

## Synthesis of New Tetrahetarenoporphyrazines

Andrey B. Korzhenevsky,<sup>a</sup> Svetlana V. Efimova,<sup>a</sup> and Oscar I. Koifman<sup>a,b@</sup>

<sup>a</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

<sup>b</sup>Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: koifman@isuct.ru

*Authors review their works on elaboration of new synthetic approaches to heterocyclic analogues of phthalocyanine – porphyrazines with fused fragments of pyridine, pyrazine, quinoline, quinoxaline, tetraazaphthalene, tetraazaanthracene, thiophene and benzothiophene, and especially their lyophilic tert-butyl substituted derivatives. Special attention is given to preparation of tetracyanothiophene and tetracyanopyrazine, following condensation of which leads to poly(heteroareno)porphyrazines having full conjugation over all macromolecular framework and differing from polyphthalocyanines by the presence of rigid unsaturated azacrown-, thiocrown- or thiaazacrown fragments. New high yield approach to the synthesis of tetraheteroarenoporphyrazine free bases from aromatic or heteroaromatic o-dinitriles is also announced.*

**Keywords:** Porphyrazines with fused heteroarenes, net-like poly(heteroareno)porphyrazines, synthesis.

## Синтез новых тетрагетероаренопорфиразинов

А.Б. Корженевский,<sup>a</sup> С.В. Ефимова,<sup>a</sup> О.И. Койфман<sup>a,b@</sup>

<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000, Россия

<sup>b</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, 153045, Россия

@ E-mail: koifman@isuct.ru

*Обобщены работы авторов по разработке новых синтетических подходов к гетероциклическим аналогам фталоцианина - порфиразинам с конденсированными фрагментами пиридина, пиразина, хинолина, хиноксалина, тетраазанафталина, тетраазаантрацена, тиюфена и бензотиюфена, и в частности их лиофилизированным трет-бутилзамещённым производным. Особое внимание уделено синтезу на основе тетрацианотиюфена и тетрацианопиразина поли(гетероарено)порфиразинов с непрерывным сопряжением по всей макромолекуле, но отличающихся от полифталоцианинов наличием жестких ненасыщенных азакраун-, тиакраун- или тиаазакраун-фрагментов. Для получения лигандов тетрагетероаренопорфиразинов из ароматических или гетероароматических о-динитрилов предложен новый высокоэффективный метод.*

**Ключевые слова:** Порфиразины с конденсированными гетероаренами, сетчатые поли(гетероарено)порфиразины, синтез.

Корженевский Андрей Брониславович (1950-2008 гг.) в 1973-1976 гг. обучался в очной аспирантуре Ивановского химико-технологического института под руководством Б.Д. Березина. В 1977 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Синтез и физико-химические свойства тетрапиразинопорфиразина и его комплексных соединений». Им были начаты и активно развивались новые научные направления - исследования азааналогов порфиринов и тетрааренопорфиразинов, порфириноцепных полимеров, включая сетчатые структуры, а также растворимых иммобилизаторов природных порфиринов на синтетических полимерах.

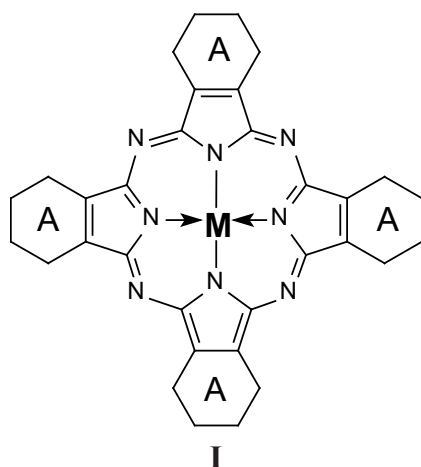


Dr. Korzhenevsky Andrey Bronislavovich (1950-2008) in 1973-1976 was a post-graduate student at Ivanovo Institute of Chemistry and Technology under the supervision of Prof. B.D. Berezin. In 1977 he received the Degree “Candidate of Chemical Sciences” (PhD) for the dissertation “Synthesis and physical chemical properties of tetrapyrazinoporphyrazine and its complex compounds”. He started and developed the investigation of porphyrin azaanalogs and tetraarenoporphyrazines; the polymers on the basis of synthetic porphyrins including net-like structures, as well as the soluble immobilizers of natural porphyrins on the synthetical polymers.

Тетрагетероаренопорфиразины (ТГАП) (I) представляют собой тетрапиррольные макротетероциклические соединения, в которых порфиразиновый фрагмент конденсирован с четырьмя одинаковыми гетероароматическими фрагментами, а также их комплексные соединения.

Работы по синтезу и исследованию таких соединений проводятся в нашей лаборатории более 30-ти лет, и даже сам термин, очерчивающий совокупность соединений, о которых пойдет речь в настоящем сообщении, в научный обиход был введен нами.

Началом работ по синтезу и исследованию ТГАП можно считать ставшую уже классической статью Линстеда с сотрудниками,<sup>[1]</sup> в которой он не только впервые описал такие азотсодержащие и серусодержащие ТГАП, как тетрапиразинопорфиразины (PzcH<sub>2</sub> и PzcM) (II),



**Рисунок 1.** Обобщенная структурная формула ТГАП. А – моно-, би- или полиядерные гетероароматические фрагменты.

тетра-2,3-пиридинопорфиразины (2,3-РусН<sub>2</sub> и 2,3-РусМ) (III), тетра-2,3-тиофенопорфиразины (2,3-ThphcH<sub>2</sub> и 2,3-ThphcM) (IV), тетра-2,3-тионафенопорфиразины (2,3-ThnphcH<sub>2</sub> и 2,3-ThnphcM) (V), но и сформулировал условия получения ТГАП: "...формирование порфиразинов из гетероциклических соединений может ожидать, когда (i) они содержат или способны легко образовывать структуру (А); (ii) они обладают необходимой термической стойкостью и в гетероцикле отсутствуют дестабилизирующие его реакционные центры; и (iii), когда гетероциклическая система способна к образованию за счет своих функциональных групп пятичленного цикла (структура Б)..."



Там же Линстед показал невозможность прямого синтеза тетра(изоксазоло)-, тетра-(триазоло)-, тетра(3,4-фуран)- и тетра(3,4-тиофено)порфиразинов и очень большие трудности синтеза тетра(2,3- и тетра(3,4-пирроло) порфиразинов.

Однако, это направление многогранной деятельности Линстеда не получило дальнейшего развития и новый класс интереснейших соединений оставался практически вне интересов исследователей почти сорок лет.

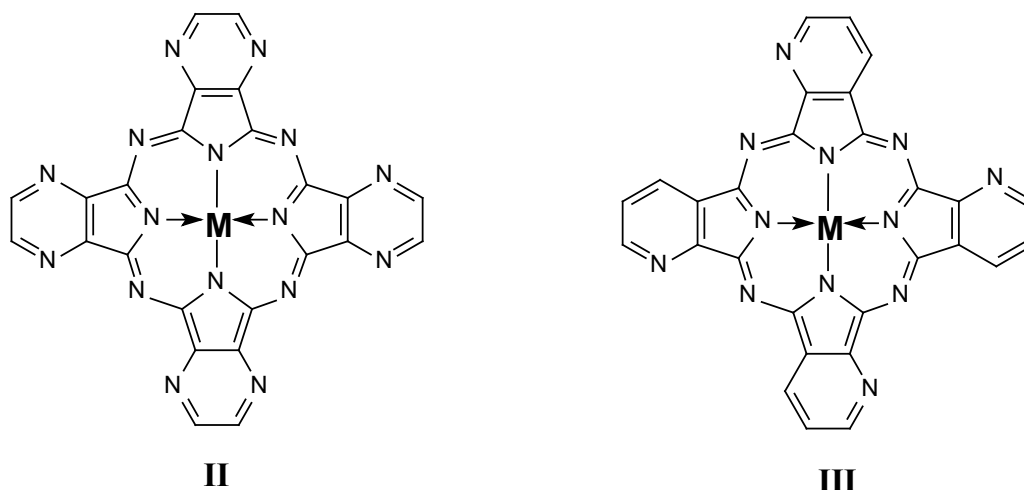
К 70-м годам прошлого века стало ясно, что порфиразины с принципиально новыми физико-химическими свойствами, а, следовательно, и возможности повышения эффективности традиционных и создания новых

Койфман Оскар Иосифович, родился в 1944 г. После окончания в 1968 г. Ивановского химико-технологического института (ИХТИ) продолжил обучение в аспирантуре под руководством Б.Д. Березина и в 1970 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Влияние структуры молекул порфиринов на их комплексообразующую способность в реакциях с солями металлов». С 1974 г. доцент, а с 1984 г. профессор кафедры органической химии ИХТИ, возглавлявшейся Б.Д. Березиным. В 1983 г. защитил докторскую диссертацию на тему: «Синтез и закономерности образования и координационные свойства порфиринов лигандов и их комплексов». С 1985 г. заведующий кафедрой химической технологии пластических масс и пленочных материалов (в настоящее время - кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений). С 1998 г. является ректором Ивановского государственного химико-технологического университета. С 2001 г. заведует лабораторией Института химии растворов РАН. В 2008 г. избран член-корреспондентом РАН. В настоящее время руководит широкомасштабными исследованиями в области синтеза и изучения свойств тетрапиррольных макротетероциклов: порфиринов, порфиразинов, их структурных аналогов, металлокомплексов и полимеров на их основе, а также мезогенов с активными функциональными группами.

