

На правах рукописи



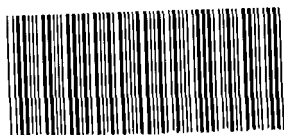
Козлов Алексей Вячеславович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАМИНО-
ГЕКСАФЕНИЛПОРФИРАЗИНОВ И АННУЛЕНОПОРФИРАЗИНОВ НА
ИХ ОСНОВЕ**

02.00.03 – Органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

13 10 2015



005568710

Иваново - 2015

Работа выполнена на кафедре органической химии в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Стужин Павел Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Ракитин Олег Алексеевич, ФГБУН
«Институт органической химии им. Н. Д.
Зелинского РАН»

доктор химических наук, с. н. с.
Голбин Александр Юрьевич, ФГБУН
«Институт физиологически-активных
веществ РАН»

Ведущая организация:

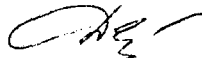
ФГБУН «Институт химии Коми научного
центра Уральского отделения РАН»

Защита состоится «08» июня 2015 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7. Тел. (факс) (4932) 32-54-33, e-mail dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте www.isuct.ru при ФГБОУ ВПО «Ивановской государственной химико-технологической академии».

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Данилова Елена Адольфовна

Общая характеристика работы

Актуальность. Синтез и изучение макроциклических лигандов является актуальным и интенсивно развивающимся направлением современной химической науки. Это продиктовано, как огромной биологической важностью подобных соединений, так и возможностями создания на их основе синтетических аналогов биологических систем, близких к ним по эффективности. Среди всего многообразия макроциклических лигандов особый интерес вызывают порфирины и их синтетические аналоги порфиразины, что связано с участием порфириновых молекул в важнейших биологических процессах, таких как фотосинтез, дыхание и другие ферментативные процессы. В этих процессах порфирины несут на себе функции электронного транспорта, катализа окислительно-восстановительных реакций (в том числе фотокатализ) и молекулярного переноса. Для синтетических аналогов также была продемонстрирована возможность использования их как катализаторов и полупроводников. Комплекс фотофизических свойств позволяет использовать их как фотосенсибилизаторы и вещества для нелинейной оптики. На основе этих молекул получены молекулярные сенсоры, а для периферических металлокомплексов обнаружены лиганд-опосредованные спин-проводящие свойства, позволяющие получать ультравысокоспиновые молекулы. Таким образом, разработка и изучение методов синтеза порфиразинов, способных к периферическому комплексообразованию, является важной задачей. В настоящее время на основе вицинальных диаминопорфиразинов получены основания Шниффа, способные к образованию хелатов. Однако такие периферические комплексы, имея нециклическое строение, обладают невысокой устойчивостью, что ограничивает возможности их практического применения. Кроме того, синтез вицинальных диаминопорфиразинов проводится через малоизученную реакцию восстановительного деселенирования 1,2,5-селенадиазольных производных. Изучение этой реакции, а также возможностей использования порфиразиндиаминов в синтезе порфиразинов с периферическими ароматическими (аннуленовыми) фрагментами и явилось основной целью данной работы.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом научной работы кафедры органической химии ИГХТУ и при поддержке грантов РФФИ 06-03-81022а, 10-03-01 069а, 13-03-0902а.

Цель работы заключалась в разработке и изучении методов синтеза вицинальных диаминопорфиразинов и их дальнейшей модификации с целью получения дополнительных макроциклических сайтов связывания металлов на периферии порфиразинового макроцикла.

Научная новизна. Впервые изучена возможность применения различных восстановителей для превращения 1,2,5-селенадиазолопорфиразинов в порфиразиндиамины. На основании кинетических исследований впервые показано, что образование диаминов при раскрытии селенадиазольного цикла происходит за счет специфического взаимодействия с гидросульфид-анионом.

Впервые окислением порфиразиндиаминов получен новый класс аналогов порфиразина – пиразинипорфиразины, содержащие пиразиновый фрагмент вместо одного из пиррольных колец, образующиеся за счет внутримолекулярной конденсации из *секо*-порфиразиндикарбоксамидов – продуктов окисления порфиразиндиаминов.

Впервые синтезированы биядерные конъюгаты двух макроциклических систем – тетраза[14]аннулена и порфиразина.

