

На правах рукописи



Коростей Юлия Сергеевна

**Направленный синтез новых многопалубных фталоцианиновых
комплексов, поиск областей их применения**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка 2020

Работа выполнена в лаборатории фталоцианинов и их аналогов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН).

Научный руководитель

Томилова Лариса Годвиговна

доктор химических наук, профессор, гл. науч. сотр. лаборатории фталоцианинов и их аналогов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физиологически активных веществ Российской академии наук

Официальные оппоненты

Брагина Наталья Александровна

доктор химических наук, профессор, доцент кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии имени Н.А. Преображенского Российского технологического университета (РТУ МИРЭА).

Пономарев Гелий Васильевич

доктор химических наук, профессор, гл. науч. сотр. лаборатории синтеза физиологически активных соединений Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» (ФГБНУ ИБХМ).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО ИГХТУ).

Защита диссертации состоится «20» октября 2020 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании Диссертационного совета Д. 002.102.01 при ИФАВ РАН по адресу 142432, Черноголовка, Московская область, Северный проезд, д. 1.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте ИФАВ РАН (www.ipas.ac.ru/dissovet) и в библиотеке института.

Автореферат разослан «_» _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 002.102.01,

к.х.н.



С.В. Афанасьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интенсивное развитие современных технологий обуславливает потребность в создании наноразмерных молекулярных структур, которые могут обладать заданными спектральными, магнитными и нелинейно-оптическими свойствами. В последние годы большой интерес исследователей вызывает разработка подходов к синтезу многопалубных комплексов. Одним из таких подходов является синтез классических сэндвичевых структур, свойствами которых можно управлять введением заместителей в макроцикл, образованием гомо- и гетеролептических комплексов, а также изменением природы ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). Другим относительно новым подходом является синтез димеров *J*- или *H*-типов, характеризующихся необычным способом сборки (с помощью π - π -стэкинга) и обладающих ценными физико-химическими свойствами. Не менее важным является подход, приводящий к получению соединений *clamshell*-типа путем синтеза из лигандов пониженной симметрии с использованием гибкого спейсера. Все представленные типы соединений обладают характерными свойствами, что связано с особенностями их строения. Перспективной представляется задача объединить в одном соединении два структурных элемента с целью получения четырехпалубных комплексов, в которых две субъединицы сэндвичевого комплекса РЗЭ связаны гибким спейсером, и создать наноразмерные молекулярные структуры. Подобные комплексы могут применяться во многих областях науки и техники, в том числе в качестве молекулярных магнитов для средств хранения информации, ИК-меток, электрохромных составляющих в средствах отображения информации, защиты глаз от лазерного излучения, как потенциальные фотосенсибилизаторы (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) и т.д. Спектр применения подобных соединений постоянно расширяется. Фактически, не меняя природу заместителей в макрогетероциклах, можно добиться изменения их физико-химических свойств за счет разных подходов к сборке многопалубных комплексов, а при наличии иона металла – путем варьирования его природы.

Таким образом, разработка направленных и эффективных методов синтеза и изучение свойств новых многопалубных комплексов является важной и **актуальной** задачей.

Цель работы состоит в разработке и оптимизации синтетических подходов к получению многопалубных фталоцианиновых комплексов, исследовании физико-химических свойств и поиске областей их применения.

Научная новизна.

- На основе ОН-замещенного фталоцианинового лиганда *A₃B*-типа разработан новый метод синтеза устойчивого димера *J*-типа в мягких условиях (комнатная температура) практически с количественным выходом.

- С использованием димерного лиганда *J*-типа предложен способ получения комплекса алюминия, для которого установлено строение и показана высокая термическая устойчивость (вплоть до 350 °С). Методами микроскопии AFM и FE-SEM изучена морфология тонких пленок комплексов алюминия мономерного и димерного строения. Согласно данным AFM, высота гранул при переходе от мономера к димеру возрастает в ~1.5 раза, а их средний диаметр увеличивается вдвое.

- Впервые получена серия *трет*-бутилзамещенных четырехпалубных фталоцианинов с лантанидами(III) из лиганда *clamshell*-типа и монофталоцианиновых комплексов с высокими выходами (до 92 %), в которых два сэндвичевых фрагмента связаны гибкой спейсерной группой. Методами масс-спектрометрии MALDI-TOF/TOF и ЯМР спектроскопии подтверждено их строение. Методом ТГ-МС показано, что все полученные комплексы устойчивы вплоть до 350 °С.

- В электронных спектрах поглощения (ЭСП), помимо классического поглощения в УФ- и видимой областях, характерного для фталоцианинов, обнаружено достаточно интенсивное поглощение в ближней ИК-области, характер и положение которого определяются природой РЗЭ: полоса смещается от 1260 до 1620 нм при переходе от комплексов Lu к Eu соответственно.

- В спектре ЭПР комплекса лютеция зафиксирован сигнал с *g*-фактором 2.0046 ± 0.0001 , количественная оценка интенсивности которого подтверждает парамагнитную природу четырехпалубного комплекса. Таким образом, данные ЭПР и характер поглощения в ближней ИК-области указывают на бирадикальную природу четырехпалубных комплексов.

- Электрохимические исследования четырехпалубных комплексов РЗЭ в интервале потенциалов от -2.5 до 1.3 В, показано наличие у них ярко выраженных электрохромных свойств.

- Для установления строения полученных комплексов с помощью ЯМР спектроскопии впервые использована система растворитель–металлический натрий, которая приводит к существенному улучшению разрешения ЯМР спектров: в случае комплекса алюминия – к дезагрегации макромолекул, а в случае сэндвичевых комплексов – к превращению нейтральной парамагнитной формы в восстановленную диамагнитную.

- С применением широкого набора современных физико-химических методов установлены закономерности «структура – свойство» в ряду исследуемых соединений: обнаружено влияние величины ионного радиуса лантанида на спектральные, электрохимические и агрегационные свойства синтезированных комплексов РЗЭ.

Практическая значимость.

- Разработаны синтетические подходы к многопалубным комплексам, в том числе четырехпалубным комплексам с гибким спейсером с высокими выходами (до 92%). Доступность таких соединений позволит не только проводить их исследование, но и использовать в практических целях.

- Исследованы спектральные и электрохимические свойства четырехпалубных комплексов с лантанидами в интервале потенциалов от -2.5 до 1.3 В и показано наличие у них электрохромных свойств, позволяющих использовать их в качестве составляющих в средствах отображения информации.

- Обнаружено интенсивное поглощение четырехпалубных комплексов РЗЭ в ближней ИК-области (1200-1700 нм), которое позволяет предложить их в качестве ИК-меток, ИК-светофильтров и т.д.

- Разработана методика тестирования фотокаталитической активности мономерного и димерного комплексов алюминия путем амперометрического измерения в присутствии модельного донора электронов (гидрохинона). Исследовано влияние рабочих параметров (потенциал рабочего электрода, концентрация активных компонентов, толщина слоя раствора фталоцианина над электродом) на измеряемый сигнал, что позволит разработать на основе данных соединений сенсоры на антибиотики.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Синтез фталоцианинов А₃В-типа, а также получение на их основе димеров J-типа в мягких условиях.

- Синтез алюминиевых комплексов.

- Синтез новых четырехпалубных сэндвичевых комплексов РЗЭ.

- Физико-химические исследования новых соединений, в том числе включающие следующие методы: ЭСП в УФ, видимой и ближней ИК-областях, спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии MALDI-TOF/TOF. Исследования соединений в тонких пленках.

- Квантово-химические расчеты структуры синтезированных комплексов.

- Электрохимические исследования синтезированных соединений.

- Изучение фотокаталитической активности комплексов алюминия.

Личный вклад автора.

Автором осуществлена постановка целей и задач, разработан план исследований; осуществлен синтез и проведена идентификация целевых и

промежуточных соединений; проведен анализ и осуществлена обработка полученных экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в получении тонких плёнок целевых соединений и изучении их характеристик, интерпретации результатов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Публикации. Основное содержание работы изложено в виде 6 статей и 16 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Апробация работы.

Результаты работы представлены на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», МГУ имени М.В. Ломоносова (2017-2019 гг., Москва, Россия); VI, VII, VIII, IX конференциях молодых ученых ИФАВ РАН (2016-2019 гг., Черноголовка, Россия); XI Международной школе-конференции молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов «Иваново-2017» (2017 г., Иваново, Россия); Десятой международной конференции по порфиринам и фталоцианинам ICPP-10, (2018 г., Мюнхен, Германия); Пятой Всероссийской научной конференции с международным участием «Advances in synthesis and complexing» (2019 г., Москва, Россия); XI Международной конференции по химии для молодых ученых «Mendeleev 2019» (2019 г., Петергоф, Россия); XIII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (2019 г., «Серебряный Плес» Костромская область); XXI Менделеевском съезде (2019 г., Санкт-Петербург, Россия).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РНФ проект № 17-13-01197 (2017-2019 гг.) и Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ ЭРА проект № 18-53-76006 (2018-2021 гг.).

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 130 страницах печатного текста, содержит 22 схемы, 48 рисунков, 2 таблицы. Список цитируемой литературы включает 152 ссылки.

Автор выражает благодарность д.х.н. Александру Юрьевичу Толбину (ИФАВ РАН) за помощь в выполнении и интерпретации результатов квантово-химических расчетов, а также межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (www.jssc.ru) за предоставленные вычислительные ресурсы, к.т.н. Марине Владимировне Седовой и к.ф.-м.н. Сергею Сергеевичу Маклакову (ИТПЭ РАН) за помощь в исследовании тонких пленок образцов методом FESEM, Александру Владимировичу Дзубану (Химический факультет МГУ) за помощь в проведении термогравиметрических анализов, к.х.н. Дмитрию Владимировичу Коневу (ИПХФ РАН) за помощь в электрохимических исследованиях, к.х.н. Александру Владимировичу Черняку (ИПХФ РАН) и к.х.н. Наталие Евгеньевне Борисовой (Химический факультет МГУ) за помощь в регистрации ЯМР спектров, д.х.н. Андрею Харлампьевичу Воробьеву (Химический факультет МГУ) за помощь в проведении ЭПР измерений, к.ф.-

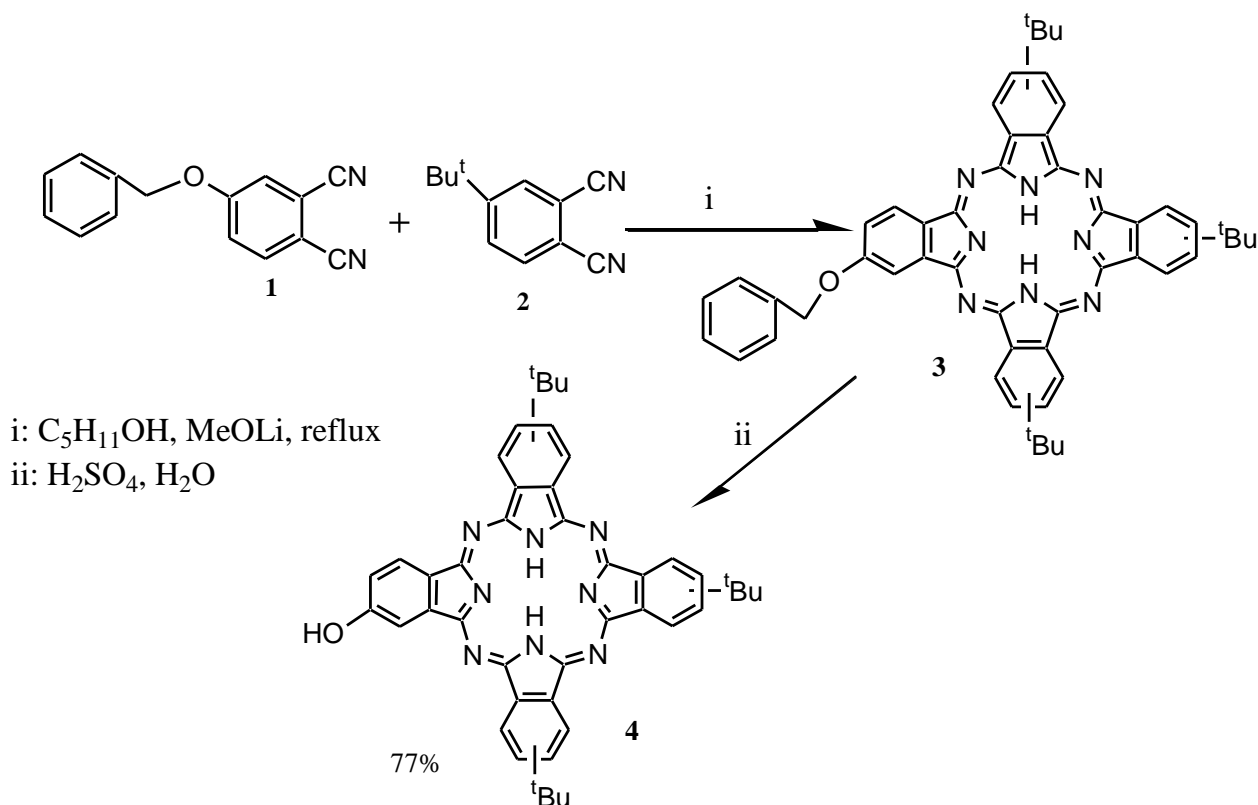
м.н. Артему Дмитриевичу Таланцеву (ИПХФ РАН), д.х.н. Наталье Алексеевне Саниной (ИПХФ РАН) за помощь в проведении SQUID магнитометрических измерений. Особую благодарность автор выражает своему руководителю д.х.н. Ларисе Годвиговне Томиловой и д.х.н. Виктору Евгеньевичу Пушкареву (ИФАВ РАН) за поддержку на протяжении выполнения всей работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез фталоцианинов А₃В типа

