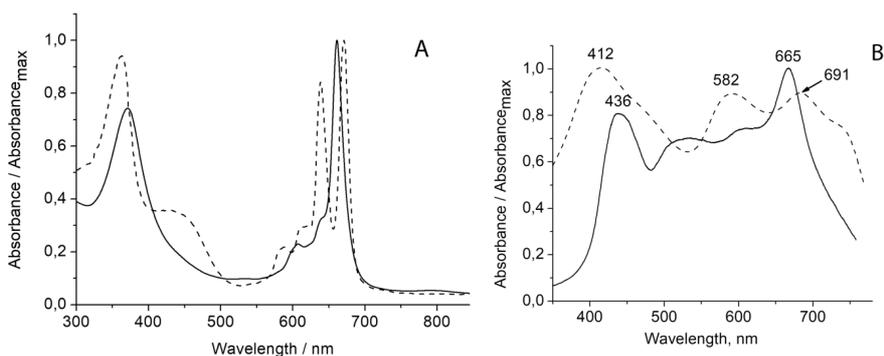
**Рис.5.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектры комплексов **22b** (A) и **22e** (B), зарегистрированные в  $[\text{D}_5]\text{P}_\text{u}$ .

Наибольший сдвиг сигналов ароматических протонов фенильных групп в сильное поле вплоть до -26.88 м.д. наблюдается для комплекса диспрозия **22d**.

Спектроскопия поглощения в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах

Благодаря характеристичности спектров абсорбции порфиразинов и их аналогов метод ЭСП использовался нами для контроля протекания реакций и идентификации целевых соединений. Спектры поглощения целевых монопорфиразиновых комплексов характеризуются наличием двух интенсивных максимумов поглощения: *Q* полосы - в видимой области (663-665 нм) и *B* полосы (полосы Core) – в УФ области (348-358 нм). Эти полосы отвечают переходам электронов с ВЗМО на НСМО и с ВЗМО-1 на НСМО соответственно. Для лиганда за счёт понижения симметрии наблюдаются две *Q* полосы при 639 и 672 нм и чётко выраженная полоса переноса заряда с электроноизбыточного порфиразинового ядра на электронодефицитные пиразиновые фрагменты (~450 нм). При формировании тонких плёнок наблюдается сильный агрегационный эффект, который может быть подавлен за счет включения целевого комплекса в полимерную матрицу.

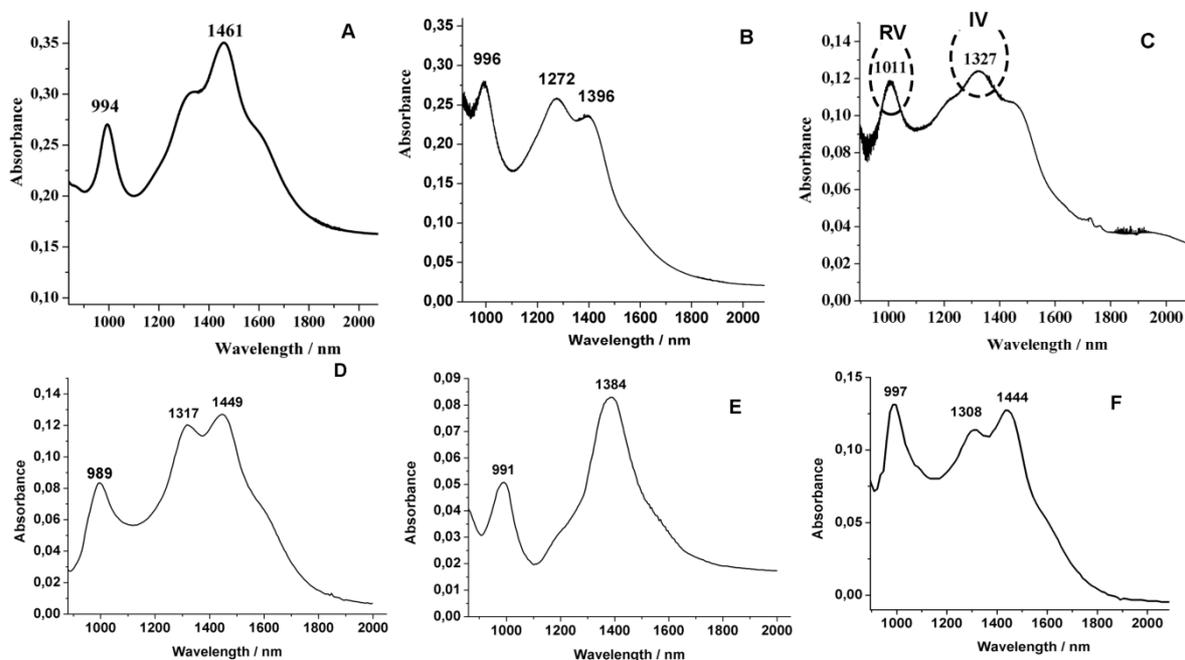
Для гетеролептических комплексов наблюдаются дополнительные полосы поглощения, связанные с наличием неспаренного электрона. Для гетеролептических комплексов появляются дополнительные полосы поглощения, связанные с наличием неспаренного электрона. В области 400-500 нм наблюдается  $\pi$ -радикальная полоса, отвечающая наличию в молекуле  $\pi$ -радикала.