Практическая значимость. Впервые синтезированы новые низкосимметричные порфиразины, их моно- и биметаллические комплексы. Все соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии, ИК, электронно-абсорбционной и ¹H ЯМР спектроскопии. Изучена кинетика восстановительного деселенирования гексакис(4-*трет*-бутилфенил)-1,2,5-селенадиазолопорфиразина сероводородом и предложен возможный механизм реакции. Впервые разработан метод синтеза пиразинипорфиразина реакцией внутримолекулярной конденсации диамида *секо*-порфиразина, образующегося при окислении вицинальных диаминопорфиразинов. Получены первые представители аннуленопорфиразинов – нового класса мультиметаллических комплексов макрогетероциклов. Полученные новые научные результаты вносят существенный вклад в развитие органической химии порфиразинов. На основании данных флуориметрии конъюгата тетраза[14]аннулена и порфиразина показана возможность применения его в качестве синего люминофора.

Положения, выносимые на защиту.

- Закономерности протекания реакции восстановительного деселенирования 1,2,5-селенадиазолопорфиразинов.
- Результаты исследования реакции окисления вицинальных диаминопорфиразинов и их превращения в пиразинипорфиразины.
- Синтез и физико-химическая характеристика порфиразин-аннуленовых конъюгатов.

Личный вклад автора состоял в непосредственном участии во всех этапах работы, планировании и проведении экспериментальных и теоретических исследований и обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были доложены на: V Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам ICPP-5 (г. Москва, 2008 г.); Международной научной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений» (г. Кисловодск 2009 г.); VIII Школе-конференции молодых учёных стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (г. Гагра 2009 г.); XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Санкт-Петербург 2009 г.); IV Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (г. Туапсе 2012 г.); Мичинокском международном симпозиуме по порфиринам фталоцианинам и функциональным π -молекулам (Япония 2014 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, и 6 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 101 странице машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов. Работа содержит 8 таблиц, 47 рисунков, 23 схемы и список цитируемой литературы, включающий 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из трех основных глав: литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), а также выводов и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность, определена научная новизна и сформулирована цель работы.

1. Литературный обзор

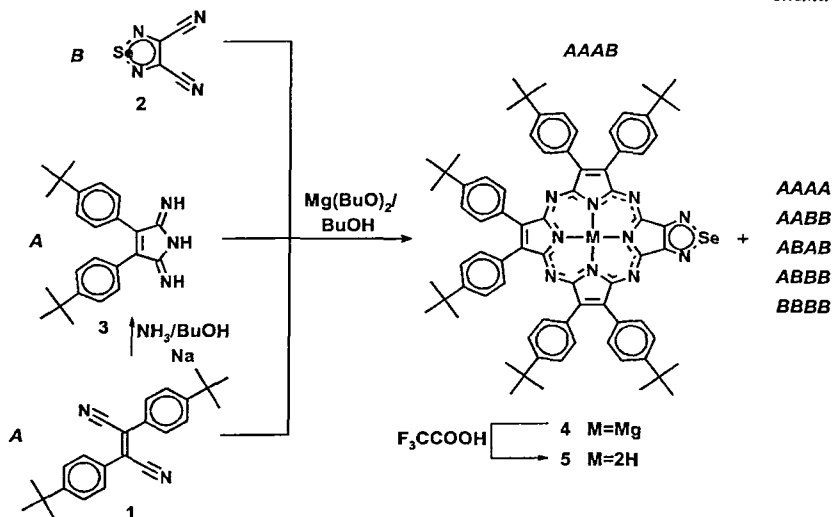
Литературный обзор состоит из пяти разделов. В первом разделе приводится краткий обзор истории развития химии макроциклических соединений. Второй раздел посвящен химии порфиразинов, обзору методов их синтеза и методам периферической модификации, отдельно рассмотрены аминопорфиразины. В третьем разделе рассматриваются получаемые на основе аминопорфиразинов *секо*-порфиразины. Четвертый раздел посвящен рассмотрению особенностей спектроскопии данного типа молекул и включает методы ЭСП, ИК и H^1 ЯМР спектроскопии. В последнем разделе обсуждается другой тип макроциклических лигандов – аза[14]- и аза[18]аннулены, рассматриваются их структурные, химические и спектральные особенности, а также методы синтеза.

2. В экспериментальной части приведены методики синтеза соединений и изучены их свойства, представлены данные спектральных методов анализа, а также характеристики приборов, использованных для изучения строения и физико-химических свойств соединений.

3. Обсуждение результатов

Основной моделью для изучения реакции восстановительного деселенирования был выбран гексакис(4-*трет*-бутилфенил)-1,2,5-селенадиазолопорфиразин (4), полученный перекрестной циклотетрамеризацией бис(4-*трет*-бутилфенил)фумародинитрила (1) и 1,2,5-селенадиазоло-3,4-дикарбодинитрила (2) с использованием иона магния в качестве темплата (схема 1). Причем нитрил 1 подвергался предварительной активации путем частичного превращения в диминопирроленин (3). Активация проводилась в той же среде, что и реакция циклотетрамеризации. Это позволило провести синтез без выделения 3. Смесь Mg-порфиразинов была разделена методом колоночной хроматографии. Строение комплекса доказано с помощью методов MALDI-TOF масс-спектрометрии и ^1H ЯМР, ЭСП и ИК спектроскопии. Посредством деметаллирования в трифторуксусной кислоте был получен безметалльный гексакис(4-*трет*-бутилфенил)-1,2,5-селенадиазолопорфиразин (5). Электронные спектры поглощения 4 и 5 приведены на рис. 1.