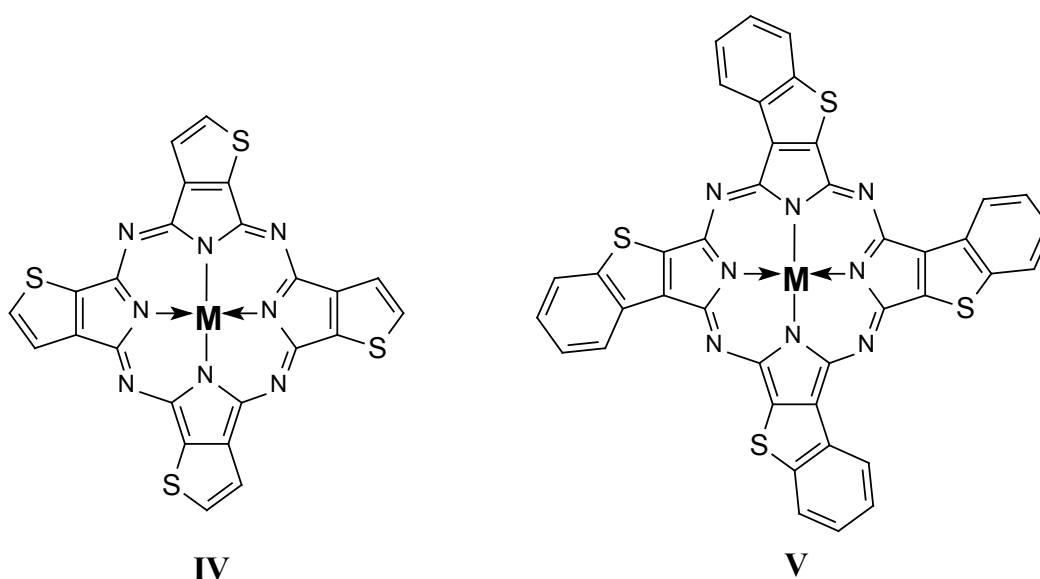


Prof. Oscar Iosifovich Koifman, was born in 1944. After graduating from Ivanovo Institute of Chemical Technology in 1968 he became postgraduate under supervision of Prof. B.D. Berezin and in 1970 received the Degree "Candidate of Chemical Sciences" (PhD) for the dissertation "Influence of the porphyrin molecule structure on the complexation ability in reaction with metal salts". In 1974 he was appointed to associate professor and in 1984 to full professor positions in the Department of Organic Chemistry, headed by Prof. B.D. Berezin. In 1984 he defended the dissertation "Synthesis, regularities of formation and coordination properties of porphyrin ligands and their complexes" and

received the Degree "Doctor of Chemical Sciences". Since 1985 he headed the Department of Chemistry and Technology of High Molecular Weight Compounds and since 1998 he is the Rector of Ivanovo State University of Chemistry and Technology. Since 2001 he is Head of the laboratory in the Institute of Solution Chemistry of RAS. In 2008 he was elected the corresponding-member of Russian Academy of Sciences. Currently he directs the wide systematic studies in the field of physical chemistry of tetrapyrrolic macroheterocycles: porphyrins, porphyrazines, their structural analogues, metal complexes on their basis, as well as mesogens with active functional groups.



**Рисунок 2.** Структурные формулы металлокомплексов тетрапиразинопорфиразина (PzcM) (II) и тетра-2,3-пиридинопорфиразина (2,3-РусМ) (III).



**Рисунок 3.** Структурные формулы металлокомплексов тетра-2,3-тиофенопорфиразина (2,3-ThphcM) (IV) и тетра-2,3-тионафтопорфиразина (2,3-ThnphcM) (V).

функциональных материалов могут быть получены не за счет модификации порфиразинового остова, а за счет глубокой структурной модификации периферии молекулы. Попытки изменения порфиразинового остова привели к развитию химии макрогетероциклов – соединений интересных с теоретической точки зрения, но во многом утративших уникальный комплекс физико-химических свойств, присущий исходным порфиразинам, например фталоцианинам.

Это понимание привело нас к исследованию методов синтеза и изучению физико-химических и прикладных свойств структурно-модифицированных на периферии фталоцианинов. В качестве инструментов такой структурной модификации нами были избраны гетерозамещение и аннелирование периферии тетраазпорфиринового лиганда, т.е. изменения, приводящие к тетрагетероаренопорфиразинам.

Синтез тетрагетероаренопорфиразинов, как и фталоцианинов<sup>[2]</sup> представляет собой темплатную циклотетрамеризацию ароматических *o*-динитрилов в по-

лярной форме в присутствии ионов соответствующих металлов или металлов в нульвалентном состоянии. Следует отметить, что наилучшие результаты при синтезе фталоцианинов достигаются при использовании в качестве исходного сырья *o*-динитрилов. Однако, при получении ТГАП это не всегда так. Во-первых, использование сложных гетероциклических *o*-динитрилов не дает видимых преимуществ в синтезе по сравнению с применением более легкодоступных *o*-дикарбоновых кислот, их имидов или *o*-диамидов, а во-вторых, многие из нитрилов весьма труднодоступны. Однако, следует подчеркнуть, что получение ТГАП мочевиным способом, а тем более с высокими выходами, требует не меньшего искусства, чем нитрильным.

Таким образом, не считая трудностей проведения самой темплатной тетрамеризации, проблема получения ТГАП сводится к синтезу прекурсоров - гетероциклических *o*-дикарбоновых кислот и их производных.

Ряд использованных нами синтетических путей<sup>[3-7]</sup> показан на Схемах 1, 2.

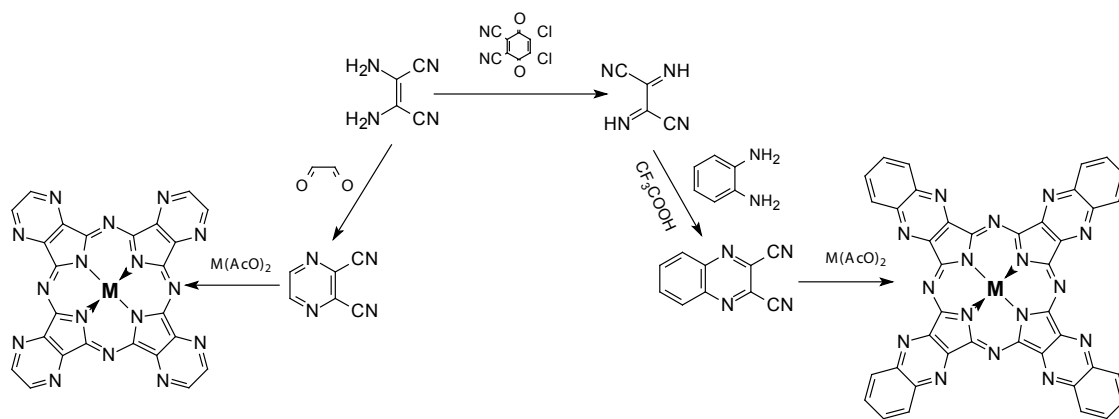


Схема 1. Синтез незамещенных тетрапиразино- и тетра(2,3-хиноксалино)пофразинов.