**Рис.6.** ЭСП порфиразинового лиганда **21** (пунктирная линия) и комплекса **22e** (сплошная линия) в хлороформе (A), ЭСП тонкой плёнки комплекса **22e** на стекле (пунктирная линия) и в матрице из полиметилакрилата (сплошная линия).

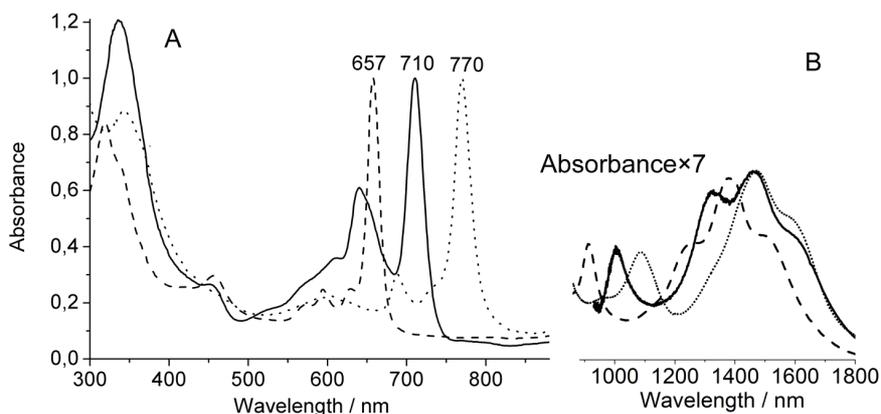
В ближней ИК области наблюдаются полосы поглощения при 990-1020 нм (*red valence (RV)*) и 1300-1500 нм (*intervalence (IV)*), отвечающие электронным переходам с участием ОЗМО (рис. 7).

Дестабилизация ОЗМО за счёт увеличения вторичных орбитальных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий приводит к гипсохромному сдвигу *IV* полосы. Положение *RV* полосы коррелирует с разницей энергий ОЗМО и НСМО, поэтому увеличение вторичных орбитальных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий приводит к батохромному сдвигу *RV* полосы. По сравнению с феноксизамещенным аналогом  $\text{NcLu}^{\text{PhO}} \text{Pc}^{\text{PhO}}$  (**14j**), гипсохромный сдвиг на 117 нм обнаружен для фенилзамещенного комплекса  $\text{NcLu}^{\text{Ph}} \text{Pc}^{\text{Ph}}$  (**14g**) (рис. 7). Одновременно *RV* полоса поглощения данного комплекса смещена батохромно относительно остальных соединений. Таким образом, наиболее сильные внутримолекулярные взаимодействия характерны для комплекса (**14g**).



**Рис.7.** Спектры поглощения гетеролептических комплексов **14e** (A), **14f** (B), **14g** (C), **14h** (D), **14i** (E), **14j** (F) в ближней ИК области зарегистрированные в  $\text{CCl}_4$ .