В качестве основных предшественников фталоцианинов несимметричного строения были использованы 4-бензилоксифталодинитрил **1** и *трет*-бутилфталодинитрил **2**. Данный выбор обусловлен тем, что фталоцианины с подобными заместителями хорошо растворимы в органических растворителях, что позволяет проводить их хроматографическую очистку для выделения в индивидуальном состоянии. Лиганд **4** был получен обработкой соединения **3** концентрированной серной кислотой:

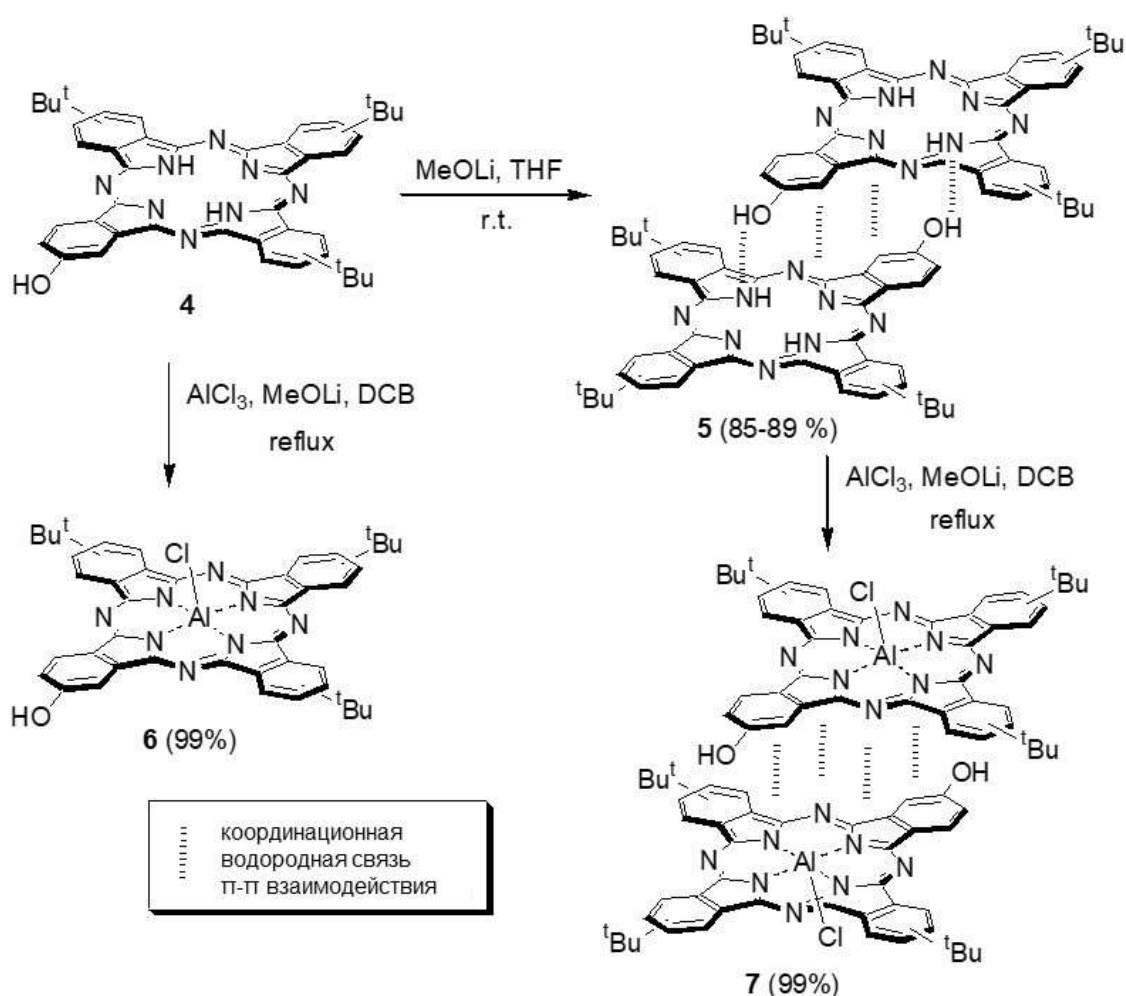
Схема 1. Получение фталоцианина А₃В-типа.



2. Синтез димера J-типа и металлокомплексов

Синтез целевых соединений показан на схеме 2. Трансформация мономерного лиганда **4**, полученного по ранее разработанной методике (схема 1), в димерную форму **5** была впервые проведена по недавно разработанному нами одностадийному способу, с высоким выходом и в мягких условиях (при комнатной температуре). Следует отметить, что ранее соединение **5** получали в две стадии с общим выходом ~ 53%, при этом процесс включал кипячение в изоамиловом спирте и дальнейшую обработку промежуточного магниевого комплекса сильной кислотой. Металлирование лигандов **4** и **5** хлоридом алюминия в присутствии метилата лития в качестве основания приводило к образованию комплексов **6** и **7** соответственно.

Схема 2. Синтез фталоцианинового димера J-типа и комплексов **6** и **7**.



3. Идентификация целевых соединений

При исследовании строения полученных металлокомплексов **6** и **7** методом спектроскопии ЯМР нами впервые применена система $\text{CD}_3\text{ONa}-\text{CD}_3\text{OD}$, так как оказалось, что эти соединения обладают умеренной растворимостью и склонны к агрегации в таких классических растворителях для ЯМР, как CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$. Экспериментальные образцы были приготовлены путем суспендирования порошков **6**

и **7** в CD₃OD с последующим добавлением металлического натрия, который наряду с образованием метилата натрия также способствует формированию фенолят-анионов на основе ОН-замещенных фталоцианинов АЗВ-типа, тем самым существенно увеличивая их растворимость и способствуя преодолению межмолекулярной агрегации. При этом следует отметить, что процесса диссоциации димера **7** в найденных условиях не наблюдается, что позволяет считать данный подход универсальным инструментом для исследований как мономерных, так и димерных ОН-замещенных металлокомплексов фталоцианинов.

Формирование фенолят-анионов на основе комплексов **6** и **7** приводит к существенному экранированию протонов фталоцианинового макроцикла при О⁻-замещенном фрагменте, что особенно четко видно в ¹H ЯМР спектре мономерного комплекса **6** (Рис. 1). Однозначное отнесение сигналов в ¹H спектрах **6** и **7** проведено с привлечением двумерных методик. Так, в спектре ¹H–¹H COSY соединения **6** наблюдаются четкие корреляции протонов α-H^{Ar} и β-H^{Ar}, а также их аналогов при О⁻-фрагменте – α¹-H^{Ar} и β¹-H^{Ar}, сигналы которых смещены в сильное поле (Рис. 1).

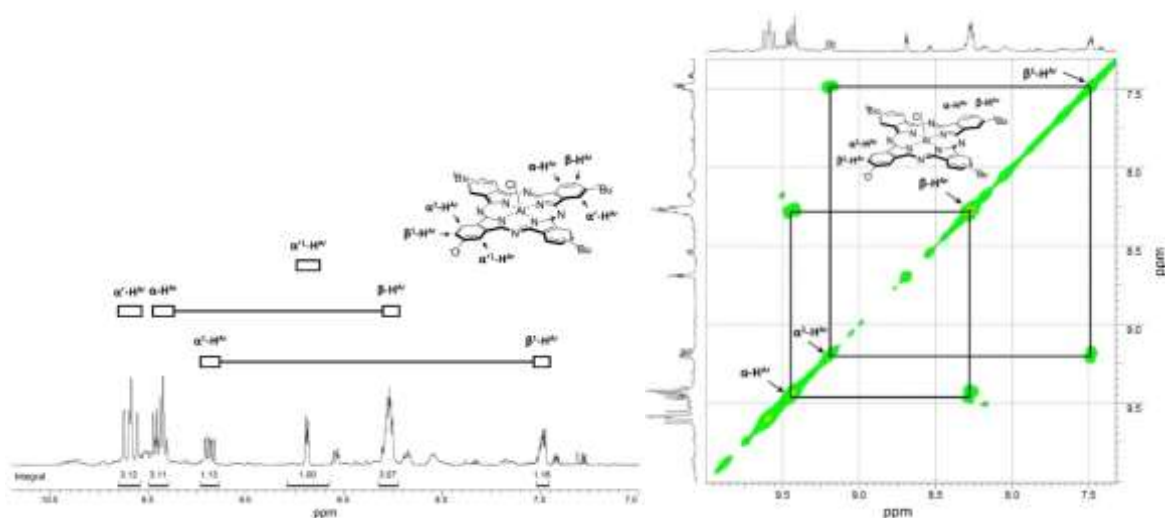


Рис. 1. ¹H и ¹H–¹H COSY спектры комплекса **6** в системе CD₃ONa–CD₃OD (область ароматических протонов). Области отнесения для каждого типа протонов обозначены прямоугольниками; для протонов, коррелирующих в ¹H–¹H COSY, прямоугольники соединены линиями.

Протоны β-H^{Ar}, в отличие от β¹-H^{Ar}, коррелируют с протонами *трет*-бутильных групп (H^{tBu}) согласно данным методики ¹H–¹H NOESY, аналогичные кросс-пики также наблюдаются для протонов α'-H^{Ar} (Рис. 2). Отнесение сигнала α¹-H^{Ar} осуществлено по методике ¹H–¹H TOCSY, в условиях которой данные протоны имеют корреляции с протонами α¹-H^{Ar} и β¹-H^{Ar} (Рис. 2).

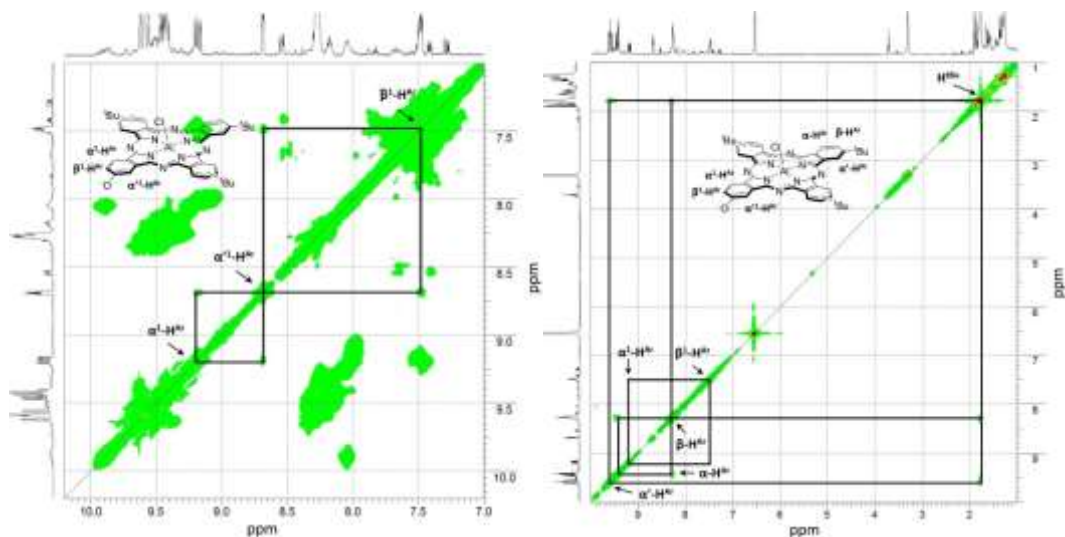


Рис. 2. ^1H – ^1H TOCSY и ^1H – ^1H NOESY спектры комплекса **6** в системе CD_3ONa – CD_3OD (область ароматических протонов).