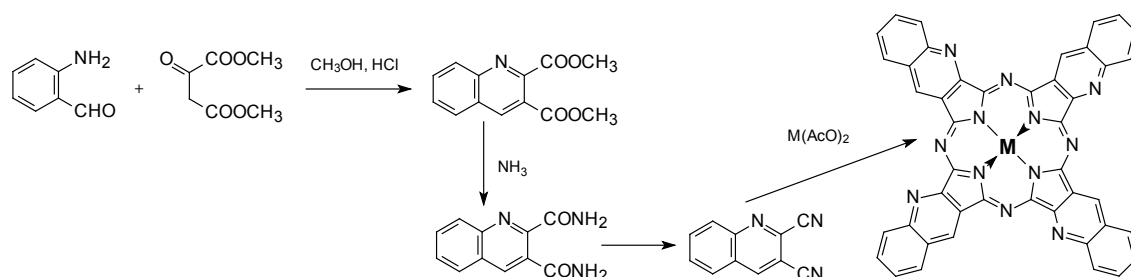


Схема 2. Синтез тетра-(2,3-хинолино)пофразина.

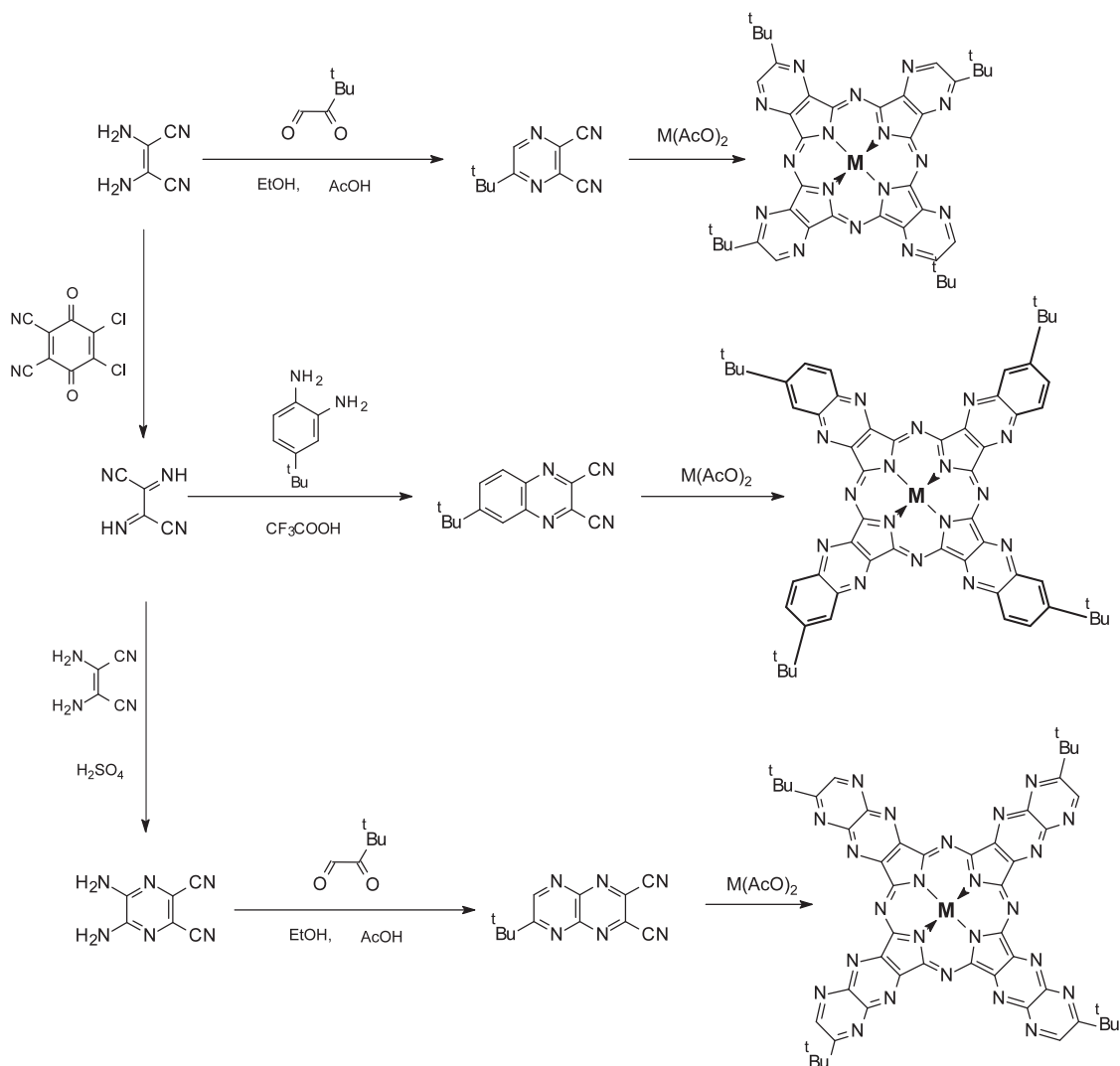


Схема 3. Синтез *tert*-бутилзамещенных тетрапиразино-, тетра-(2,3-хиноксалино)- и тетра-(1,4,5,8-тетрааза-2,3-нафто)-порфразинов.

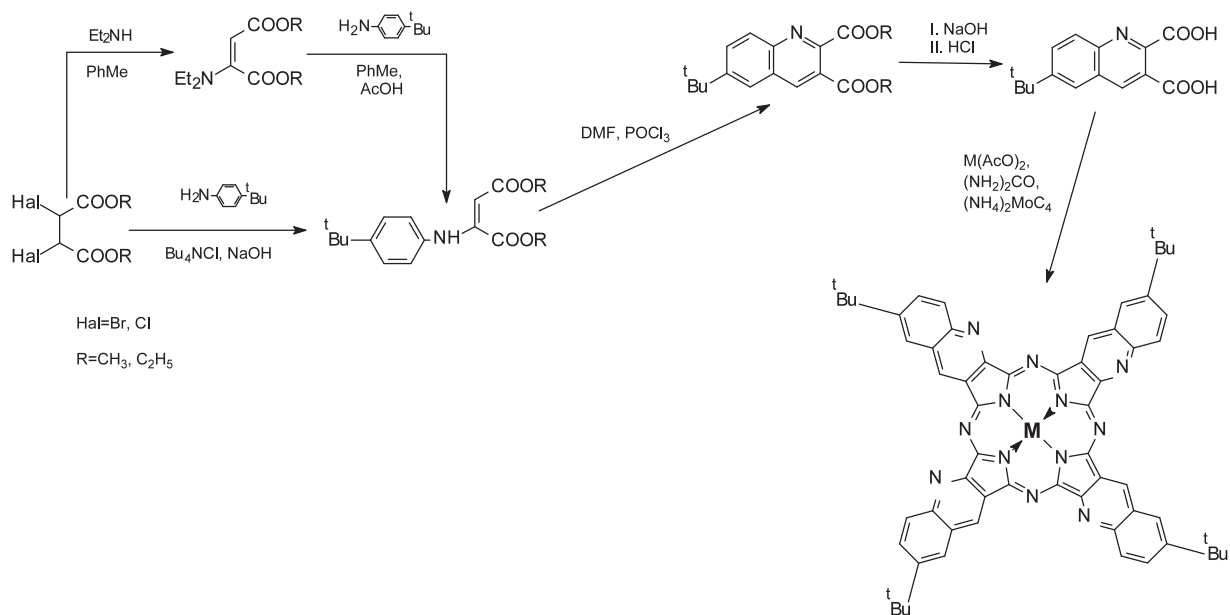


Схема 4. Синтез *tert*-бутилзамещенного тетра-(2,3-хинолино)порфиразина.

Потенциальное многообразие структур тетра-аренопорфиразинов<sup>[8]</sup> и разнообразие выявленных у них полезных свойств, являются важным стимулом направленного синтеза и исследования новых соединений этого ряда с целью использования их не только в традиционных областях применения, но и для создания принципиально новых функциональных материалов.

Однако исследования и применение аналогов фталоцианина сдерживается, а в ряде случаев становятся практически невозможным и из-за их чрезвычайно низкой растворимости в весьма ограниченном круге растворителей. И причем чем сложнее структура ароматических периферийных фрагментов, конденсированных с порфиразиновым остовом, тем меньше становится их растворимость.