Схема 1



Для безметалльного порфиразина **5** были изучены кислотно-основные свойства методом спектрофотометрического титрования. Вследствие донорного эффекта *трет*-бутильных групп, концентрационная константа устойчивости протонированной формы **5** ($pK_s=0.82\pm 0.01$) оказалась выше ранее полученной константы устойчивости гексафенил-1,2,5-селенадиазоло-[3,4-*b*]-порфиразина ($pK_s=0.55\pm 0.06$); однако при исследовании кислотных свойств в среде тетрагидрофуран – тетрабутиламмония гидроксид (*tbaOH*) была зафиксирована спектральная картина, не характерная для образования дианиона порфиразина, что, вероятно, указывает на образование моноаниона (Рис. 2). Концентрационная константа устойчивости этой депротонированной формы составила $pK_s=3.47\pm 0.02$.

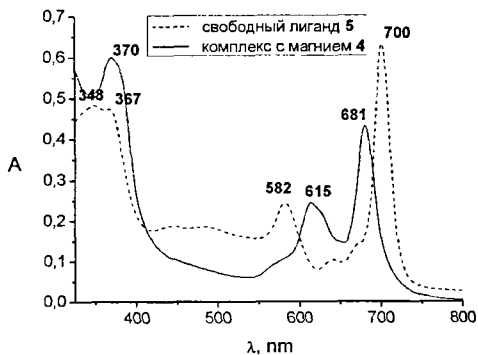
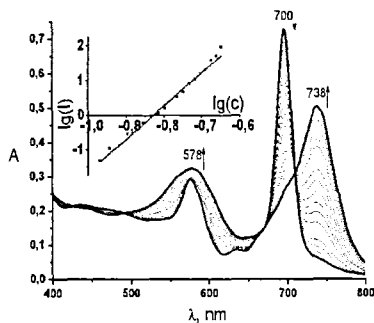
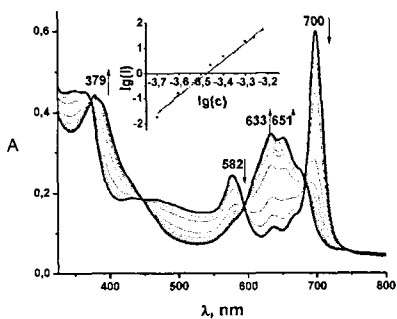


Рис. 1 Электронные спектры поглощения **4** и **5**.



а



б

Рис. 2 Спектральные изменения в процессе протонирования (а) и депротонирования (б) **5**.

Для изучения возможностей проведения реакции восстановительного деселенирования без использования сероводорода был выбран ряд не содержащих серу восстановителей, таких как: аскорбиновая кислота, боргидрид натрия, гидразин, иодид анион и двухлористое олово. Кроме основной модели – монозамещенного селенадиазолопорфиразина **5** и его комплекса с магнием **4**, были использованы симметричные тетракис(1,2,5-тиадиазоло)- и тетракис(1,2,5-селенадиазоло)порфиразины. Испытания проводились в среде пиридина (в случае двухлористого олова использовался диметилсульфоксид)

при различных температурах (20, 40, 60 и 80 °С). Ни один восстановитель не проявил активности в реакции раскрытия халькогенодиазольного цикла. Иодид-анион не реагировал с перечисленными порфиразинами. Аскорбиновая кислота и гидразин вызвали обесцвечивание растворов порфиразинов, содержащих селенадiazолы, при повышенной температуре. Боргидрид натрия обесцвечивал все растворы порфиразинов. В случае двухлористого олова удалось зафиксировать спектр, соответствующий образованию дианиона порфиразина (Рис. 3).

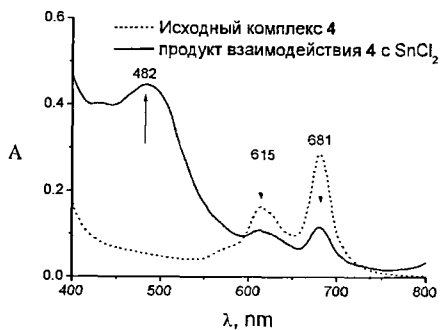


Рис. 3. Спектральная картина восстановления 4 двухлористым оловом.