Аналогичные закономерности наблюдаются также в ^1H ЯМР спектрах димера **7** (Рис. 3,4). Вместе с тем наличие выраженных π – π стэкингových взаимодействий между составляющими димер макроциклами, которые, как и мономер **6**, являются смесью позиционных изомеров, приводит к существенному усложнению вида ^1H ЯМР спектров **7** с наложением сигналов различных групп протонов. Поэтому данные двумерных спектров позволяют выделить лишь области, в пределах которых находятся определяемые сигналы (Рис. 3,4). Отличительной особенностью комплекса **7**, наблюдаемой в его ^1H – ^1H NOESY спектре (Рис. 4), является появление кросс-пиков α – H^{Ar} – H^{tBu} и β – H^{Ar} – H^{tBu} . Несмотря на более низкую интенсивность данных пиков в сравнении с ожидаемыми сигналами $\alpha(\alpha')$ – H^{Ar} – H^{tBu} и β – H^{Ar} – H^{tBu} , их наличие является прямым свидетельством выраженного пространственного взаимодействия между фталоцианиновыми субъединицами в димерном комплексе.

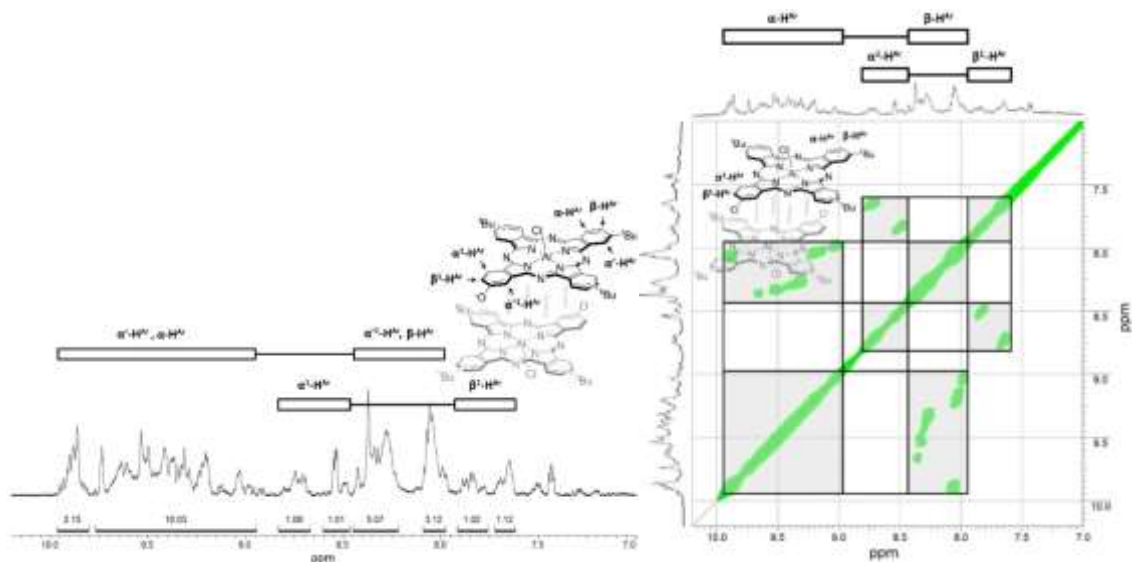


Рис. 3. ^1H и ^1H – ^1H COSY спектры комплекса **7** в системе CD_3ONa – CD_3OD (область ароматических протонов). Обозначения см. на Рис. 1.

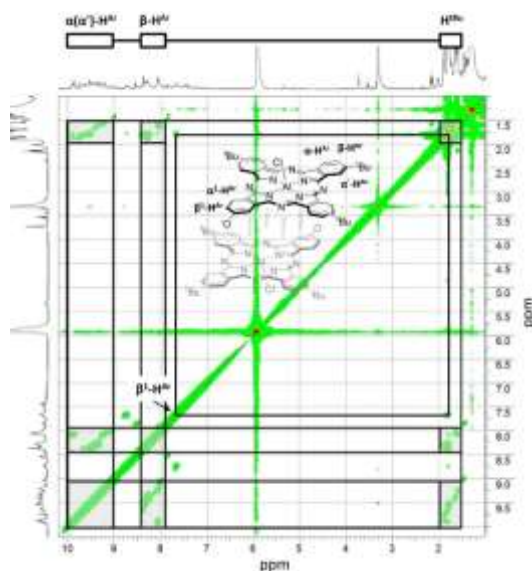


Рис. 4. ^1H – ^1H NOESY спектр комплекса **7** в системе CD_3ONa – CD_3OD (область ароматических протонов).

Масс-спектры MALDI-TOF/TOF комплексов **6** и **7** (Рис. 5 и 6) показывают фрагментацию молекулярных ионов. В случае мономерного соединения **6** спектр (Рис. 5) содержит один основной пик иона $[M-\text{Cl}]^+$, дополненный двумя второстепенными сигналами, которые, очевидно, принадлежат вторичным ионам: $[M-\text{Cl}+\text{CCA}]^+$, образованными взаимодействием $[M-\text{Cl}]^+$ с матрицей, и $[2M-2\text{Cl}]^+$, обусловленными димеризацией основного иона. Пик иона $[M-\text{H}-2\text{Cl}+\text{CCA}]^+$, полученного при взаимодействии первичного иона с фрагментом матрицы, оказался основным сигналом в спектре димерного комплекса **7** (Рис. 6). Полученные изотопные картины основных пиков в спектрах **6** и **7** находятся в хорошем соответствии с рассчитанными.

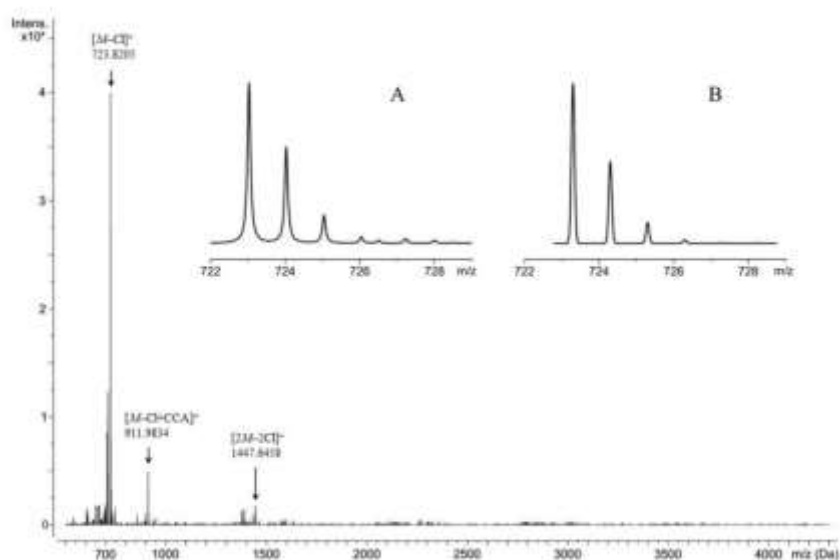


Рис. 5. Масс-спектр MALDI-TOF/TOF комплекса **6** (матрица – НССА) и изотопное расщепление для иона $[M-Cl]^+$: наблюдаемый пик (вставка А), теоретически рассчитанный пик (вставка В).

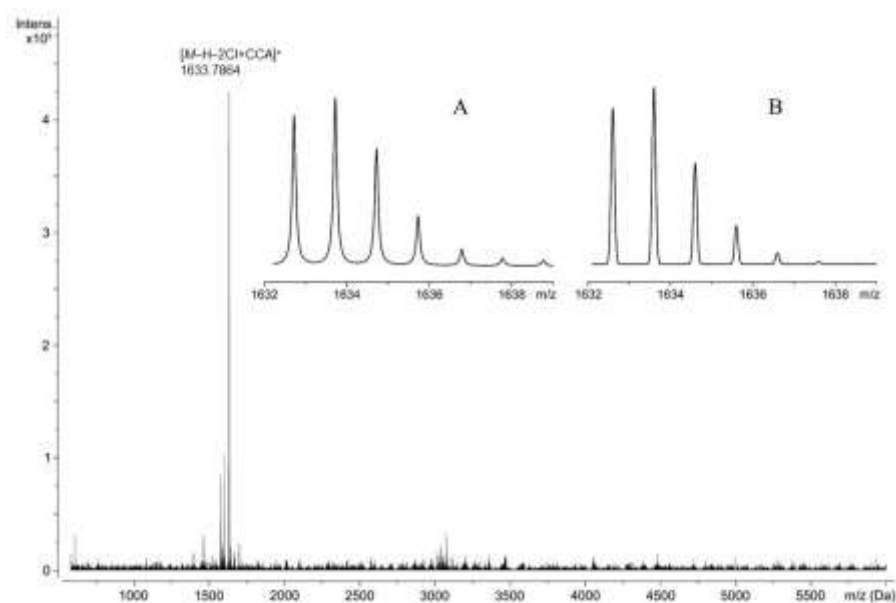


Рис. 6. Масс-спектр MALDI-TOF/TOF комплекса **7** (матрица – НССА) и изотопное расщепление для иона $[M-H-2Cl+CCA]^+$: наблюдаемый пик (вставка А), теоретически рассчитанный пик (вставка В).

В электронных спектрах поглощения соединений **4-7** наблюдаются характерные полосы (Рис. 7). В случае мономерного лиганда **4** это полосы Q_x и Q_y , при 662 и 697 нм, соответственно. Спектр димерного лиганда **5** наряду с Q полосой характеризуется наличием J -полосы при 715 нм. Вследствие повышения молекулярной симметрии изменяется характер спектров для комплексов **6** и **7**. Так, в ЭСП комплекса **6** присутствует одна Q полоса (686 нм), при этом J -полоса комплекса **7** наблюдается при 707 нм как батохромное плечо основной полосы Q .