В связи с этим решение проблемы придания растворимости ТГАП в органических растворителях является основной задачей. Однако исследования лиофилизации сложных ТГАП до сих пор остаются в зачаточном состоянии, очевидно, в связи со значительными синтетическими трудностями модифицированных реакционноспособных синтонов.

*Терт*-бутилзамещенные ТГАП не могут быть получены прямым алкилированием незамещенных макроциклов. Такие соединения получают из *tert*-бутилсодержащих синтонов - соответствующих ароматических *o*-дикарбоновых кислот и их производных (нитрилов, имидов) методом темплатной тетрамеризации.<sup>[9-11]</sup> Ряд использованных нами синтетических путей показан на Схеме 3.<sup>[12]</sup>

Интересно отметить, что наши многочисленные попытки получения металлокомплексов *tert*-бутилзамещенного на периферии тетра-(2,3-хинолино)порфиразина, по Схеме 2, используя *tert*-бутилзамещенный *o*-аминобензальдегид были безуспешными.

Поэтому для получения ключевой для темплатного синтеза лиофилизированных металлокомплексов

тетра-2,3-хинолинопорфиразинов 6-*tert*-бутил-2,3-хинолиндикарбоновой кислоты нами был применен модифицированный метод введения формильной группы в *N*-алкилированный *tert*-бутиламин с последующим замыканием гетероцикла и омылением образовавшегося диэфира<sup>[13-15]</sup> (Схема 4). Данный способ открывает широкие перспективы в области синтеза замещенных хинолиндикарбоновых кислот, в результате варьирования заместителя в анилине, а замена анилина на другие ароматические амины будет способствовать развитию химии ТГАП.

Пути получения алкилзамещенных (органорастворимых) и незамещенных тетра-(1,4,5,10-тетрааза-2,3-антрацено)порфиразинов иллюстрируются Схемой 5.

Другие подходы были использованы для синтеза серусодержащих синтонов на основе которых получены ТГАП (Схемы 6, 7).<sup>[16]</sup>

С точки зрения получения сетчатых полимеров с непрерывным сопряжением по всей макромолекуле, отличающихся от полифталоцианинов наличием фиксированных азакраун-, тиакраун- или тиаазакраун-фрагментов,<sup>[17,18]</sup> обладающих, как показано на примере металлокомплексов сетчатого поли(тетрапиразино)-порфиразина, уникальным сочетанием координационно-сорбционных, каталитических и электрофизических свойств,<sup>[19-21]</sup> и перспективных в качестве элементной базы для создания супрамолекулярных наноструктур, интересен разработанный нами синтез октациано- и карбоксизамещенных на периферии металлокомплексов ТГАП (Схемы 9 – 11).

К сожалению, октацианотетра-(2,3-пиридино)порфиразин получить до сих пор не удается из-за трудностей синтеза тетрацианопиридина, а именно проведения исчерпывающей дегидратации тетраамида пиридинтетракарбоновой кислоты, в чем просматривается определенная аналогия с трудностями дегидратации диамида 6-*tert*-бутилхинолин-2,3-дикарбоновой кислоты.



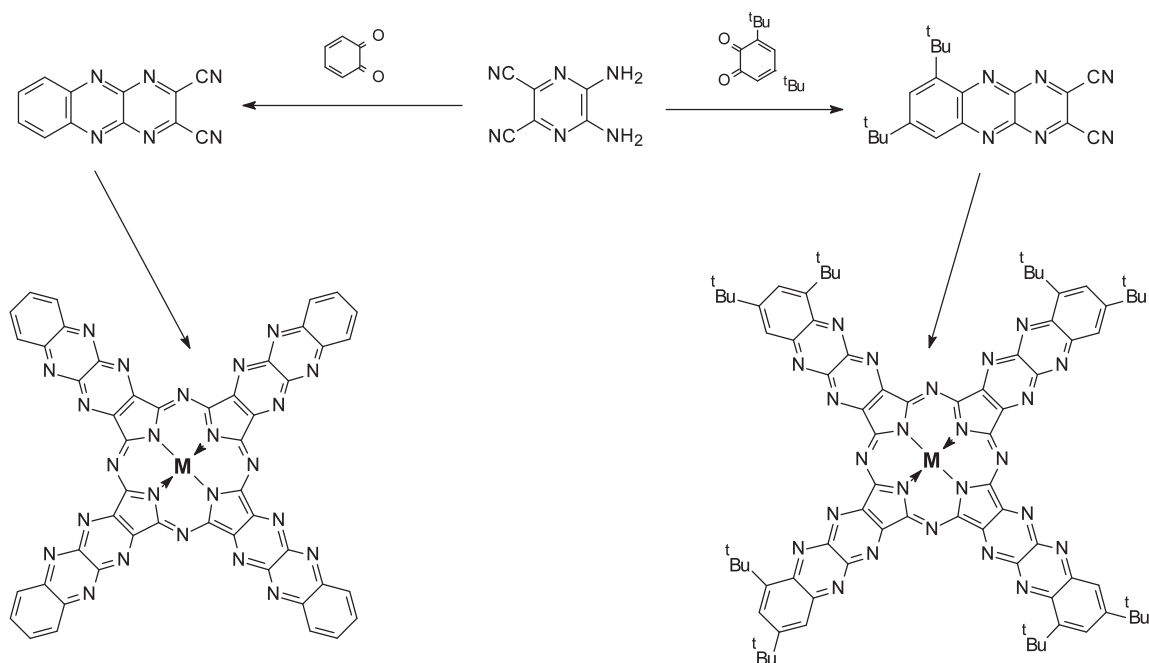


Схема 5. Синтез тетра-(1,4,5,10-тетрааза-2,3-антрацено)порфиразинов.

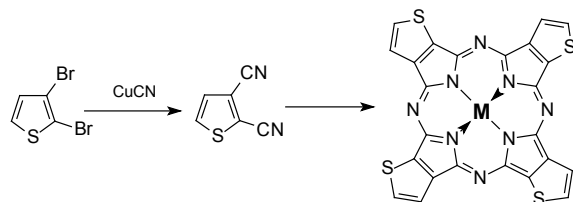


Схема 6. Синтез тетра-(2,3-тиофено)порфиразина.

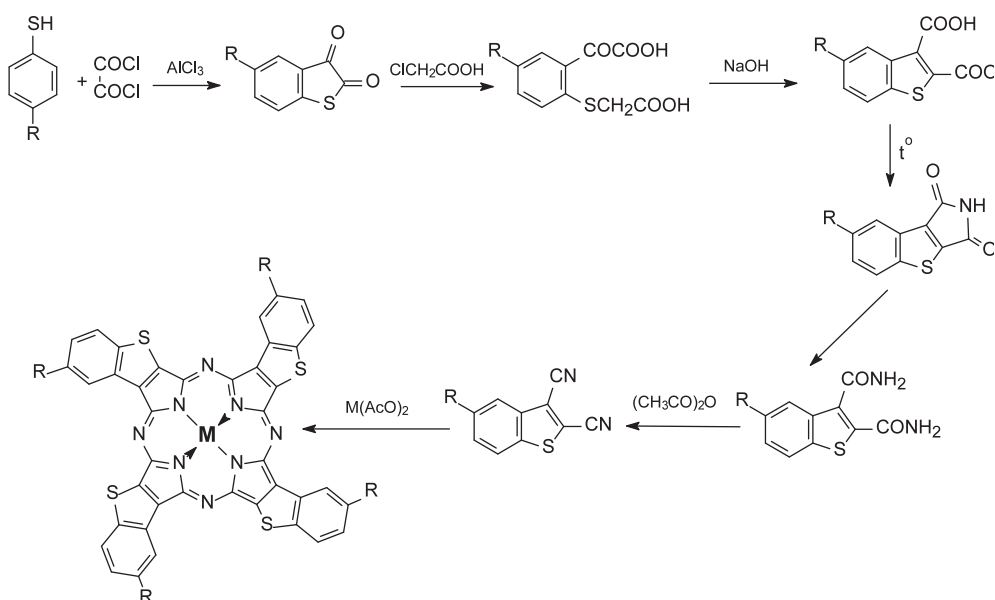


Схема 7. Синтез тетра-(2,3-тионафено)порфиразинов.