При сравнении спектров поглощения гомолептических бисфтало- и биснафталоцианината с гетеролептическим комплексом (рис. 8) обнаружено, что *Q* и *RV* полосы нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов находится между *Q* и *RV* полосами соответствующих гомолептических комплексов.

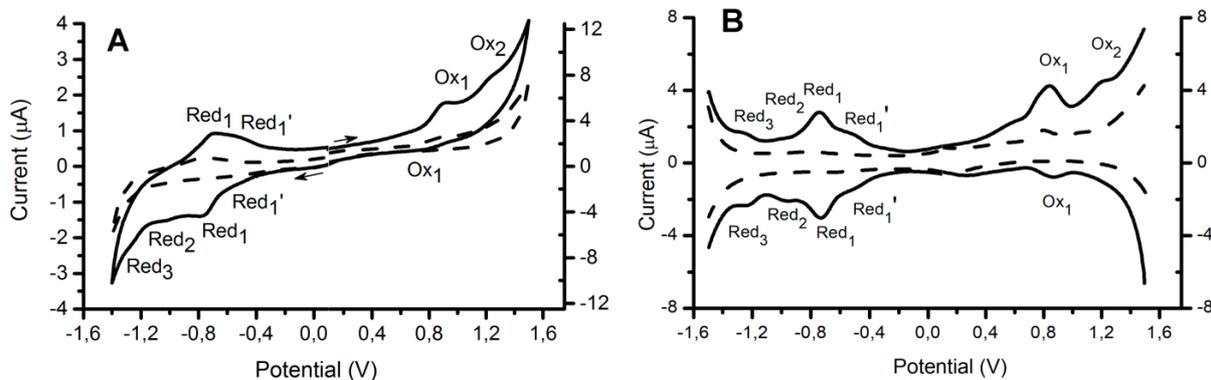


**Рис.8.** Спектры поглощения комплексов **14b** (сплошная линия), **15c** (точечная линия) и **16c** (пунктирная линия) в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах (вставка).

Это свидетельствует о делокализации неспаренного электрона между фталоцианиновой и нафталоцианиновой палубами гетеролептического комплекса.

#### Изучение электрохимических свойств целевых соединений

Электрохимические свойства изучали на примере эрбиевого комплекса **22e** методами циклической и квадратноволновой вольтамперометрии. Известно, что центральный лантанид-ион не участвует в процессах окисления-восстановления (за исключением  $\text{Ce}^{3+}$ ), поэтому на вольтамперограммах наблюдаются исключительно редокс-переходы тетрапиразинопорфирина макрокольца.



**Рис.9.** ЦВА (A) и КВВА (B) при комнатной температуре для 1.2 мМ раствора **22e** в пиридине, содержащем 0.1М ТВАВF<sub>4</sub>. Пунктирные линии – вольтамперограммы фона.

Для комплекса **22e** наблюдаются три редокс-перехода в катодной области и два редокс-перехода в анодной области. При этом обратимым является только переход Red<sub>1</sub>. Наблюдается также дополнительный пик Red<sub>1</sub>' , отвечающий образованию одноэлектронно восстановленной формы комплекса **22e**, адсорбированной на поверхности электрода.

По сравнению с фенилзамещенным фталоцианинатов лютеция **10e** первые потенциалы окисления и восстановления фенилзамещенного тетрапиразинопорфирина **22e** смещены в

анодную область. Это обусловлено влиянием электронодефицитных пиразиновых фрагментов и свидетельствует о большей стабильности по отношению к окислению у пиразинопорфиразинов относительно соответствующих фталоцианинов.

Изучение электрофизических свойств целевых соединений

Проведено изучение электрофизических свойств тонких плёнок на основе гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лютеция. Показано, что целевые гетеролептические комплексы относятся к полупроводникам, обладающим малой энергией активации  $\Delta E_a$  (табл. 4).