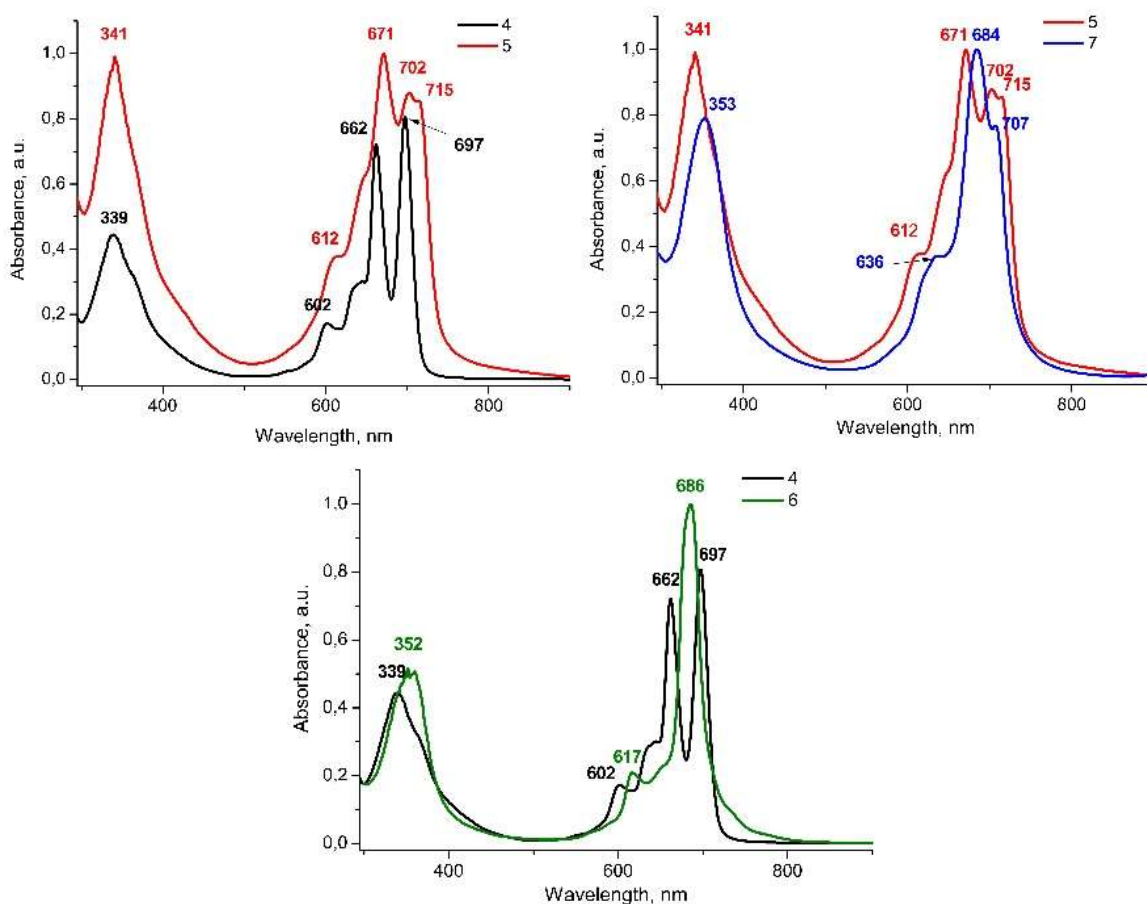


Рис. 7. ЭСП соединений 4–7 в ТГФ ($C = 8.8 \times 10^{-6} - 1.6 \times 10^{-5} M$).

4. Квантово-химический расчет структуры димерного комплекса с алюминием

Для модели, основанной на впервые полученном димерном комплексе алюминия 7, проведены теоретические исследования с целью поиска его вероятной молекулярной геометрии. Для этого были рассмотрены два процесса – скольжение и разворот макроциклов. Финальный 3D-вид поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и структура, отвечающая глобальному минимуму, представлены на Рис. 8.

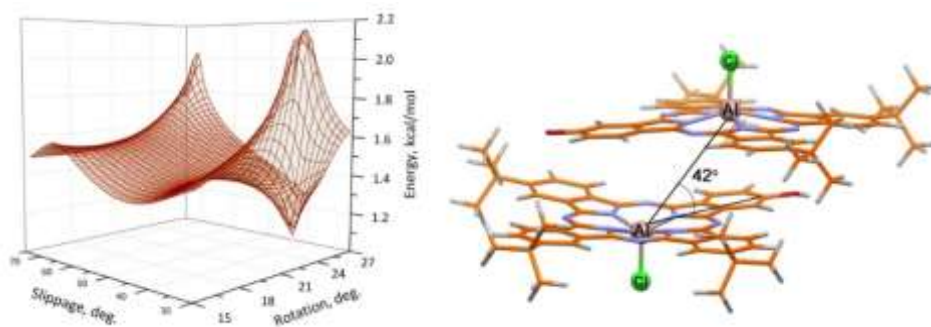


Рис. 8. 3D Потенциальная энергия поверхности и структура, соответствующие глобальному минимуму для комплекса 7.

Полученная в ходе анализа димерная структура характеризуется высоким значением угла скольжения макроциклов (45°), при этом помимо π - π взаимодействий

каких-либо дополнительных внутримолекулярных контактов, в виде координационных или водородных связей не обнаружено. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными структурными данными, полученными методом ^1H ЯМР. Таким образом, структурные параметры DFT оптимизированного димерного комплекса **7** (Рис. 9) соответствуют данным спектра NOESY (Рис. 4), в которых протоны $\beta^1\text{-H}^{\text{Ar}}$ и H^{Bu} показывают корреляцию и поэтому должны быть расположены на расстоянии меньшем, чем 5 Å, а значение этого расстояния в оптимизированной DFT структуре **7** примерно равно 4.3 Å.

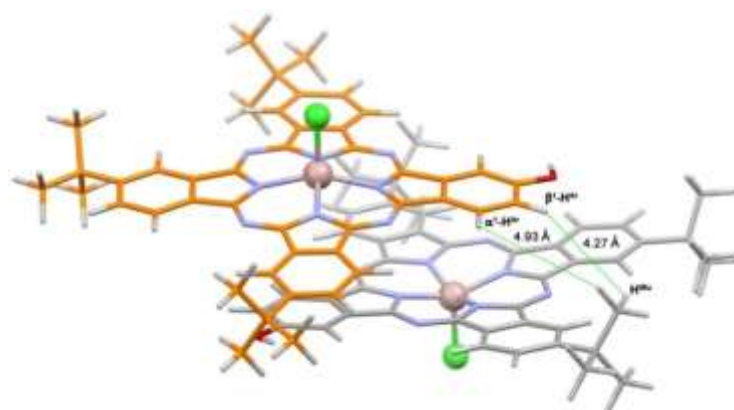


Рис. 9. DFT оптимизированная структура одной из изомерных форм **7** с обозначениями выбранных протонов и расстояний.

5. Исследование в тонких пленках

Методом атомной силовой микроскопии (AFM) исследованы тонкие пленки на основе соединений **6** и **7**. Пленки получены осаждением на покровное стекло из растворов в ТГФ с концентрацией 10^{-5} М. Обнаружено, что полученные пленки обладают зернистой структурой (Рис. 10). В случае соединения **6** высота оказалась 8 нм, а средний диаметр гранул составил 50 нм (Рис. 10 А,В). У соединения **7** высота гранул составила 8 нм, а средний диаметр - 100 нм (Рис. 10 С,Д).

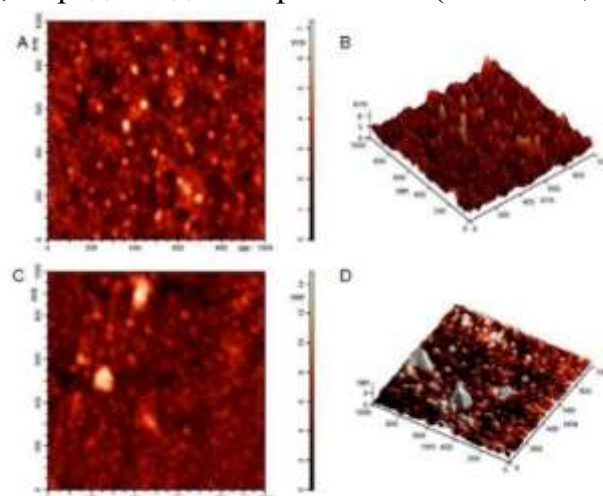


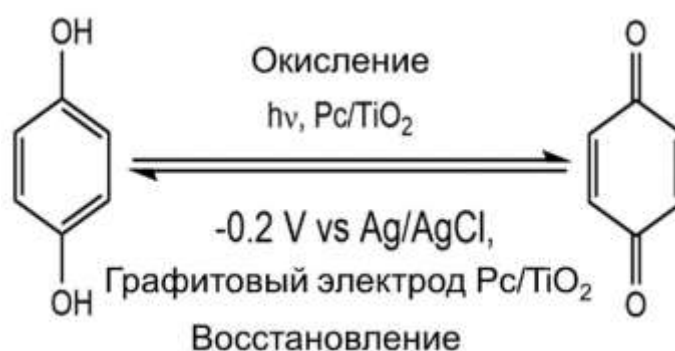
Рис.10. Топографические контрастные изображения AFM для комплексов **6** (А и В), **7** (С и D). А, С – тонкие пленки; В, D - 3D изображения.

Таким образом, согласно данным AFM, в тонких пленках агрегаты, образованные димером **7**, в среднем имеют в два раза больший размер, чем те, которые образуются мономером **6**.

6. Фотокаталитические реакции на основе фталоцианинов алюминия¹

Разработан электрохимический метод для испытания фотокаталитической активности фотосенсибилизаторов на основе фотокаталитического окисления электроактивного фенольного соединения (гидрохинон, HQ) с последующим амперометрическим восстановлением окисленного продукта (бензохинон, BQ) на электроде (Схема 3). Последующее восстановление на поверхности электрода, которое вызывает фототок, связано с квантовым выходом синглетного кислорода (¹O₂). Стоит заметить, что подобный метод является быстрым (<3 минуты) и не требует накопления продукта реакции, перемешивания раствора или сложного измерительного оборудования, что позволяет избежать основных недостатков традиционных экспериментальных методов (окисленация; обесцвечивание органического красителя или использование ловушек для синглетного кислорода).

Схема 3



Комплексы алюминия **6** и **7** обладают ярко выраженной фотокаталитической активностью, которую изучали на печатных электродах и в растворах на обычных электродах под действием лазеров.

В случае использования печатного электрода для его модификации использовали суспензию из диоксида титана и фталоцианина. На модифицированный таким образом электрод наносили раствор гидрохинона и облучали лазером (Рис. 11).

¹Работа выполнена совместно с AXES Research Group, Department of Chemistry, University of Antwerp, Antwerp, Belgium

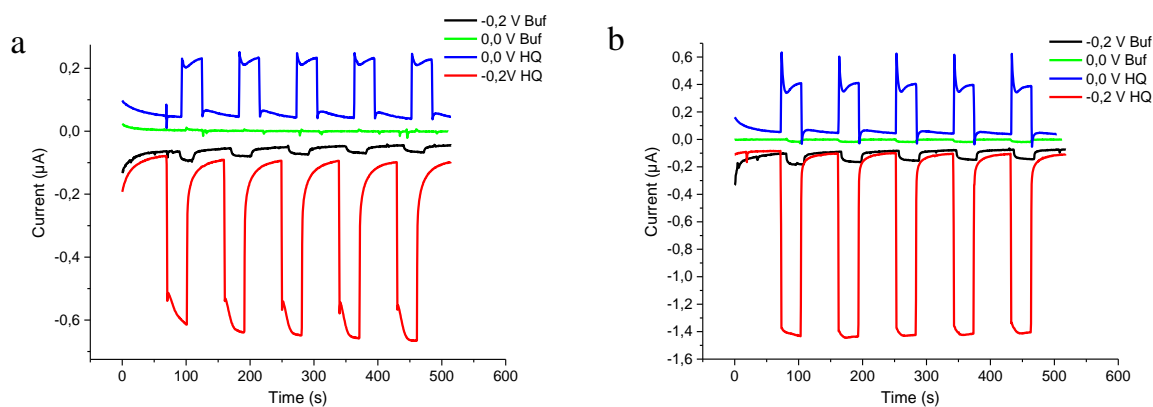


Рис. 11. Амперометрическое поведение комплексов **6** и **7** в присутствии и отсутствии HQ на модифицированных электродах (TiO_2 +фталоцианин). а – $\text{OH}_t\text{BuPcAlCl}$ **6**, б – димер **7**, Buf - буферный раствор, HQ - гидрохинон. (Концентрация гидрохинона = 10^{-3}M ; содержание фталоцианина на TiO_2 3 мас.%). Применяемый потенциал -0.2 В и 0.0 В, красный лазер, $\lambda=659$ нм, 30 мВт.

На Рис. 11 показано амперометрическое поведение комплексов **6** и **7**. В отсутствие гидрохинона (вместо него наносили буферный раствор) практически нет активности, что видно по черным и зеленым линиям. Тем не менее в присутствии гидрохинона уже при 0.0 В начинается его обратимое окисление до бензохинона – см. синие линии. Красные линии означают активность фталоцианина в присутствии гидрохинона при -0.2 В. Из полученных данных видно, что комплекс **7** активнее, чем **6**, в ~2 раза как при потенциале в -0.2 В так и при 0.0 В.

Другой путь проведения эксперимента — электрохимические измерения в стандартной трехэлектродной ячейке (Рис. 12). Рабочий раствор электролита был приготовлен путем смешивания 3675 мкл CH_3OH , 500 мкл LiCl (0,1 М), 25 мкл CH_3COOH (5 мМ), 250 мкл CH_3COONa (5 мМ), 500 мкл фотосенсибилизаторов (50 мкМ) и 50 мкл HQ (1 мМ), что в итоге составляет 5 мл. Первоначально компоненты растворяли в CH_3OH . Для холостых измерений, т.е. в отсутствие HQ или фотосенсибилизатора, общий объем 5 мл поддерживали путем добавления CH_3OH . Луч светодиодного лазера направляли на рабочий электрод для измерения фототоков.