Поэтому мы ограничены пока возможностями синтеза металлокомплексов только тетра-(5,6-дикарбоксамидо-2,3-пиридино)порфиразина и тетра-(5,6-дикарбокси-2,3-пиридино)порфиразина (Схема 10).

На наш взгляд представляет интерес синтез тетрацианопиразина и получение на его основе не только растворимых в органических растворителях октациа-

нопиразинопорфиразина, но и полимеров на его основе (Схема 11).<sup>[22,23]</sup>

В составе макролиганда сетчатого политетра-(2,3-тиофено)порфиразина, полученного из тетрациано-тиофена<sup>[17]</sup> теоретически возможно присутствие координационных полостей и подандов нескольких типов. На Рисунке 4 показаны только их предельные структуры.

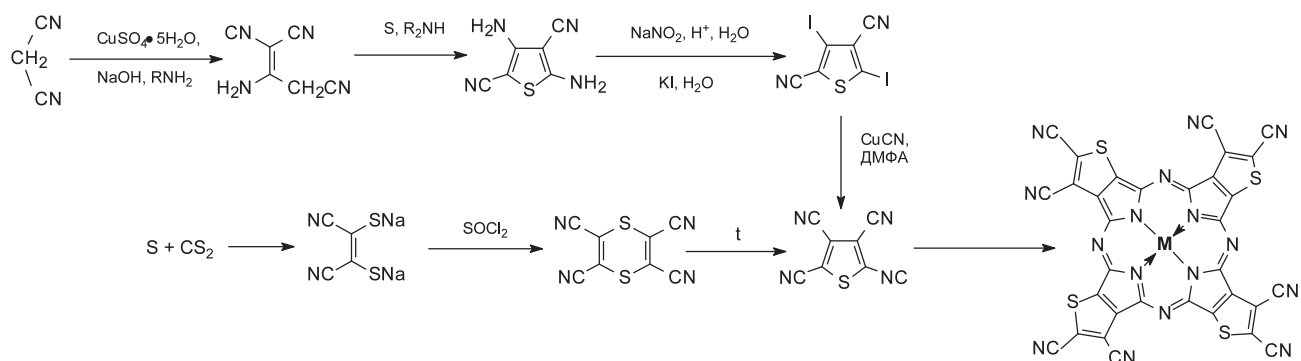


Схема 8. Синтез октацианотетрафенопорфиринов.

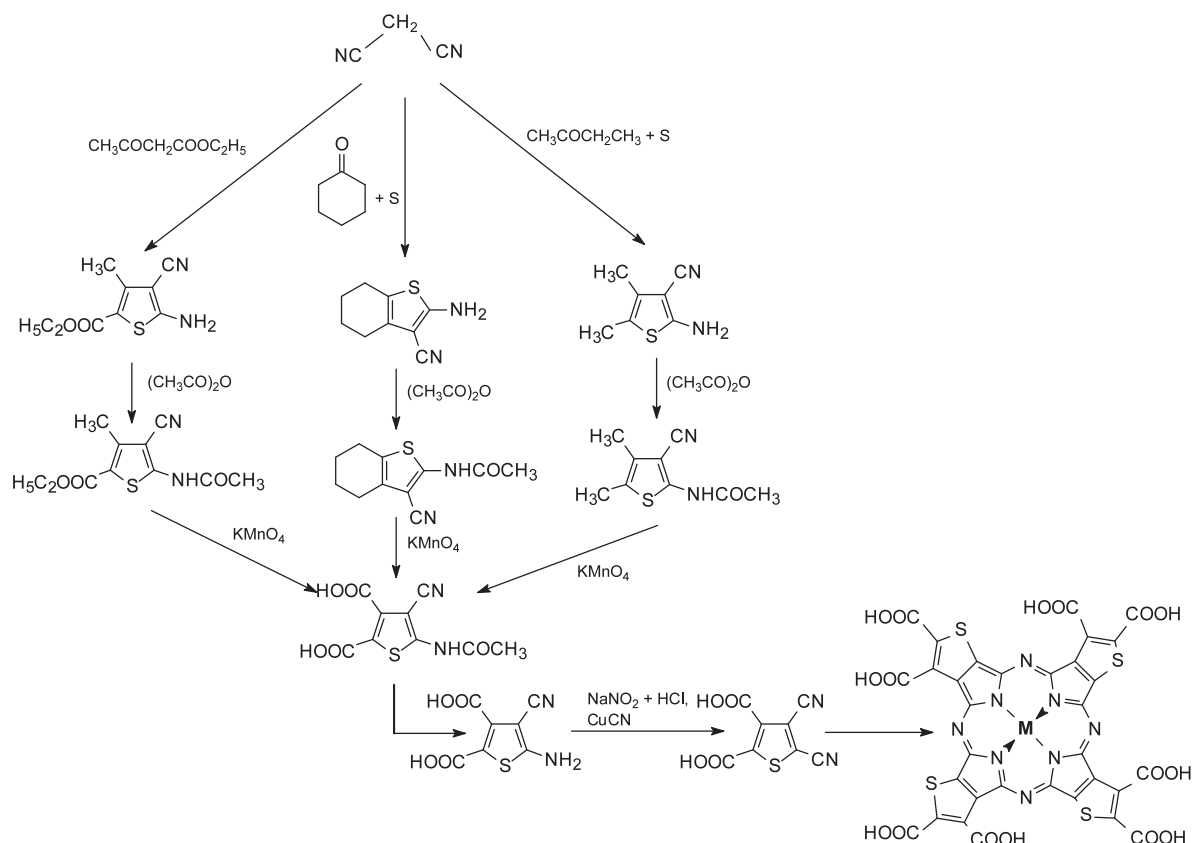


Схема 9. Синтез октакарбокситетрафенопорфиринов.

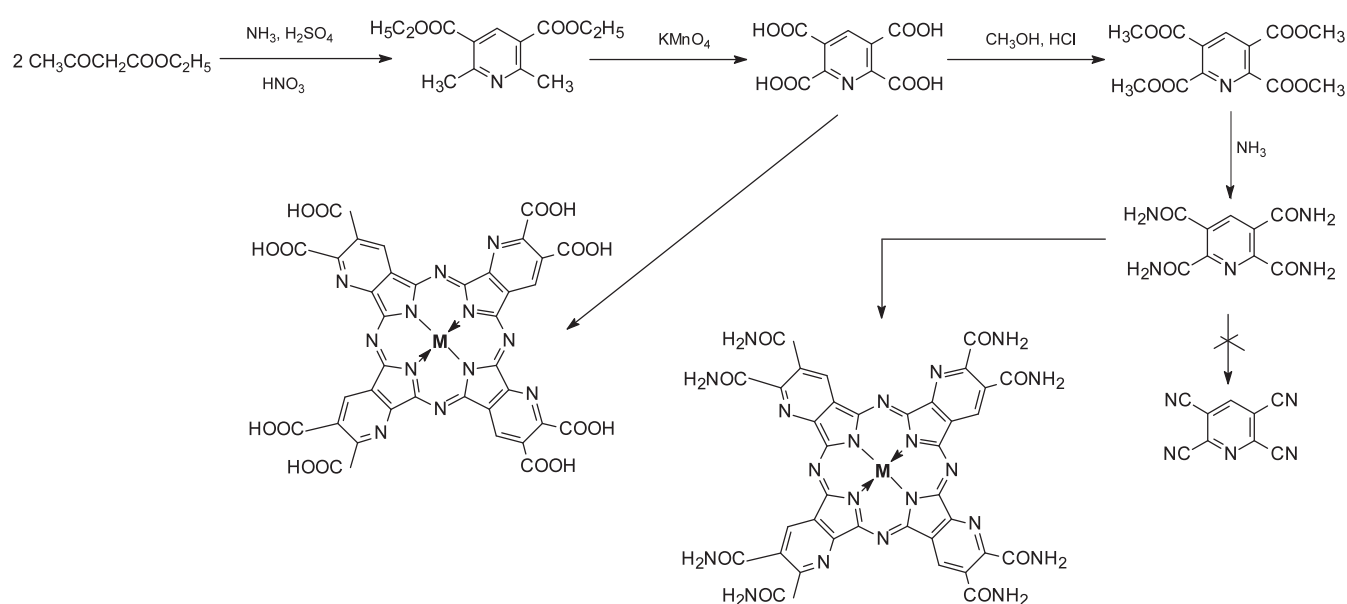


Схема 10. Синтез октакарбокси- и октакарбоксамидозамещенных тетра-(2,3-пиридино)порфиринов.