**Таблица 4.** Значения удельной электропроводности и энергий активации для нафталоцианинато-фталоцианинатов лютеция.

Соединение	$\sigma$ (С/см)	$\Delta E_a$ (эВ)	Q-полоса (нм) в пленке	$E_g$ для Q-полосы, (эВ)
<sup>Ph</sup> <sub>NcLu</sub> <sup>Ph</sup> Pc ( <b>14g</b> )	$1.2 \times 10^{-8}$	0.45	721	1.58
<sup>Ph</sup> <sub>NcLu</sub> Pc ( <b>14e</b> )	$4.8 \times 10^{-9}$	0.45	721	1.60
<sup>PhO</sup> <sub>NcLu</sub> <sup>PhO</sup> Pc ( <b>14j</b> )	$3.9 \times 10^{-9}$	0.73	715	1.62
<sup>Ph</sup> <sub>NcLu</sub> <sup>Cl</sup> Pc ( <b>14f</b> )	$3.1 \times 10^{-9}$	0.60	713	1.63
<sup>PhO</sup> <sub>NcLu</sub> Pc ( <b>14h</b> )	$1.1 \times 10^{-9}$	0.71	715	1.59
<sup>PhO</sup> <sub>NcLu</sub> <sup>Cl</sup> Pc ( <b>14i</b> )	$8.3 \times 10^{-9}$	0.47	709	1.51

Для сравнения, в случае незамещенного дифталоцианина лютеция, описанного в литературе  $\Delta E_a$  составляет 0.52 эВ. Дополнительно проведён расчёт энергий активации из ЭСП по методу Таутса.

Как и было предсказано на основании спектров поглощения в ближней ИК области, наибольшее значение проводимости проявляет фенилзамещенный нафталоцианинато-фталоцианинато лютеция **14g**. Это, вероятно, обусловлено увеличением внутри- и межмолекулярного взаимодействия, что приводит к уменьшению ширины зоны проводимости, размер которой коррелирует с энергией перехода  $R_V$ . Увеличение межмолекулярных взаимодействий по сравнению с остальными комплексами подтверждено данными оптической спектроскопии.

На основе измерений вольтамперных характеристик, а также температурных зависимостей ИК спектров в интервале температур 170-300К для тонкой плёнки комплекса эрбия **22e** определён энергетический спектр. Для того чтобы получить тонкую плёнку,

содержащую мономерные молекулы тетрапиразинопорфиразина, целевое соединение было заключено в матрицу из полиметилакрилата.

Получены следующие значения для энергетического спектра плёнки комплекса **22e**: -4 эВ для уровня НСМО; -4.3 эВ для уровня Ферми; -4.4, -5.9, -7.5 для дополнительных уровней энергии. Точность определения составила  $\pm 0.1$  эВ. Данная информация является важной для дизайна эффективных рабочих слоёв фотовольтаических элементов на базе новых пиразинопорфиразинов, выступающих в качестве полупроводников *n*-типа.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан эффективный (выходы вплоть до 82%) подход к синтезу новых гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов, заключающийся во взаимодействии двух готовых синтетических блоков: нафталоцианиновых лигандов и фталоцианинатов лантанидов, содержащие разные по своей природе функциональные группы: фенил-, фенокси- и хлор.
2. Впервые для синтеза порфиразиновых комплексов предложено использование гидрохинона как среды протекания реакции и восстановителя, активирующего сборку макрокольца. Показано, что данный метод может быть реализован как с помощью термической, так и с помощью микроволновой активации. Получены новые тетрапиразинопорфиразиновые комплексы РЗЭ с выходами 57-60%.
3. Впервые для получения пиразинопорфиразиновых лигандов использовался доступный деметаллирующий агент - полифосфорная кислота. Арилзамещенные тетрапиразинопорфиразиновые лиганды получены с высокими выходами (82-89%).
4. Показано, что полученные гетеролептические комплексы относятся к полупроводникам, обладающим малой энергией активации  $\Delta E_a$  (0.45 эВ). Наибольшее значение удельной проводимости ( $1.2 \times 10^{-8}$  См/см) получено для  $^{Ph}NcLu^{Ph}Pc$ , что может быть объяснено усилением внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Наличие внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий Т-типа (*edge-to-face*) между фенильными группами противоположных фталоцианиновых палуб продемонстрировано на примере арилзамещенного бисфталоцианината лютеция.
5. Путём изоляции в полимерной матрице получена плёнка мономерного тетрапиразинопорфиразинового комплекса эрбия, определены её проводимость (в диапазоне температур уровня НСМО, -4.3 эВ для уровня Ферми, -4.4, -5.9, -7.5 для дополнительных