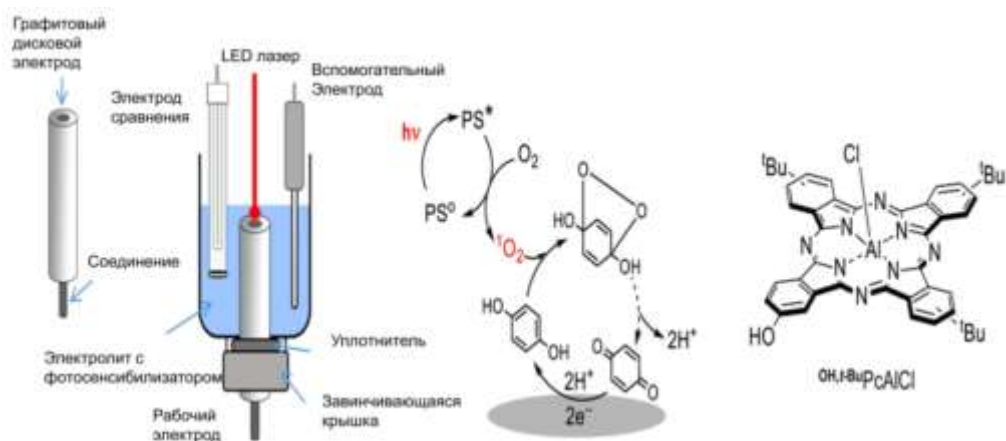


Рис. 12. Схематическое изображение фотоэлектрохимического элемента и окислительно-восстановительного цикла гидрохинона (HQ) в сочетании с его фотосенсибилизированным окислением. Концентрация комплекса 5.0×10^{-6} М.

На Рис. 13 показано типичное амперометрическое измерение. После стабилизации фонового тока в течение 1-2 минут свет включается, что приводит к фототоку 130 нА, когда в растворе присутствуют фотосенсибилизатор (например, OH,tBuPcAlCl **6**) и HQ (красная кривая). При наличии только HQ фототок не регистрируется, а при наличии только фотосенсибилизатора (PS), наблюдается минимальный фототок (Рис. 13b). Это можно объяснить электрохимическим восстановлением $^1\text{O}_2$, образующимся в непосредственной близости от поверхности электрода (из-за короткого времени жизни в 7 мкс в CH_3OH ожидаемое расстояние диффузии не должно превышать 200 нм), или образованием соответствующих вторичных частиц (супероксид анион или пероксид водорода). Примечательно, что включение и выключение диодного лазера позволяет немедленно измерять фототок, вычитаемый из фона. Фототок стабилен во времени, что свидетельствует о том, что система достигает своего стационарного состояния практически мгновенно, поскольку метод не требует накопления продукта реакции. Это выгодно отличает предложенный метод от спектроскопических методов с использованием оптических или парамагнитных ловушек.

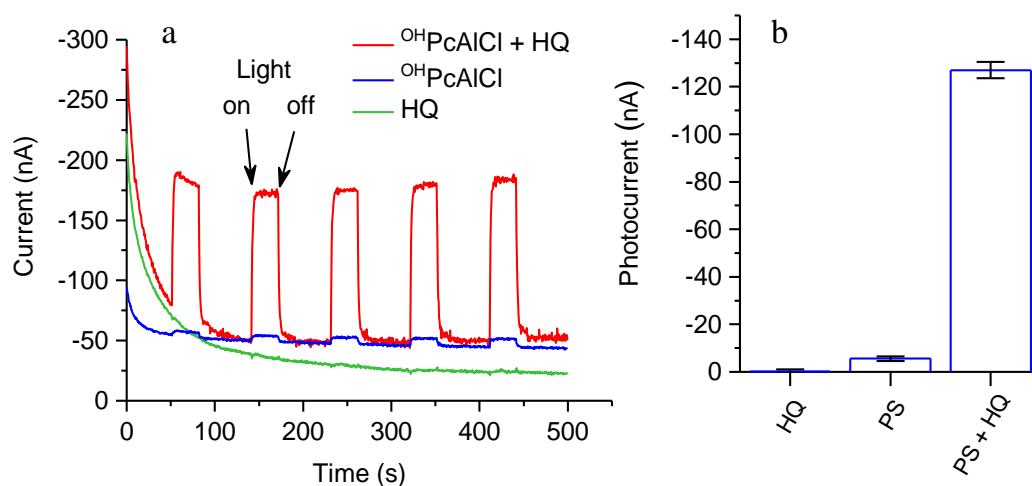


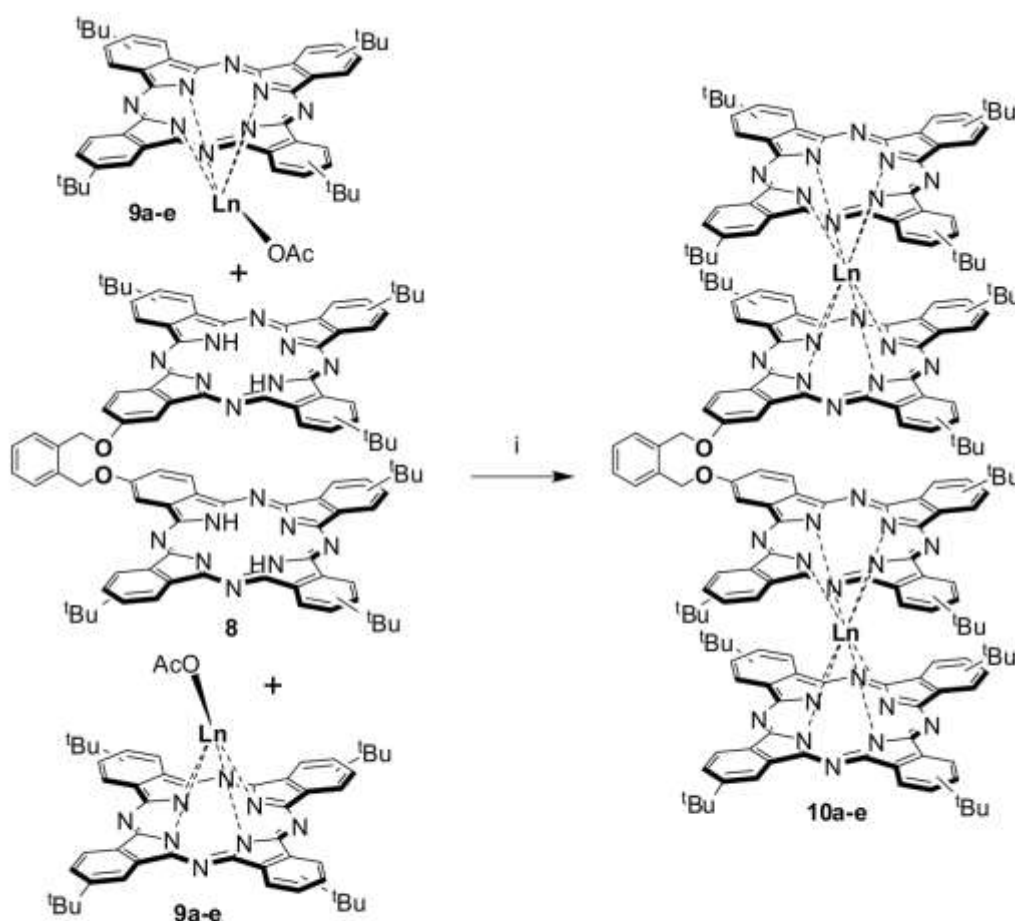
Рис. 13. а - Амперометрическое поведение ${}^{\text{OH,tBu}}\text{PcAlCl}$ в присутствии и в отсутствие HQ, а также HQ в отсутствие PS. Применяемый потенциал -0.1 В; красный лазер 659 нм; 30 мВт. б - Средние фототоки HQ, ${}^{\text{OH}}\text{PcAlCl}$ и ${}^{\text{OH}}\text{PcAlCl} + \text{HQ}$ (с поправкой на фон).

Таким образом, фталоцианиновый комплекс алюминия в присутствии гидрохинона обладает ярко выраженной фотокаталитической активностью.

7. Синтез четырехпалубных комплексов лантанидов (III)

Впервые получена серия *трет*-бутилзамещенных четырехпалубных фталоцианинов с лантанидами (III), в которых два сэндвичевых комплекса связаны гибкой спейсерной группой, из лиганда *clamshell*-типа **8** и монофталоцианиновых комплексов **9a–e**, синтез вели в смеси трихлорбензола и цетилового спирта (TCB/ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$). Четырехпалубные комплексы **10a–e** выделены с хорошими выходами (вплоть до 92%):

Схема 4.



i: MeOLi, TCB/ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, 215-230 °C
 Ln= Eu (a), Gd (b), Tb (c), Er (d), Lu (e)

8. Идентификация целевых соединений

Из-за характера расположения *трет*-бутильных групп в исходном лиганде **8** и комплексах **9a-e** полученные из них четырехпалубные соединения **10** образуются в виде неразделимой смеси структурных изомеров, для которой невозможно получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Поэтому ЯМР-спектроскопия играет решающую роль в структурных исследованиях этих комплексов. Четырехпалубный комплекс лютеция (III) **10e** является устойчивым бирадикалом, что влияет на условия регистрации ^1H ЯМР спектра и его качество. Для подавления π -радикалов образец **10e** был преобразован в восстановленную диамагнитную форму с использованием системы $\text{THF-}d_8/\text{Na}$, ранее разработанную для ЯМР-исследований на основе двухпалубных фталоцианиновых комплексов. Это позволило получить удовлетворительные спектры (Рис. 14), однако сигналы были значительно уширены. С целью улучшения разрешения спектров было изучено влияние температуры на качество спектра на примере комплекса лютеция.

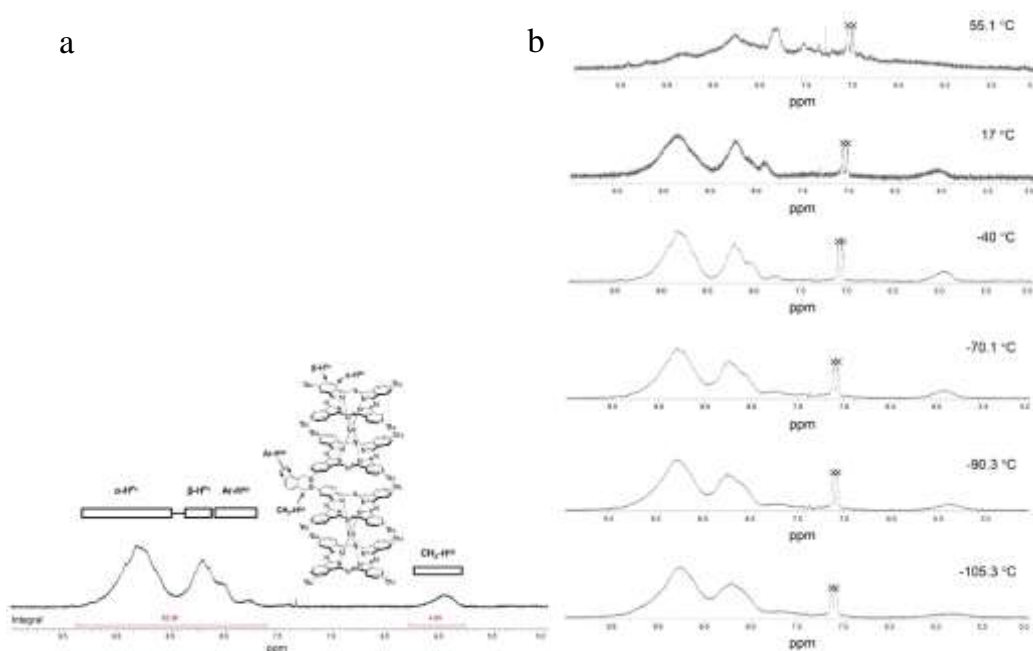


Рис. 14. ^1H ЯМР спектры для соединения **10e**, ароматическая область ($\text{THF-}d_8/\text{Na}$). а - спектр при $-40\text{ }^\circ\text{C}$, б – спектр при разных температурах.