Кинетические данные восстановления селенадiazольного гетероцикла сероводородом были получены в условиях реакции псевдопервого порядка: большого избытка H_2S по сравнению с порфиразином или его металлокомплексом. Были получены кинетические зависимости скоростей протекания реакции деселенирования от концентрации как сероводорода, так и пиридина. Спектральные изменения, зафиксированные в ходе реакций восстановительного деселенирования комплекса с магнием 4 и свободного лиганда 5, представлены на рис. 4. Для реакции был установлен второй порядок как по сероводороду, так и по пиридину.

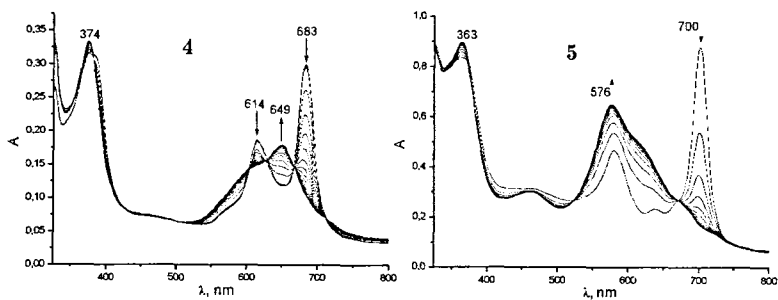
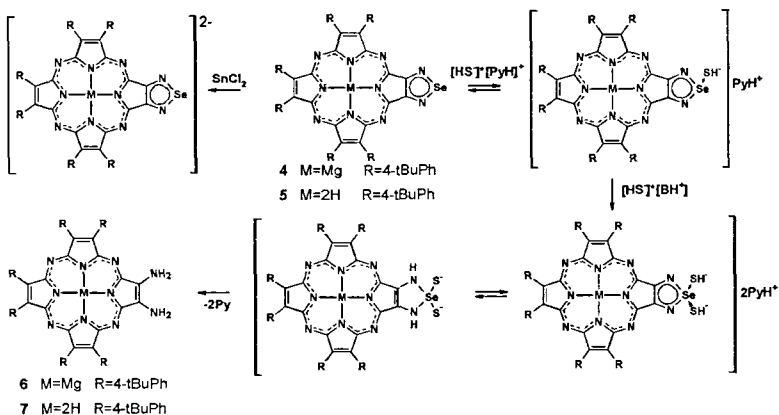


Рис. 4. Спектральная картина восстановления 4 и 5 сероводородом.

Такое совпадение порядков реакций свидетельствует о том, что пиридин участвует в образовании более активного гидросульфид-аниона, который и реагирует с селенадиазольным циклом. Для проверки этого предположения были поставлены два эксперимента, в которых гидросульфид-анион образовывался бы без участия пиридина. В первом эксперименте был приготовлен раствор монозамещенного селенадиазолпорфирина **4** в инертном для реакции деселенирования тетрагидрофуране. При пропускании тока сероводорода через этот раствор не было обнаружено протекания реакции восстановительного деселенирования, однако после добавления в этот раствор основания (tbaOH) наблюдались спектральные изменения аналогичные процессу восстановления в пиридине. Во втором эксперименте к раствору исследуемого порфирина **4** в дихлорметане (ДХМ) был добавлен водный раствор свежеприготовленного гидросульфида натрия и хлорид тетраэтиламмония, для осуществления межфазного ионного переноса. При этом также было зафиксировано раскрытие селенадиазольного цикла. Данные эксперименты подтверждают, что для протекания реакции восстановительного деселенирования необходимо присутствие гидросульфид-аниона, образованию которого способствует пиридин. На схеме 2 суммарно представлены процессы восстановления селенадиазолпорфиринов.

Известна низкая устойчивость вицинальных диаминопорфиринов к окислению, что является следствием сильной электронной насыщенности связи атомов углерода замещенных аминогруппами. При окислении таких диаминопорфиринов связь C β -C β разрывается, и образуются *секо*-порфирины. Такой процесс был проведен нами с полученным гексакис(4-