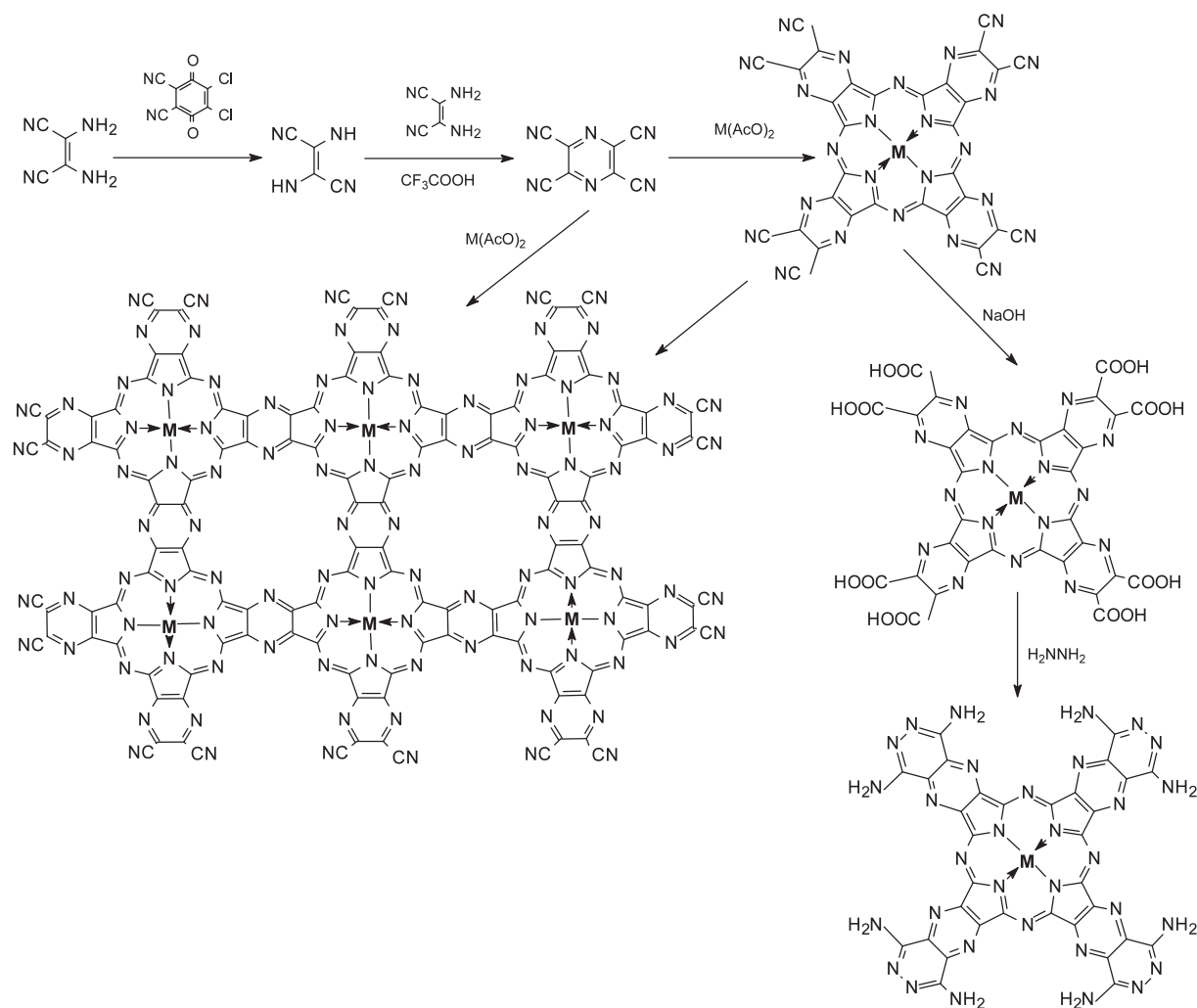


Схема 11. Синтез и модификация октацианотетрапиразинопорфирина.

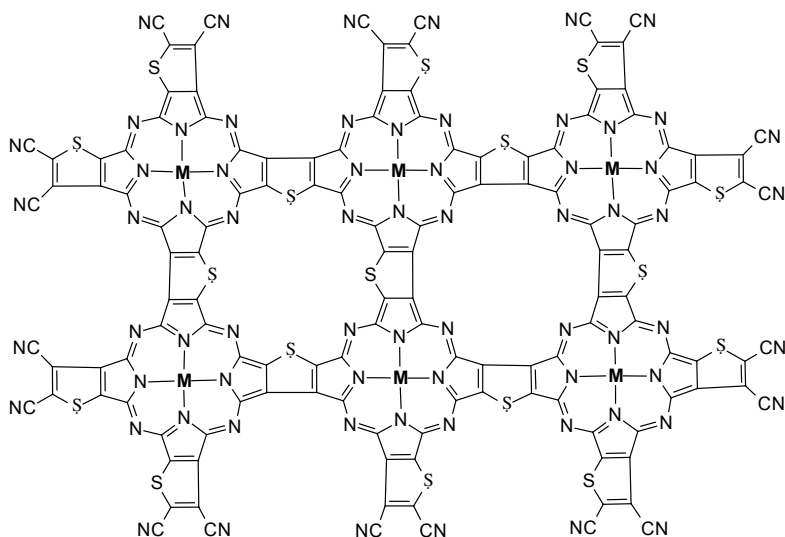


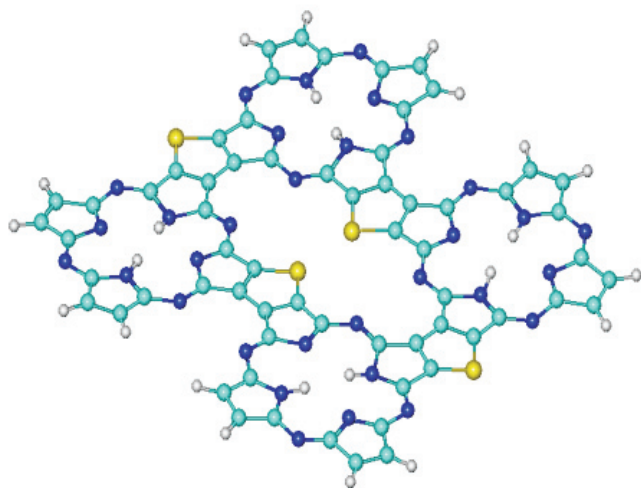
Рисунок 4. Предельные структуры политетра-(2,3-тиофено)порфирина.

Однако на самом деле квантово-химические расчеты показывают, что плоскостное расположение элементов структуры, изображенной на Рисунке 4, обеспечивающее полное сопряжение по всей макромолекуле, в отличие от двух предыдущих полимакроциклических лигандов может быть достигнуто только при вполне

определенной их упорядоченности, что наглядно показывают Рисунки 5 и 6.

Таким образом при получении металлокомплексов сетчатого политетра-(2,3-тиофено)порфирина мы имеем дело с направленной самоуправляемой (за счет выигрыша энергии сопряжения) темплатной сборкой макромолекулы.





**Рисунок 5.** Плоскостная структура тетрамера сетчатого политетра-(2,3-тиофено)порфиразина, образующаяся при “правильном” расположении тиофеновых циклов на периферии порфиразина.

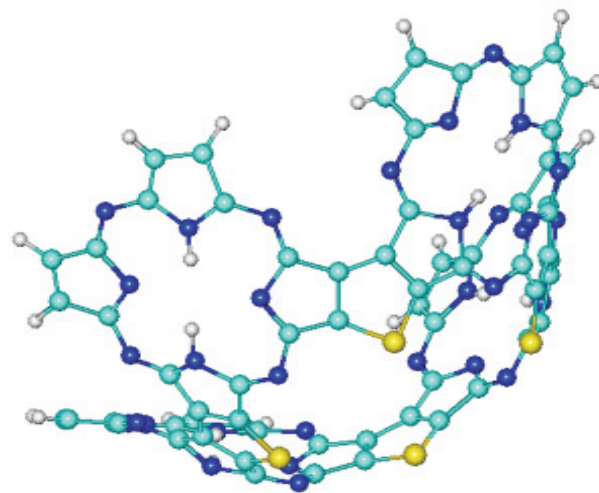
Разработка синтеза полимеров с непрерывной системой сопряжения по всей макромолекуле, состоящей из металлокомплексов тетрагетероаренопорфиразинов, кроме теоретического интереса (развития представлений о взаимосвязи структурных факторов с кинетикой и термодинамикой темплатной полициклотетрамеризации), предполагает возможность получения материалов с совершенно специфическим комплексом свойств.