Таким образом, в спектрах ^1H ЯМР соединения **10e**, зарегистрированных при переменных температурах (Рис. 14), наблюдаются сигналы всех групп характерных пиков: сигналы α -протонов фталоцианинового кольца ($\alpha\text{-H}^{\text{Pc}}$) в области 8.6-9.2 м.д., перекрывающиеся сигналы β -протонов фталоцианинового кольца ($\beta\text{-H}^{\text{Pc}}$) и ароматических протонов спейсерной группы (Ar-H^{Sp}) в области 7.7–8.4 м.д., сигналы алифатических бензильных протонов спейсера ($\text{CH}_2\text{-H}^{\text{Sp}}$) в области 6 м.д., а пики *трет*-бутильных групп (H^{Bu}) в области 2 м.д.

Для остальных четырехпалубных комплексов получить и интерпретировать ^1H ЯМР спектры оказалось намного сложнее, т.к. наблюдалось дополнительное влияние парамагнитных комплексообразующих ионов металлов. В случае комплекса европия(III) **10a** система $\text{THF-}d_8/\text{Na}$ (как и для **10d**) позволяла наблюдать ожидаемые сигналы ядра Pc в области 9-12 м.д., однако, при типичной концентрации образца $\sim 4 \times 10^{-3}$ М сигналы были сильно уширены. Разбавление образца до $\sim 10^{-3}$ М приводило к лучшему разрешению сигналов (Рис. 15), в то же время требовалось более длительное время накопления, что приводило к более низкому отношению сигнал/шум. Комплекс тербия (III) **10c** в условиях восстановительной системы ($\text{THF-}d_8/\text{Na}$) не показал ожидаемых сигналов ароматических протонов Pc . Вместе с тем, регистрация спектра нейтральной формы в CDCl_3 (Рис. 15), позволила выявить искомые сигналы α -протонов ($\alpha\text{-H}^{\text{Pc}}$) в области от -150 до -100 м.д., β -протонов ($\beta\text{-H}^{\text{Pc}}$) в области от -75 до -55 м.д., протонов бензильных CH_2 -групп спейсера ($\text{CH}_2\text{-H}^{\text{SP}}$), перекрывающихся с протонами *tert*-бутильной группы (H^{tBu}) в области от -45 до -25 м.д., и, наконец, ароматических протонов спейсерной группы (Ar-H^{SP}) в области от ~ -25 до ~ -15 м.д. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными для сэндвичевого комплекса тербия(III), который также приведен для сравнения на Рис. 15. Предполагается, что возможность получения спектров этих парамагнитных соединений в нейтральных формах связана с наличием значительных внутримолекулярных f-p-взаимодействий. Следует отметить, что попытки получить ^1H ЯМР спектры комплексов гадолиния(III) **10b** и эрбия(III) **10d** были неудачными как для восстановленной, так и для нейтральной форм из-за сильной парамагнитной природы ионов металлов.

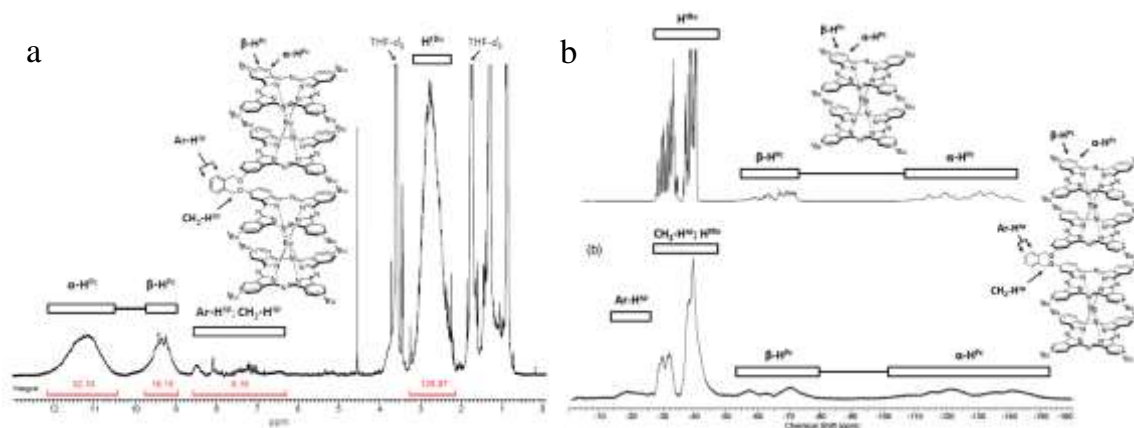


Рис. 15. ^1H ЯМР спектры. а–**10a** (ароматическая область) в $\text{THF-}d_8/\text{Na}$, б–**10c** (ароматическая область) в CDCl_3 .

Масс-спектры высокого разрешения MALDI-TOF/TOF четырехпалубных комплексов **10a–e** (Рис. 16) содержат интенсивные пики молекулярных ионов, причем полученные картины изотопного расщепления пиков молекулярных ионов находятся в хорошем соответствии с рассчитанными. Важно отметить, что только в случае соединения **10a** наблюдается фрагментация пика молекулярного иона $[M]^+$ (Рис. 16) по

связи $\text{CH}_2\text{-ORs}$, что характерно для лиганда **8**. Так как ион Eu(III) имеет наибольший ионный радиус среди лантанидов, представленных в данной работе, π - π -взаимодействия между лигандами в **10a** являются самыми слабыми среди аналогов **10a–e**. Исходя из этого, можно предположить, что положительный заряд $[M]^+$ в комплексе **10a** делокализован несколько менее эффективно, чем в **10b–e**, что приводит к более значительному переносу заряда в спейсерную группу и запускает последующий процесс фрагментации.

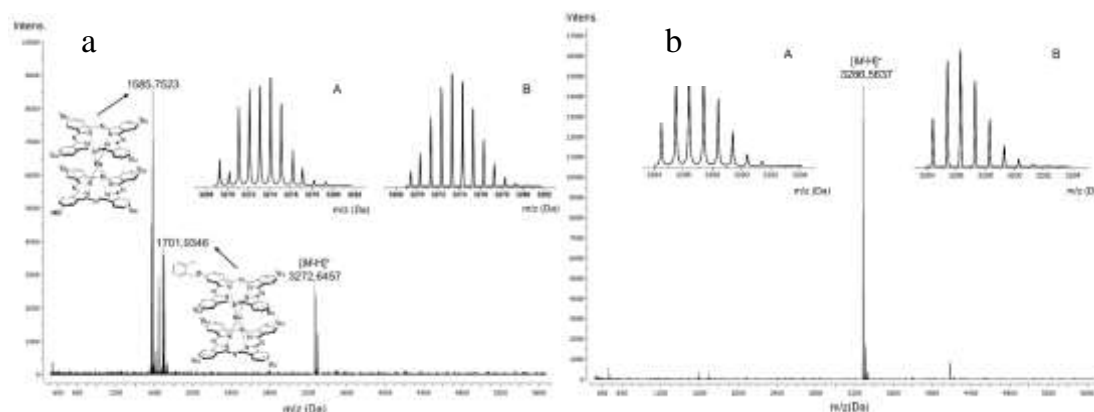


Рис. 16. Масс-спектры MALDI-TOF/TOF комплексов **10a,c** (а – **10a**, б – **10c**, матрица – НССА). Изотопное расщепление для пика молекулярного иона $[M-H]^+$: наблюдаемый пик (вставка А), теоретически рассчитанный пик (вставка В).

Благодаря характеристичности спектров поглощения фталоцианинов и их аналогов метод ЭСП был использован нами для контроля протекания реакций и идентификации целевых соединений. Данные ЭСП в видимой и ближней ИК области для нейтральных форм четырехпалубных комплексов **10a–e** подтверждают их π -радикальную природу и показывают хорошее соответствие с ЭСП классических сэндвичевых комплексов РЗЭ. Спектры комплексов записывали в растворах CCl_4 (см. таблица 1). На Рис. 17 показаны ЭСП соединений **10**, которые характеризуются расщепленными полосами В (полоса Core) (электронные переходы $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$) в области 323–350 нм, менее интенсивными π -радикальными полосами blue valance (BV) (переходы $\text{HOMO} \rightarrow \text{SOMO}$) при 461–467 нм и интенсивными Q-полосами (переходы $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$) при 664–676 нм с хорошо разрешенными колебательными спутниками. Более того, отчетливо наблюдается ожидаемый гипсохромный сдвиг полос поглощения при переходе от **10a** к **10e**, характерный для сэндвичевых соединений Рс, отражая усиление π - π -взаимодействий внутри двухпалубных субъединиц.

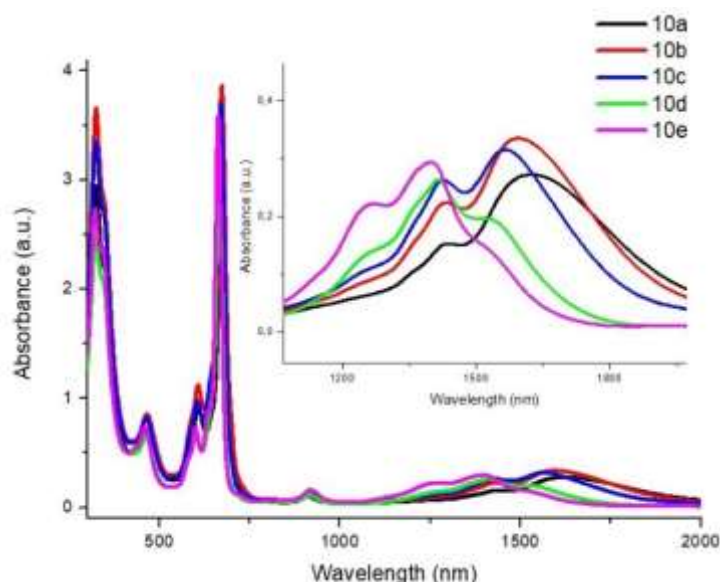


Рис. 17. ЭСП соединений **10a-e** в видимой и ближней ИК-области в CCl_4 .

Исследование ЭСП в ближней ИК области (табл. 1, Рис. 17) выявило наличие низкоинтенсивных полос red valence (RV) (переходы SOMO \rightarrow LUMO) при 911–918 нм и полос intervalence (IV) с максимумами в области 1260–1620 нм. Наблюдается bathochromic shift полосы RV в ряду от соединения **10a** до **10e**, в то время как полоса IV смещается гипсохромно.

Таблица 1. ЭСП четырехпалубных комплексов **10** в CCl_4 .

	Ln	λ_{max} , nm						
		B (Soret)		π radical (BV)	Q_{vib}	Q	RV	IV
10a	Eu	326	349	467	609	676	911	1432, 1618
10b	Gd	325	347	465	607	673	911	1430, 1596
10c	Tb	325	346	464	605	671	911	1424, 1564
10d	Er	322	344	462	602	666	914	1415, 1552
10e	Lu	323	343	461	599	664	918	1262, 1399, 1518

В спектре ЭПР соединения **10e** наблюдается сигнал с g-фактором 2.0046 ± 0.0001 , количественная оценка интенсивности которого подтверждает парамагнитную

природу четырехпалубного комплекса (Рис. 18). Таким образом, данные ЭПР и характер поглощения в ближней ИК-области указывают на структуру стабильного бирадикала для соединения **10e**.

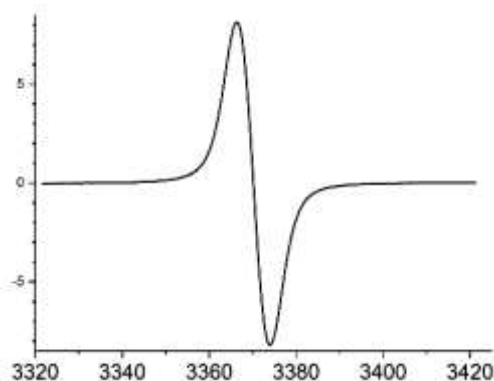


Рис. 18. Спектр ЭПР комплекса **10e** при концентрации 10^{-3} М в толуоле при комнатной температуре.