Схема 2



трет-бутилфенил)диаминопорфиразином (6). Окисление проводилось кислородом воздуха. В масс-спектре реакционной массы были обнаружены пики молекулярных ионов, соответствующие структуре *секо*-порфиразина 8 $m/z = [M+H]^+$, $[M+Na]^+$ и $[M+K]^+$, а в ЭСП наблюдалось характерное батохромное смещение полос поглощения. Однако после обработки кислотой и хроматографического разделения полученной смеси продуктов окисления было выделено вещество, масс-спектр которого содержал единственный пик, с $m/z=1151$, отсутствовавший в спектре реакционной массы. Пик молекулярного иона полученного продукта соответствует структуре безметалльного *секо*-порфиразина за вычетом молекулы воды, что указывает на прохождение внутримолекулярной конденсации соседних амидных групп с образованием пиазинипорфиразина 9 (Схема 3). Электронный спектр соединения 9 аналогичен спектру исходного моноанелированного селенадиазолопорфиразина 5 и имеет меньший батохромный сдвиг, чем можно было предположить для незамкнутого *секо*-порфиразина исходя из литературных данных. Близость спектров 5 и 9 и малый батохромный сдвиг Q_x -полосы последнего по сравнению с незамкнутым безметалльным *секо*-порфиразином были подтверждены методами квантовой химии. Спектр поглощения 9 и теоретические спектры 5, 9 и *секо*-порфиразина (методы DFT и ZINDO-S) представлены на рис. 5.

Схема 3

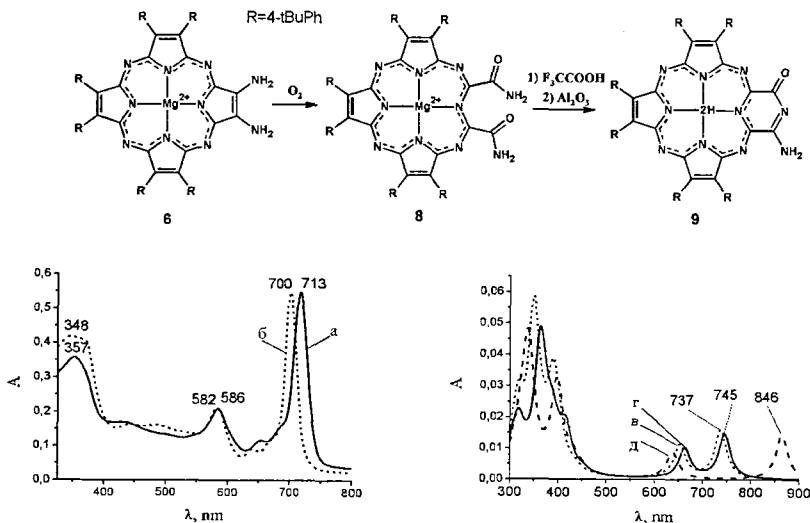


Рис. 5. Спектр поглощения пиазинипорфиразина 9 (а) в сравнении со спектром селенадиазолопорфиразина 5 (б), и теоретические спектры селенадиазолопорфиразина (в), пиазинипорфиразина (г) и *секо*-порфиразина (д).

Для построения аннуленового цикла методом периферической модификации порфирина нами был выбран [18]аннулен, образование которого проходит в мягких условиях. Темплатной конденсацией 2,6-диформил-4-*трет*-бутилфенола **10**, гексафенилдиаминопорфирина магния **11** и ацетата меди в среде кипящего метанола был получен конъюгат **12** (схема 4). ЭСП **12** в дихлорметане (Рис. 6) имеет одиночную Q-полосу в коротковолновой области (633 нм), в то время как из литературных данных известно, что аналогичный процесс с использованием моноформилфенола приводит к комплексу, спектр которого содержит раздвоенную Q-полосу с максимумами поглощения 690 и 660 нм.

Полученный конъюгат обладает низкой устойчивостью. При добавлении ацетона, ДМФА, пиридина ЭСП продукта **12** необратимо изменяется (Рис. 6), поэтому выделить вещество в чистом виде не удалось.

Схема 4

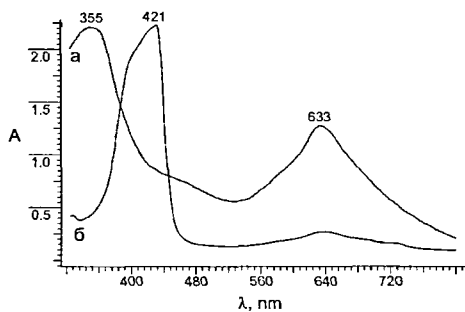
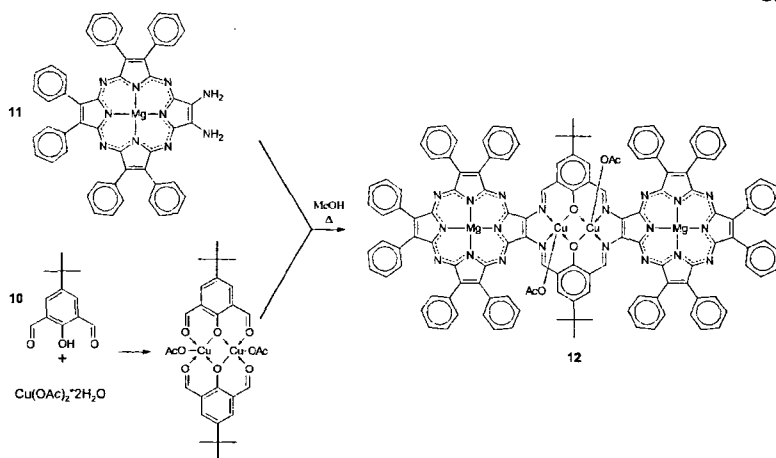


Рис. 6. Спектр поглощения **12** в ДХМ (а) и продуктов его распада в пиридине (б).