Наиболее перспективным направлением представляется создание супрамолекулярных рецепторов, на основе плоских поли(тетрагетероарено)порфиразиновых молекул. Последние представляют собой олигомеры сетчатого строения с непрерывным сопряжением по всей макромолекуле. Они включают в свою структуру занятые ионами металлов или вакантные порфиразиновые центры, жесткие азакраун-фрагменты различного размера и различной “комплектации” координационно-активными центрами и поданды аналогичной природы.

Такие частицы принципиально способны к упорядочению в твердой фазе, например, за счет комплексообразования на ионах четырехвалентных элементов ( $\text{SiCl}_4$ ) с последующим формированием проходных цепей с регулируемым межплоскостным расстоянием и образованием сквозных полостей с заранее определенными размерами, геометрией и расположением координационно активных центров с неподеленными электронными парами  $\sigma$ -симметрии (Рисунки 7, 8).

Варьирование структуры полостей и межплоскостных расстояний должно обеспечить точное соответствие рецептора заданному субстрату по принципу “ключ – замок”.

Получение лигандов, т.е. не содержащих металла тетрагетероаренопорфиразинов, как правило, включает в себя темплатный синтез их лабильных металлокомплексов с магнием (реже кальцием) или их натриевых или литиевых солей из гетероароматического *o*-динитрила, с последующей демеетализацией.<sup>[4-7,24-26]</sup> Эти процессы всегда представляют определенные трудности. К их числу относятся нестабильность лигандов



**Рисунок 6.** Неплоскостная структура тетрамера сетчатого политетра-(2,3-тиофено)порфиразина, образующаяся при “неправильном” расположении тиофеновых циклов на периферии порфиразина.

в условиях демеетализации магниевых (кальциевых) комплексов, а также плохая воспроизводимость и низкие выходы при получении литиевых или натриевых солей. В целом при получении традиционными методами выход лигандов тетрагетероаренопорфиразинов редко превышает 30 – 40%.

Нами разработан универсальный метод синтеза лигандов тетрагетероаренопорфиразинов нагреванием гетероароматического *o*-динитрила до температуры 210 – 220 °C с сухой гидроокисью натрия, выдерживание образовавшегося расплава при этой температуре в течение 25 – 35 минут с последующей промывкой продукта водой или разбавленными растворами кислот до отсутствия ионов  $\text{Na}^+$ . Соединения получаются практически чистыми. Для достижения спектральной чистоты органикорастворимые соединения могут быть очищены колоночной хроматографией на силикагеле, а нерастворимые в органических растворителях – переосаждением из концентрированной серной кислоты на лед.<sup>[27-33]</sup>

Метод позволяет одновременно существенно упростить за счет уменьшения почти в два раза числа технологических операций, устранения наиболее длительной операции: растворения щелочных металлов и вообще использования таких активных реагентов, требующих специальных предосторожностей при работе, и повысить выходы целевых продуктов почти до количественных. Кроме того, способ имеет отличную воспроизводимость.

В Таблице 1 приведены примеры соединений полученных разработанным нами методом с указанием выхода.

**Таблица 1.** Выход ТГАП при сплавлении с NaOH.

Вещество	Выход, %	Вещество	Выход, %
$\text{PzH}_2$	95	$\text{ThphcH}_2$	82
$(^i\text{Bu})_4\text{PzH}_2$	97	$\text{ThnphcH}_2$	75
$\text{QxcH}_2$	95	$\text{PcH}_2$	72
$\text{QlcH}_2$	70	$(^i\text{Bu})_4\text{PcH}_2$	98
$\text{PyH}_2$	80	$(^n\text{Bu})_8\text{PcH}_2$	82

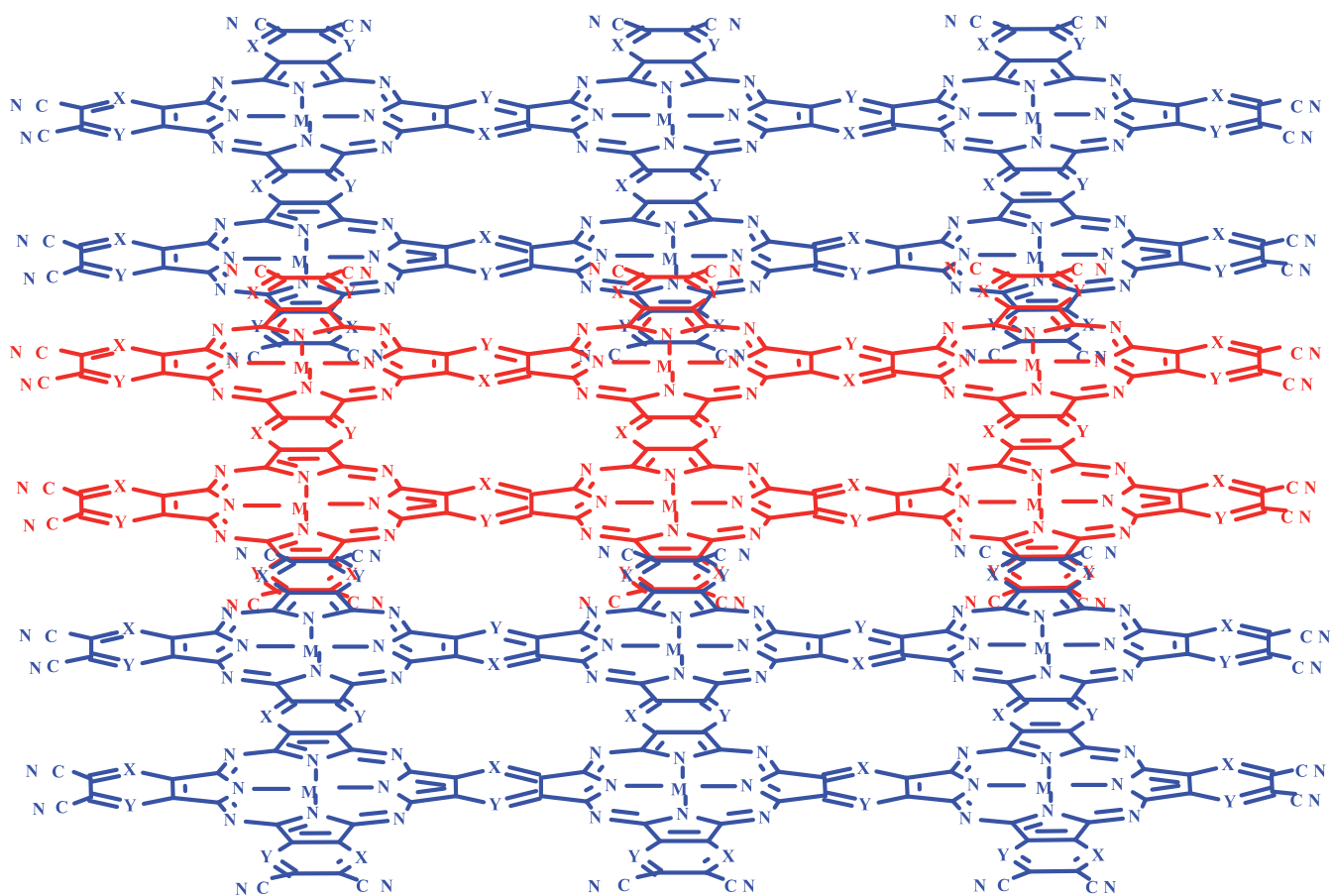


Рисунок 7. Упорядочение макромолекул сетчатых политетрагетероаренопорфразинов в твердой фазе.