9. Изучение электрохимических свойств целевых соединений

Проведены электрохимические исследования четырехпалубных сэндвичевых комплексов лантанидов **10a–e**. Их окислительно-восстановительные свойства были исследованы в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) с помощью циклической вольтамперометрии (CV) (Рис. 19) и квадратно-волновой вольтамперометрии (SWV) (Рис. 20) в диапазоне потенциалов от -2.5 до 1.3 В.

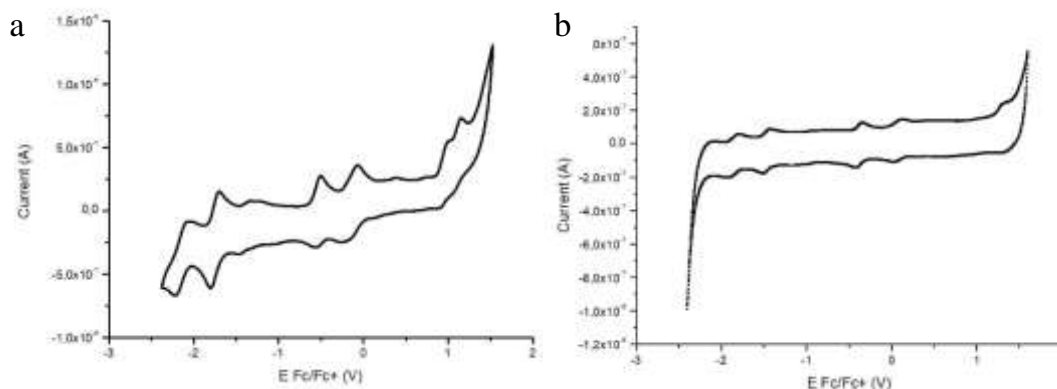


Рис. 19. Циклические вольтамперограммы для соединений а - **10a** (3.2×10^{-4} М) и б – **10e** (1.4×10^{-4} М) в *o*-ДХБ относительно Fc/Fc^+ .

Соединения претерпевают три квазиобратимых волны восстановления, а также одну квазиобратимую и две необратимых волны окисления. Эти процессы, по аналогии с двухпалубными Pc , можно объяснить последовательным добавлением или удалением двух электронов (один электрон на одну двухпалубную субъединицу). На Рис. 20 приведены вольтамперограммы SWV для комплексов **10a–e**.

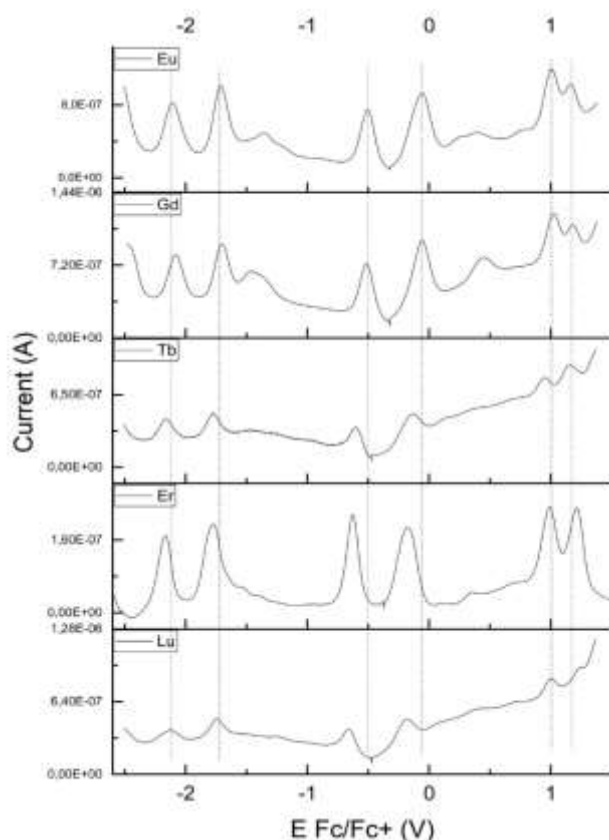


Рис. 20. Квадратно-волновая вольтамперограмма для комплексов **10a-e** в *o*-ДХБ, (0.05 М ТВАРФ₆).

Обнаружено, что окислительно-восстановительные потенциалы (как Ox_1 , так и R_1) смещены в катодную область в ряду от комплекса **10a** до его аналога **10e** - комплексы легче окисляются и труднее восстанавливаются.

10. Термический анализ

Термостабильность соединений **10** определяли с помощью термогравиметрии (ТГ) с масс-спектрометрией выделившихся газов (ТГ-МС) (Рис. 21). Почти идентичные данные ТГ и ТГ-МС, полученные для **10a-e**, указывают на то, что природа L_n не оказывает заметного влияния на их поведение при разложении. В инертной атмосфере (Ar) комплексы стабильны до 350 °С, затем *трет*-бутильные и спейсерные группы начинают отщепляться и расщепляться: m/z 57 (C_4H_9), 52 (C_4H_4), 51 (C_4H_3), 30 (CH_2O), 28 (CO), 27 (C_2H_3) и 26 (C_2H_2), причем наиболее активно в диапазоне 400-440 °С. Фрагментация изоиндольных колец P_c начинается при ~ 450 °С и продолжается до 740 °С до их полного разрушения: m/z 30 (CH_2O , NO), 28 (CO), 27 (HCN), 26 (C_2H_2 , CN). Последняя стадия - медленное окисление углерод-азотной основы комплекса. Таким образом, соединения **10** демонстрируют высокую термическую стабильность, характерную для фталоцианинов.

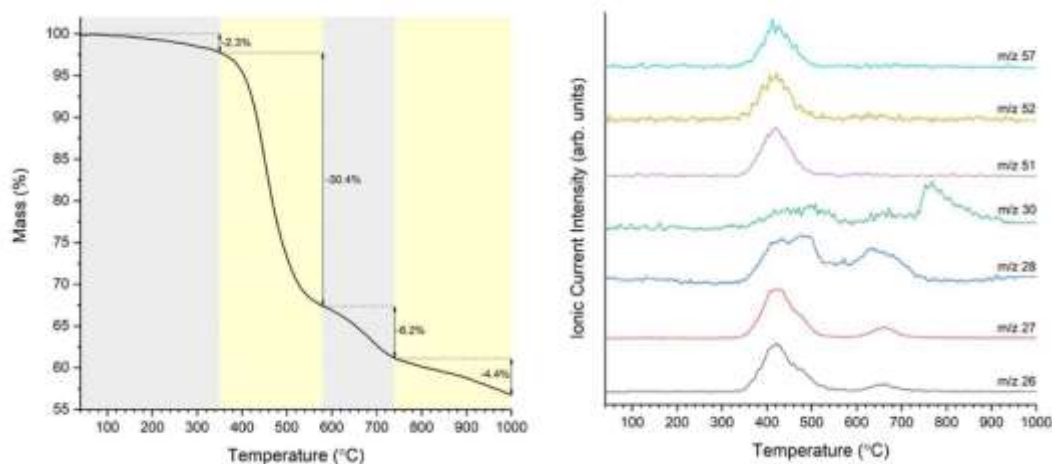


Рис. 21. Данные ТГ-МС для комплекса **10e**.

11. Квантово-химические расчеты структуры четырехпалубных комплексов

Чтобы установить наиболее вероятную молекулярную структуру четырехпалубных комплексов **10**, проведены расчеты DFT методом на примере модели соединения **10e**, где периферийные *трет*-бутильные группы были заменены атомами водорода для того, чтобы сократить время расчета и, что более важно, выяснить влияние спейсерной группы на степень взаимодействия дифталоцианиновых субъединиц. Оптимизация структуры проведена с кофациальным расположением дифталоцианиновых фрагментов (Рис. 22).

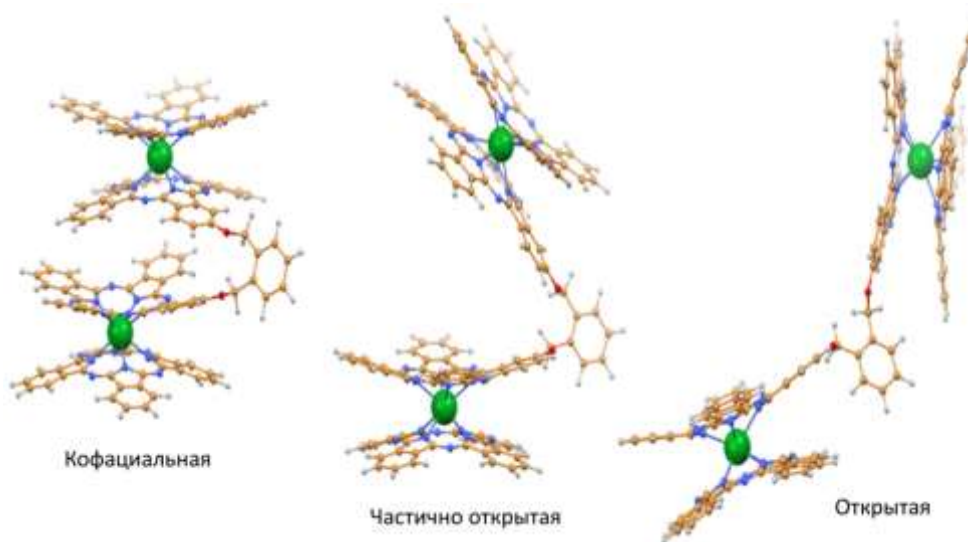


Рис. 22. DFT-Оптимизированные структуры наиболее вероятных конформеров соединения **10e**. Частично открытый конформер был выбран эталонным ($E = 0$ ккал/моль). Конфигурации кофациальной ($E = +2.6$ ккал/моль) и открытой ($E = +11.9$ ккал/моль) структур демонстрируют увеличение полной энергии (E).

Эти фрагменты в кофациальном конформере слегка смещены относительно друг друга. Было установлено, что угол поворота составляет 70.2° , который определяется как угол между линиями, соединяющими атомы азота изоиндола. Смещение

дифталоцианиновых субъединиц обусловлено жесткостью ковалентного спейсера. Таким образом, углы связей $C^{Pc}-O-CH_2$ и $O-CH_2-C^{Ph(спейсер)}$ составляют 117.8 и 109.3° соответственно, причем относительное смещение дифталоцианиновых субъединиц не превышает 30° . Угол наклона между дифталоцианиновыми субъединицами в этом конформере, который определяется как угол между плоскостями, составленными из *мезо*-азотных атомов двух внутренних макроциклов четырехпалубного комплекса, составляет 2.4° . Этот результат согласуется с предложенной геометрической формой. Между тем, расстояние между фрагментами равно 3.71 \AA , что предполагает наличие определенной стерической деформации, вызванной спейсерной группой, поскольку плоскости макроциклов в дифталоцианиновых субъединицах изогнуты наружу. Это стерическое препятствие, очевидно, становится более выраженным в случае *трет*-бутилзамещенных соединений **10**.

Сканирование ППЭ кручения двух субъединиц четырехпалубного комплекса (Рис. 23), заключающееся в изменении как угла наклона (от 10 до 110°), так и угла поворота (от 35 до 145°), позволило достичь глобального минимума, а именно, частично раскрытой структуры (Рис. 22), в которой дифталоцианиновые макроциклы удалены и одновременно повернуты друг относительно друга.

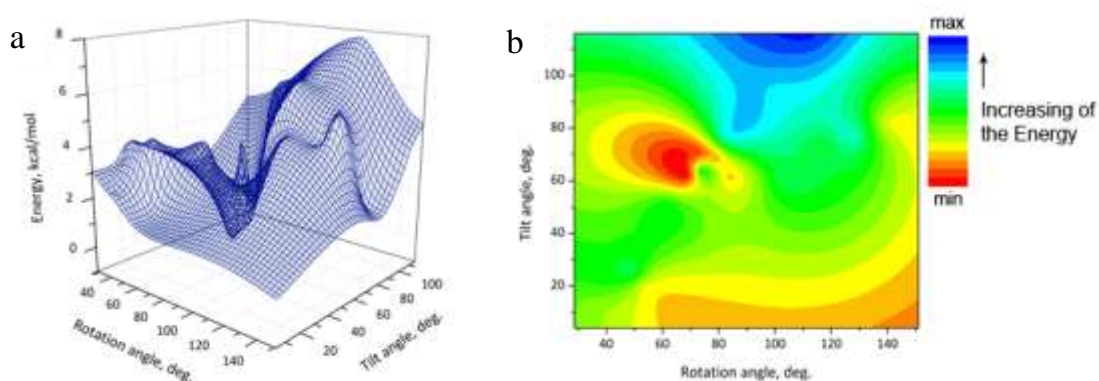


Рис. 23. а - 3D-поверхность и б - 2D-поперечное сечение ППЭ, демонстрирующие вращение и наклон фрагментов четырехпалубного комплекса. Красная область соответствует глобальному минимуму на ППЭ (см. частично раскрытую структуру на рис. 22).