Сплавлением Ni-комплекса 2,3,9,10-тетрациано-1,4,8,11-тетраза[14]аннуленов **13**, **14** и дифенилфумародинитрила **15** в присутствии гидроксидиацетата индия (III), в качестве темплата, нами были получены устойчивые конъюгаты порфирина с [14]аннуленом **16** и **17**, что позволило выделить их и очистить методом колоночной хроматографии

(схема 5). ЭСП полученных конъюгатов сходны со спектром конъюгата порфиразина с [18]аннуленом и приведены на рис. 7.

Схема 5.

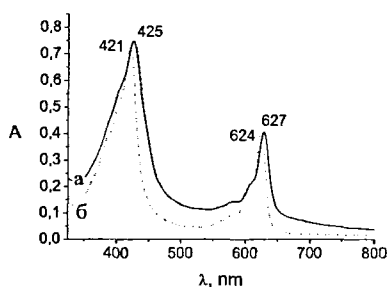
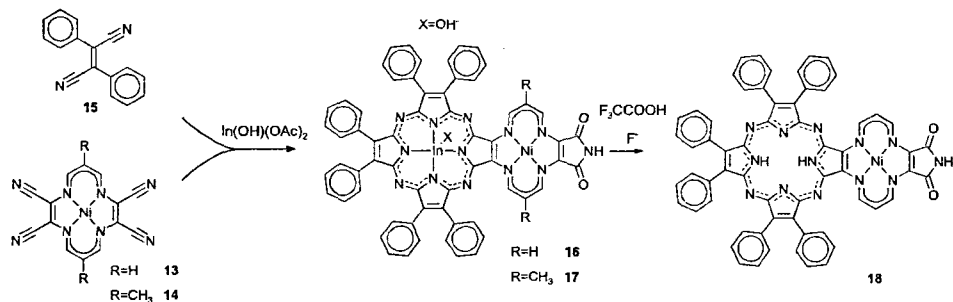


Рис. 7. ЭСП 16 (а) и 17 (б) в ДХМ.

Несмотря на то, что для синтеза были использованы тетрацианоаннулены 13, 14, полученные конъюгаты 16, 17 имели не ожидаемую трехядерную структуру Ра-Апп-Ра (где Ра – порфиразин, Апп – аннулен), а соответствовали, согласно данным масс-спектрометрии и ¹Н ЯМР спектроскопии, биядерным соединениям Ра-Апп.

Известно, что удаление никеля из координационной сферы тетраза[14]аннулена происходит в жестких условиях (газообразный хлороводород в неполярных растворителях), поэтому, применив мягкие условия (разбавленные растворы трифторуксусной кислоты в присутствии фторид-аниона), нам удалось селективно деметаллировать порфиразиновое ядро (схема 5). Полученный таким образом свободный по порфиразиновому циклу лиганд 18 обладает низкой растворимостью, что значительно затрудняет его спектральные исследования (Рис. 8).

ЭСП полученных конъюгатов 16-18 имеют интенсивную В- и менее интенсивную Q-полосы. Кроме того, для конъюгатов 16, 17 отсутствует расщепление Q-полосы, что не характерно для низкосимметричных порфиразинов. Для объяснения аномалий в ЭСП полученных конъюгатов был выполнен квантово-химический расчет теоретических спектров поглощения, которые приведены на Рис. 9.

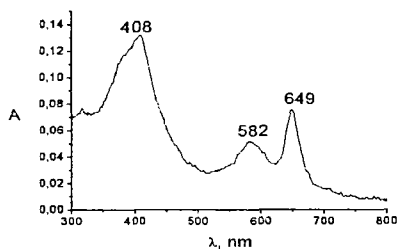
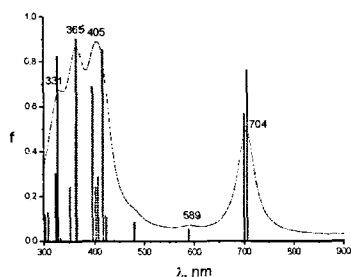


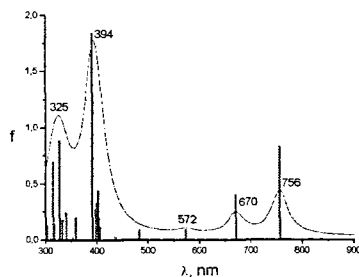
Рис. 8. ЭСП 18 в ДХМ.