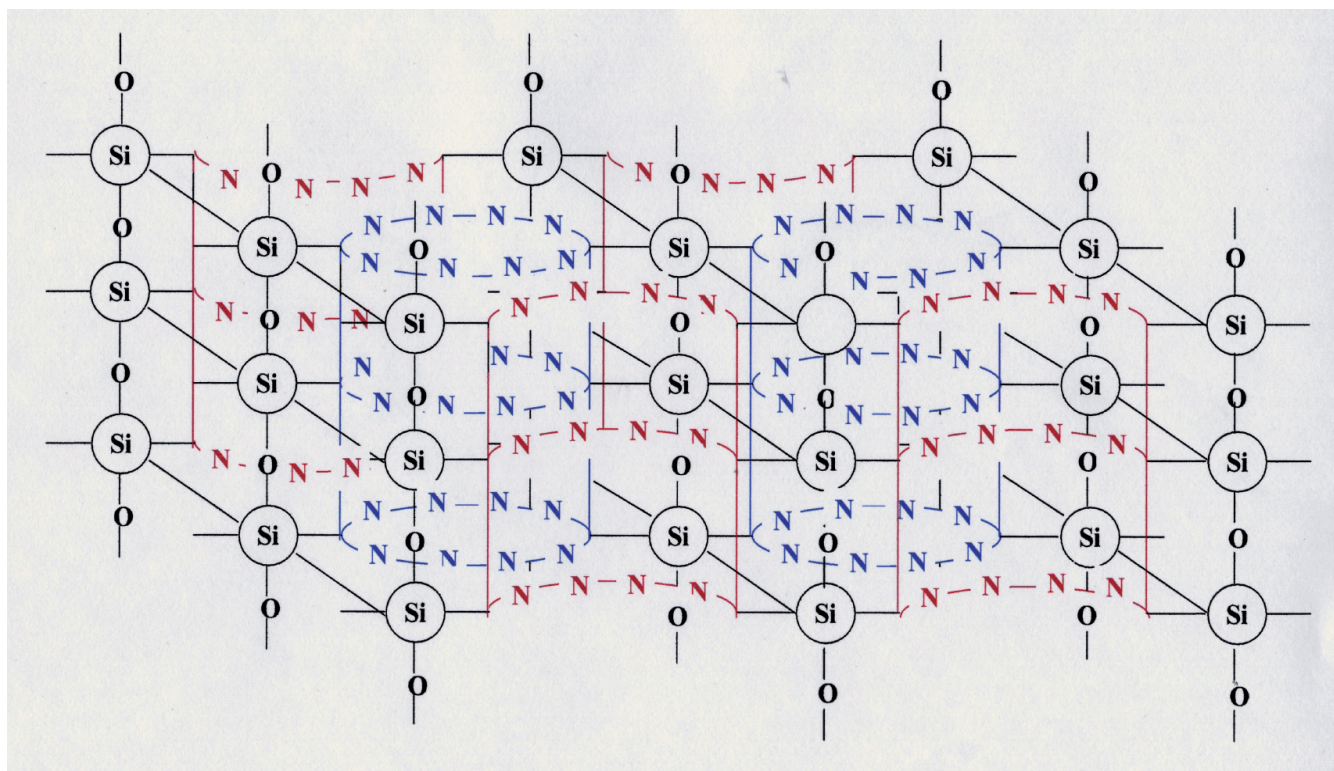


Рисунок 8. Комплексообразование макромолекул сетчатых политетрагетероаренопорфразинов на ионах четырехвалентных элементов ( $\text{SiCl}_4$ ).

Этим же методом могут быть получены арилзамещенные тетраазапорфины, например октафенилпорфиразин и тетра-(2,3-пиразино-[5,6-f]-1,10-фенантролино)порфиразин.

Механизм образования лигандов тетрагетероаренопорфиразинов не совсем ясен, однако есть основания предполагать, что мы имеем дело с процессом, аналогичным ионной полимеризации непредельных соединений с термодинамическим и стерическим контролем степени полимеризации.

Интересно, что ряд гетероароматических *o*-динитрилов образуют лиганды тетрагетероаренопорфиразинов с превосходным выходом просто при нагревании до указанных температур без добавления других реагентов – источников ионов металлов. Это относится в первую очередь к дицианопиразину и его производным, включая алкилированные и линейнобензоаннелированные.

Периферия тетрапиррольных макрогетероциклов представляет широкие возможности для реализации химических превращений, позволяющих синтезировать новые соединения, недоступные другим путем. При этом остов молекулы, обладающий уникальной геометрической и электронной структурой и не затрагиваемый в рассматриваемых процессах, оказывает настолько заметное влияние на ход последних, что можно вести речь о проявлении “синтетического макроциклического эффекта”.

С другой стороны химическая модификация периферии макроцикла существенно влияет на важнейшие характеристики этих соединений и может служить удобным инструментом направленного конструирования органических материалов с заданными свойствами.

## Список литературы

## References

1. Linstead R.P., Noble E.G., Wreghit J.M. *J. Chem. Soc.* **1937**, 911 – 921.
2. Borodkin V.F. *Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1959**, 2, 424-429 (in Russ).
3. Makarova E.A., Kopranenkov V.N., Shetscov V.K., Lukyanets E.A. *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1994**, 1043-1048 (in Russ).
4. Korzhenevskiy A.B., Markova L.V., Koifman O.I. *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1992**, 1068 - 1071 (in Russ).
5. Kudrevich S.V., van Lier J.E. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 156, 163-182.
6. Markova L.V., Korzhenevskiy A.B., Koifman O.I., Galpern M.G. *Zh. Khim. Nevodn. Rastv.* **1992**, 1, 207-209 (in Russ).
7. Galpern M.G., Lukyanets E.A. *Khim. Geterotsikl. Soed.* **1972**, 6, 858 - 859 (in Russ).
8. Zimcik P., Novakova V., Miletin M., Kopecky K. *Macroheterocycles* **2008**, 1, 21-29.
9. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. *Zh. Obshch. Khim.* **2008**, 78, 1379-1385 (in Russ).
10. Marinina L.E., Mixailenko S.A., Lukyanets E.A. *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, 43, 2025-2029 (in Russ).
11. Ul-Haq A., Stuzhin P.A. *Macroheterocycles* **2008**, 1, 82-84.
12. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. *Zh. Obshch. Khim.* **2008**, 78, 1214-1218 (in Russ).
13. Maulding D.R. *J. Heterocyclic Chem.* **1988**, 25, 1771 - 1777.
14. Maulding D.R. <http://www.freepatentsonline.com/4766218.html>
15. Maulding D.R. <http://www.freepatentsonline.com/4757146.html>
16. Koifman O.I., Korzhenevsky A.B., Krylova E.V., Zelenov A.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 8, 732.
17. Brakhanova O.O., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, 10, 718.
18. Korsakova I.E., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, 10, 723.
19. Korzhenevsky A.B., Markova L.V., Efimova S.V., Koifman O.I., Krylova E.V. *Zh. Obshch. Khim.* **2005**, 75, 1036-1040 (in Russ).
20. Korzhenevsky A.B., Markova L.V., Efimova S.V., Koifman O.I., Zelenov A.A. *Zh. Obshch. Khim.* **2005**, 75, 1041-1045 (in Russ).
21. Korzhenevsky A.B., Efimova S.V., Zelenov A.A., Koifman O.I. *Zh. Obshch. Khim.* **2006**, 76, 858-861 (in Russ).
22. Petropavlovskaya Ju.I., Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2008**, 12, 675.
23. Belozeroва Ju.I., Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. In *The Abstracts of VI Open Ukrainian Conference of Young Scientists on Polymer Science “VMS-2008”*. Ukraine, Kiev, **2008**, 132.
24. McKeown N.B., Jook C.M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1990**, 1, 1169-1172.
25. Kudrevich S.V., van Lier J.E., Galpern M.G., Lukyanets E.A. *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1718-1723.
26. Nemykin V.N., Kobayashi N., Mytsyk V.M., Volkov S.V. *Chem. Lett.* **2000**, 546-548.
27. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, 10, 724.
28. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269536 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
29. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269530 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
30. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269532 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
31. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269533 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
32. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269534 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.
33. Efimova S.V., Korzhenevsky A.B., Koifman O.I. RF Patent №2269535 (10.02.2006) Bull. Izobr. **2006**, № 4.

Received 19.06.2009

Accepted 30.06.2009