Следует отметить, что указанные выше конформационные углы между связями спейсерной группы практически не меняются при взаимном превращении кофациальных и частично открытых структур. Следовательно, именно взаимное отталкивание дифталоцианиновых макроциклов отвечает за уменьшение энергии системы. Дальнейшее вынужденное дистанцирование этих субъединиц приводит к значительному увеличению энергии (на 11.9 ккал/моль) по сравнению с кофациальной структурой. На Рис. 22 показана одна из возможных открытых структур. Тем не менее, большинство структур, полученных при сканировании ППЭ, отличаются друг от друга по энергии не более чем на 5 ккал/моль. Это означает, что в условиях эксперимента

главным образом существует смесь ротамеров, которая представлена структурами, близкими к кофациальным и частично раскрытым типам. Управление процессом самоупорядочения в этой смеси возможно путем изменения природы растворителя, введением различных добавок и/или изменением физических условий.

ВЫВОДЫ

1. На основе ОН-замещенного фталоцианинового лиганда А₃В-типа и его супрамолекулярного *J*-димера, полученного в мягких условиях, осуществлен синтез высокорастворимых комплексов алюминия практически с количественным выходом. Состав и строение полученных соединений изучены с привлечением одно- и двумерной ¹H ЯМР спектроскопии, ЭСП, MALDI-TOF/TOF масс-спектрометрии. Согласно данным микроскопии AFM, в тонких пленках мономерный и димерный комплексы образуют гранулы 50 и 100 нм в диаметре соответственно, а данные термогравиметрии говорят об их термической стабильности вплоть до 350°C.
2. На модели *J*-димерного комплекса алюминия проведены теоретические DFT исследования. Структура, отвечающая глобальному минимуму, характеризуется высоким значением угла скольжения макроциклов (45°), при этом их контакт ограничивается π–π-взаимодействиями, координационные и/или водородные связи не обнаружены. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с данными ¹H ЯМР.
3. Разработан эффективный метод синтеза серии новых четырехпалубных фталоцианиновых комплексов РЗЭ с выходами до 92% исходя из спейсерного лиганда *clamshell*-типа и соответствующих монофталоцианинатов РЗЭ. Комплексы термически стабильны вплоть до 350 °С и обладают интенсивным поглощением в УФ, видимой и ближней ИК-области. При этом с увеличением ионного радиуса РЗЭ наблюдается батохромное смещение основных полос поглощения (от 1262 до 1618 нм для комплексов Lu и Eu соответственно). Совокупность данных ЭПР ($g = 2.0046$) и ЭСП свидетельствует о бирадикальной природе синтезированных соединений.
4. Исследованы редокс свойства полученных четырехпалубных комплексов РЗЭ на основе лиганда *clamshell*-типа методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от –2.5 до 1.3 В. Обнаружено, что комплексы претерпевают три квазиобратимых волны восстановления, а также одну квазиобратимую и две необратимых волны окисления.
5. Разработана методика тестирования фотокаталитической активности синтезированных фталоцианинов путем амперометрического измерения в присутствии модельного донора электронов (гидрохинона). Исследовано влияние рабочих параметров на измеряемый сигнал. Обнаружено, что мономерный и *J*-димерный фталоцианиновые комплексы алюминия обладают ярко выраженной фотокаталитической активностью, при этом наиболее сильный отклик характерен для *J*-димера

6. С применением широкого набора современных физико-химических методов установлена закономерность «структура – свойство» в ряду полученных соединений: исследовано влияние величины ионного радиуса лантанида на спектральные, электрохимические и агрегационные свойства синтезированных комплексов РЗЭ.
7. Продемонстрированы перспективы применения синтезированных комплексов для создания современных функциональных материалов: электрохромных составляющих в средствах отображения информации, ИК-светофильтров, компонентов сенсоров на антибиотики.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ БЫЛО ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Публикации в рецензируемых научных изданиях

1. **Yu.S. Korostei**, A.Yu. Tolbin, A.V. Dzuban, V.E. Pushkarev, M.V. Sedova, S.S. Maklakov, L.G. Tomilova. Monomeric aluminum complex based on A3B-type mono-hydroxy- functionalized phthalocyanine and its stable supramolecular *J*-type dimer: Selective synthesis and physicochemical properties // *Dyes and Pigments*, **2018**, 149, 201–211. doi:10.1016/j.dyepig.2017.09.066. **Impact factor = 3.767**
2. Y.B. Platonova, A.S. Morozov, I.D. Burtsev, **Yu.S. Korostei**, V.Y. Ionidi, B.V. Romanovsky and L.G. Tomilova. Oxidation of phenol catalyzed by immobilized phthalocyanine complexes // *Mendeleev Communications*, **2018**, 28, 198–199. doi:10.1016/j.mencom.2018.03.030. **Impact factor = 2.098.**
3. **Yu.S. Korostei**, V.G. Tarasova, V.E. Pushkarev, A.K. Vorobiev, L.G. Tomilova. A sandwich *clamshell*-type phthalocyaninato quadruple-decker binuclear lutetium(III) complex: Synthesis and spectral properties // *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, 573–575. doi:10.1016/j.dyepig.2018.07.030. **Impact factor =4.018.**
4. А.Р. Крот, Ю.Д. Строганова, И.А. Сергеева, К.В. Федорова, **Ю.С. Коростей**, И.О. Балашова, В.Е. Пушкарев, П.А. Тараканов. Исследование устойчивости фотосенсибилизаторов на основе тетрапиррольных комплексов алюминия, магния и цинка при различных факторах // *Ученые Записки Физического Факультета Московского Университета*, **2018**, 3 (1830702:1830702-1-1830702–7. **Impact factor РИНЦ 2017 = 0.038.**
5. **Yu.S. Korostei**, V.E. Pushkarev, A.Yu Tolbin, A.V. Dzuban, A.V. Chernyak, D.V. Konev, T.O. Medvedeva, A.D. Talantsev, N.A. Sanina and, L.G. Tomilova. Sandwich quadruple-decker binuclear lanthanide (III) complexes based on *clamshell*-type phthalocyanine ligand: synthesis and physicochemical studies // *Dyes and Pigments*, **2019**, 170, 107648. doi:10.1016/j.dyepig.2019.107648. **Impact factor =4.018.**
6. S.U. Khan, S.A. Trashin, **Yu.S. Korostei**, T.V. Dubinina, L.G. Tomilova, S.W. Verbruggen, K. De Wael. Photoelectrochemistry for measuring the photocatalytic activity

of soluble photosensitizers // *ChemPhotoChem*, **2020**, 4, 300-306. doi: 10.1002/cptc.201900275.

Другие публикации по теме диссертации:

1. **Коростей Ю.С.** Изучение реакции направленного формирования стабильных фталоцианиновых димеров *J*- типа. VI Конференция молодых ученых ИФАВ РАН. Тезисы докладов, 2 декабря 2016 г., Черноголовка, Россия. - С. 5. *Устный доклад.*
2. **Коростей Ю.С.** Селективный синтез стабильных фталоцианиновых димеров *J*- типа. Материалы VIII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017". – М.: Издательство «Перо», 2017. – 879 с. [Электронное издание] ISBN 978-5-906946-69-0. – С. 540. *Стендовый доклад.*
3. **Коростей Ю.С.**, Толбин А.Ю., Дзубан А.В., Пушкарев В.Е., Седова М.В., Маклаков С.С., Томилова Л.Г. Селективный синтез комплексов алюминия на основе ОН-замещенного фталоцианина А₃В-типа. Международная школа-конференция молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (200 лет открытию хлорофила). Тезисы докладов 19-23 сентября 2017 г., г. Иваново, - С.99. *Стендовый доклад.*
4. Томилова Л.Г., **Коростей Ю.С.**, Платонова Я.Б. Фталоцианины и их аналоги: методы получения, области применения, перспективы развития. XI Международная школа-конференция молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (200 лет открытию хлорофила). Тезисы докладов 19-23 сентября 2017 г., г. Иваново, - С. 30. *Приглашенный доклад.*
5. **Коростей Ю.С.** Селективный синтез фталоцианиновых комплексов алюминия А₃В типа. VII Конференция молодых ученых ИФАВ РАН. Тезисы докладов, 1 декабря 2017 г., Черноголовка, Россия. - С.7. *Устный доклад.*
6. **Коростей Ю.С.** Четырехпалубные сэндвичевые комплексы лантанидов (III): синтез и спектральные свойства. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019". М.: Издательство «Перо», 2019. – [Электронное издание] Москва 8-12 апреля 2019. – С. 578. *Стендовый доклад.*
7. **Yuliya S. Korostei**, Alexander Yu. Tolbin, Alexander V. Dzuban, Victor E. Pushkarev, Marina V. Sedova, Sergey S. Maklakov, Larisa G. Tomilova. Selective Synthesis of А₃В type Phthalocyanine Aluminum Complex and Its Stable Supramolecular *J* – dimer. X International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10). Munich, 1-6 July 2018. - P.491. *Стендовый доклад.*
8. L.G. Tomilova, T.V. Dubinina, **Yu.S. Korostei**, V.E. Pushkarev, E.A. Kuzmina, M.S.Kotova. Advances in the synthesis and application of sandwich-type lanthanide (III) phthalocyanine complexes X International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-10). Munich, 1-6 July 2018. P.258. *Приглашенный доклад.*
9. **Korostei Yu.S.**, Tolbin A.Yu., Dzuban A.V., Pushkarev V.E, Sedova M.V., Maklakov S.S., Tomilova L.G. Aluminium phthalocyanine complexes: selective synthesis and properties. Пятая международная научная конференция «Advances in synthesis and complexing», Москва, Россия, 22-26 апреля 2019 г., - С.77. *Стендовый доклад.*

10. **Korostei Yu.S.**, Pushkarev V.E., Tomilova L.G. Synthesis and properties of quadruple-decker sandwich complexes of lanthanides (III). XI Международная конференция по химии для молодых ученых «Mendeleev 2019» Петергоф, Россия, 9-13 сентября 2019, - С.80. *Стендовый доклад.*
11. **Коростей Ю.С.** Синтез новых четырехпалубных сэндвичевых комплексов лантанидов (III) на основе лигандов *clamshell* типа. IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018". – М.: Издательство «Перо», 2018. –[Электронное издание] ISBN978-5-00122-266-8. Москва 9-13 апреля 2018г., – С. 608. *Стендовый доклад.*
12. **Коростей Ю.С.** Направленный синтез четырехпалубных сэндвичевых комплексов лантанидов (III). VIII Конференция молодых ученых ИФАВ РАН. Тезисы докладов, 14 декабря 2018 г., Черногоровка, Россия. - С.7. *Устный доклад.*
13. Tomilova L.G., Dubinina T.V., Burtsev L.D., Platonova Ya.B., **Korostei Yu.S.**, Kuzmina E.A. New application areas of phthalocyanine complexes and their analogs. XIII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов». Костромская область «Серебряный плес», Россия, 24-27 июня 2019 г., - С.30. *Приглашенный доклад.*
14. **Korostei Yu.S.**, Pushkarev V.E., Tomilova L.G. Targeted synthesis of new types of phthalocyanines and prospects of their application. Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов». Костромская область «Серебряный плес», Россия, 24-27 июня 2019 г., - С.68. *Устный доклад.*
15. **Коростей Ю.С.** Направленный синтез новых многопалубных комплексов фталоцианинов. IX Конференция молодых ученых ИФАВ РАН. Тезисы докладов, 6 декабря 2019 г., Черногоровка, Россия. - С.9. *Устный доклад.*
16. Томилова Л.Г., Дубинина Т.В., Платонова Я.Б., **Коростей Ю.С.**, Кузьмина Е.А., Новые комплексы фталоцианинов и их применение// XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019. *Устный доклад.*