уровней энергии.170-300К) и энергетический спектр, характеризующийся следующими параметрами: -4 эВ для

**Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ:**

1. T.V. Dubinina, **A.D. Kosov**, E.F. Petrusevich, S.S. Maklakov, N.E. Borisova, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Heteroleptic naphthalo-phthalocyaninates of lutetium: synthesis and spectral and conductivity properties. // *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 7973–7981. Impact factor = 4.052
2. **A. D. Kosov**, T. V. Dubinina, M. Yu. Seliverstov, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov. Synthesis and Spectral Properties of New Octamethyl Substituted Tetrapyrazinoporphyrazines. // *Макрогетероциклы/Macroheterocycles*, **2016**, 9, 2, 201-205. Impact factor = 1.086
3. T.V. Dubinina, P.I. Tychinsky, N.E. Borisova, S.S. Maklakov, M.V. Sedova, **A.D. Kosov**, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. Zinc complexes of 3-(ethylthio)phenyl-substituted phthalocyanines and naphthalocyanine: Synthesis and investigation of physicochemical properties. // *Dyes and Pigments*, **2017**, 144, 41-47. Impact factor = 4.018
4. **A.D. Kosov**, T.V. Dubinina, N.E. Borisova, A.V. Ivanov, K.A. Drozdov, S.A. Trashin, K. De Wael, M.S. Kotova and L.G. Tomilova. Novel phenyl-substituted pyrazinoporphyrazine complexes of rare-earth elements: optimized synthetic protocols and physicochemical properties. // *New Journal of Chemistry*, **2019**, 43, 3153-3161. Impact factor = 3.069
5. T.V. Dubinina, **A.D. Kosov**, E.F. Petrusevich, N.E. Borisova, A.L. Trigub, G.V. Mamin, I.F. Gilmutdinov, A.A. Masitov, S.V. Tokarev, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova. Sandwich double-decker Er(III) and Yb(III) complexes containing naphthalocyanine moiety: synthesis and investigation of the effect of a paramagnetic metal center. // *Dalton Transactions*, **2019**, 48, 13413–13422. Impact factor = 4.052

**Другие публикации по теме диссертации:**

1. Петрусевич Е.Ф., **Косов А.Д.** Новые фенокси-замещенные гетеролептические комплексы лютеция: синтез и спектральные свойства. // *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014» [Электронный ресурс]* — М.: МАКС Пресс, 2014. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
2. **Косов А.Д.**, Маклаков С.С., Петрусевич Е.Ф., Дубинина Т.В. Синтез и исследование физико-химических свойств замещенных фтало-нафталоцианинатов лютеция. // *Третья всероссийская научная конференция (с международным участием): “Успехи синтеза и комплексообразования”*, 2014, Москва, с. 196.
3. **Косов А.Д.** Фенил-замещенные нафтало-фталоцианинаты Lu и Er: синтез и исследование свойств. *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» [Электронный ресурс]* — М.: МАКС Пресс, 2015. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).
4. Осипова М.М., Дубинина Т.В., Петрусевич Е.Ф., **Косов А.Д.**, Маклаков С.С., Маклаков С.А., Набоко А.С., Седова М.В. Новые комплексы фталоцианинов для электрофизических приложений. // *Шестнадцатая ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН*. 2015, Москва, с. 36-37.
5. **Косов А.Д.** Синтез новых метилзамещенных пиразинопорфиразинов. *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» [Электронный ресурс]* — М.: МАКС Пресс, 2016. — 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