При этом для биметаллических комплексов орбитали LUMO и LUMO+1

Из проведенных расчетов следует, что батохромный сдвиг В-полосы спектров конъюгатов и её большая интенсивность по сравнению с Q-полосой объясняется наложением полос переноса зарядов между порфиразиновой и аннуленовой частями молекулы. Гипсохромный, по сравнению с другими гексафенилпорфиразинами, сдвиг Q-полосы объясняется дестабилизирующим влиянием аннулена на LUMO-орбитали.



16



18

Рис. 9. ЭСП биметаллического 16 (а) и свободного по порфиразину лиганда конъюгата 18 по результатам квантово-химического расчета (DFT, ZINDO-S).

сближены так, что соответствующие им электронные переходы в спектрах поглощения накладываются друг на друга, и в ЭСП наблюдается нерасщепленная Q-полоса.

Для синтезированных конъюгатов 12, 16, 18 были получены спектры флуоресценции (Рис. 10). В этих спектрах для конъюгата 12 и биметаллического комплекса 16 наблюдались интенсивные полосы излучения в синей области спектра, соответствующие В-полосе поглощения. Стоксов сдвиг этой полосы составил 67 и 68 нм для 12 и 16, соответственно. Стоксов сдвиг Q-полосы для этих конъюгатов составил 32 нм и 9 нм, соответственно. Большой Стоксов сдвиг В-полосы объясняется значительным изменением геометрии молекулы при возбуждении, сопровождающемся переносом заряда, в результате чего ~0,4 эВ рассеиваются в процессе колебательной релаксации.

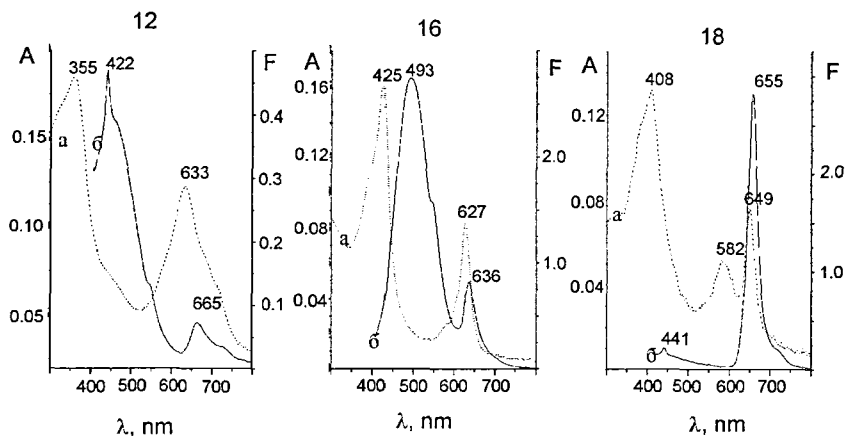


Рис. 10. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) для конъюгатов 12, 16, 18.

По-видимому, геометрия конъюгата **12** также претерпевает значительные изменения при возбуждении переходов, соответствующих Q-полосе. В тоже время для безметалльного по порфиразину конъюгата $\text{H}_2\text{Pa-AnnNi}^{\text{II}}$ **18** флуоресценция в коротковолновой области не наблюдается, но при этом наблюдается интенсивная флуоресценция Q-полосы, что связано с появлением механизмов безызлучательного переноса энергии с аннуленового на порфиразиновый хромофор.

Полученные соединения $\text{In}^{\text{III}}\text{Pa-AnnNi}^{\text{II}}$ **16,17** могут быть рекомендованы для углубленных испытаний в качестве синего люминофора.

Автор выражает глубокую признательность д.х.н. профессору Горбуновой Ю. Г. и к.х.н. Мартынову А.Г. (ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Н.С. РАН») за помощь в регистрации масс-спектров, к.х.н. Кумееву Р.С. (ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН») за помощь в регистрации ^1H ЯМР спектров, к.х.н. Тараканову П.А. (ФГБУН «Институт физиологически-активных веществ РАН») за помощь в выполнении квантово-химических расчетов.

Основные результаты и выводы

1. Изучено взаимодействие различных восстановителей с 1,2,5-селенадиазолопорфиринами. Установлено, что деселенирование 1,2,5-селенадиазолопорфиринов приводит к образованию вицинального порфиразиндиамина только под действием гидросульфид-аниона, в то время как другие восстановители: иодиды, боргидрид натрия, аскорбиновая кислота, гидразин и двухлористое олово; либо оказываются не активными, либо приводят к восстановлению порфиразинового макроцикла с его последующей деструкцией.
2. Выявлены кинетические закономерности реакции деселенирования 1,2,5-селенадиазолопорфиринов под действием сероводорода в присутствии пиридина и предложен вероятный механизм восстановительного деселенирования, включающий стадию нуклеофильного присоединения гидросульфид-аниона.
3. Впервые окислением порфиразиндиаминов в секопорфиразиндикарбоксамида, с последующей внутримолекулярной конденсацией, синтезированы пиразинипорфирины -- новый класс аналогов порфиринов, содержащих пиразинный фрагмент вместо одного из пиррольных колец.
4. Впервые темплатной соконденсацией дифенилфумародинитрила с Ni^{II} -комплексами 2,3,9,10-тетрациано-1,4,8,11-тетрааза[14]аннуленов в присутствии гидроксоацетата индия синтезированы порфиразинтетрааза[14]аннуленовые биметаллические конъюгаты состава 1:1 ($In^{III}Pa-AnnNi^{II}$). Показано, что деметаллирование в мягких условиях приводит к образованию монометаллических конъюгатов $H_2Pa-AnnNi^{II}$.
5. Показано, что биметаллический конъюгат $In^{III}Pa-AnnNi^{II}$ обладает интенсивной синей флуоресценцией, и может быть рекомендован для дальнейших испытаний в качестве синего люминофора. Для монометаллического конъюгата $H_2Pa-AnnNi^{II}$ наблюдается перенос возбуждения с аннуленового фрагмента на порфиразиновый хромофор.

14

Основное содержание работы отражено в 9 публикациях, в том числе в 3 статьях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК:

1) Kozlov A., Synthesis and study of hexaarylporphyrazines with one annulated 5, 6, or 7-membered heterocycle / Kozlov A., Tarakanov P., Anwar Ul-Haq, Pimkov I., Ermolina E., Svetlichnyj V., Kuznetsova R., Stuzhin P.A. // *Jornal Porphyrins and Phthalocyanines* – 2008. – Vol. 12. – P. 594.

2) Козлов А. В. Синтез, исследование кислотно-основных свойств и реакции деселенирования 5,6,8,9,11,12-гекса(4-трет-бутилфенил)-[3,4-b](1,2,5-селенадиазоло)порфиразина / Козлов А. В., Стужин П. А. // *Журнал органической химии*. – 2013. – Т. 49. – С. 928-935.

3) Kozlov A. V., New porphyrazinoid containing Pyrazine in place of one pyrrole ring / Kozlov A. V., Stuzhin P. A. // *Macroheterocycles* – 2014. – Vol. 7. - P. 170-173.

И представлено в 6 докладах на конференциях различного уровня:

1) A. Kozlov, P.Tarakanov, A. Ul-Haq, I. Pimkov, E. G. Ermolina, V. A. Svetlichnyj, R. T. Kuznetsova, P A. Stuzhin Synthesis and Study of Hexaarylporphyrazines with One Annulated 5, 6, or 7-Membered Heterocycle // In: *Book of Abstracts. Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-5), Moscow, Russia, 2008. P. 432.*

2) Е. Абрамова, С.С. Иванова, А.В. Козлов, М. Назарова, А. Уль-Хак, П.А. Стужин Исследование реакции расщепления 1,2,5-селенадиазольного цикла в 1,2,5-селенадиазолопорфиразинах под действием сероводорода // *Новые направления в химии гетероциклических соединений. Материалы международной конференции, Кисловодск, Россия, 2009 г. С. 237.*

3) А. В. Козлов, П. А. Стужин Синтез и исследование мультиметаллических комплексов на основе порфиразиновых лигандов // *XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, Россия, 2009. С. 81-82.*

4) А. В. Козлов, П. А. Стужин Синтез нового производного секопорфиразина // *VIII Школа-конференция молодых учёных стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Тезисы лекций и докладов. Гагра, Абхазия, 2009. С. 27-28.*

5) А. В. Козлов, П. А. Стужин Восстановительное деселенирование и дальнейшие превращения аминопорфиразина // *IV Международная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов. Сборник тезисов докладов. Туапсе, Россия, 2012. С. 37.*

6) A. V. Kozlov, O. I. Koifman, P. A. Stuzhin. Porphyrazines with Ni^{II} Tetraaza[14]Annulene Moiety // *Michinoku International Symposium on Porphyrins, Phthalocyanines and Functional π-molecules. Abstracts. Zao, Miyagi, Japan, 2014. P. 54.*

Подписано в печать 15.04.2015. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 1,00. Уч.-изд.л. 1,03. Тираж 75 экз. Заказ 3865

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7