6. Т.В. Дубинина, **А.Д. Косов**, Е.Ф. Петрусевич, С.С. Маклаков. Новые нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов: синтез, оптические и полупроводниковые свойства. // I Всероссийская молодёжная школа-конференция: “Успехи синтеза и комплексообразования”, 2016, Москва, с. 36.
7. **A.D. Kosov**, M.Yu. Seliverstov, T.V. Dubinina. Methylsubstituted tetrapyrazinoporphyrazines: synthesis and spectral properties. // X Международная конференция молодых учёных по химии «Менделеев-2017», Санкт-Петербург, с. 75.
8. Dubinina T.V., **Kosov A.D.**, Dyumaeva D.V., Petrusevich E.F., Tomilova L.G. Planar and sandwich-type porphyrazines with annelated heterocyclic rings: synthesis and physicochemical properties. The Fourth International Scientific Conference: «Advances in Synthesis and Complexing». Moscow, 2017, p.31.
9. **Косов А.Д.**, Дубинина Т.В., Томилова Л.Г. Замещенные пиразинопорфиразины: новые подходы к синтезу и исследованию оптических свойств. // XI международная школа-конференция молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2017, с. 45.
10. Дубинина Т.В., Петрусевич Е.Ф., **Косов А.Д.**, Осипова М.М., Маклаков С.С., Томилова Л.Г. Синтез и исследование электрофизических свойств новых арил и арилоксизамещенных фталоцианинов и их аналогов. // XI международная школа-конференция молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2017, с. 38.
11. **Косов А.Д.** Новые замещенные пиразинопорфиразины: синтез и оптические свойства. VIII Научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». Москва, 2017, с. 541.
12. **Косов А.Д.** Новый подход к синтезу пиразинопорфиразиновых комплексов РЗЭ. IX Научная конференция молодых учёных "Инновации в химии: достижения и перспективы". Москва, 2018, с. 609.
13. **Косов А.Д.**, Дубинина Т.В., Кузьмина Е.А., Котова М.С., Дроздов К.А. Получение и исследование оптических свойств новых пиразинопорфиразиновых комплексов редкоземельных элементов. // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", 2018, Москва, с. 477-480.
14. **Косов А.Д.** Новый подход к синтезу пиразинопорфиразиновых комплексов РЗЭ. IX Научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». Москва, 2018, с. 609.
15. T.V. Dubinina, **A.D. Kosov**, E.F. Petrusevich, P.I. Tychinsky, S.S. Maklakov, L.G. Tomilova. Sandwich-type lanthanide (III) complexes containing aryl- or aryloxy-substituted naphthalocyanine moiety: synthesis, spectral and electrophysical properties. // *Tenth International Conference On Porphyrins & Phthalocyanines (ICPP-10)*. 2018, Munich, Germany, p. 309.
16. **A.D. Kosov**, T.V. Dubinina, K.A. Drozdov and L.G. Tomilova. Novel synthetic approach to pyrazinoporphyrazine complexes of rare-earth elements. // *Tenth International Conference On Porphyrins & Phthalocyanines (ICPP-10)*. 2018, Munich, Germany, p. 492.
17. **Косов А.Д.** Синтез 4-метоксифенил-тетрапиразинопорфиразиновых комплексов лантанидов. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2019" секция "Химия". Москва, 2019, с. 580.
18. **Kosov A.D.**, Dubinina T.V., Drozdov K.A., Tomilova L.G. Aryl-substituted tetrapyrazinoporphyrazine complexes of rare-earth elements: synthesis and physicochemical properties. // XIII International Conference “Synthesis and Application of Porphyrins and Their Analogues“, 24-27 June 2019, “Silver Plyos” Kostroma region, с. 69.
19. Т.В. Дубинина, **А.Д.Косов**, М.М.Осипова, С.С. Маклаков, Е.Ф.Петрусевич, В.Е.Пушкарев, Л.Г.Томилова. // Сборник статей «Институту физиологически активных веществ Российской академии наук 40 лет. ИФАВ РАН: основные направления и результаты работ», **2018**, С.202-205. DOI: 10.18097/IPAC-RAS-2018.