

Комплексы *tert*-бутилзамещенных фталоцианинов меди и никеля как модификаторы пленок на основе поливинилхлорида и адсорбентов для газовой хроматографии

Г. В. Кувшинов,^a В. Е. Майзлиш,^a С. А. Кувшинова,^{a@} В. А. Бурмистров,^a
О. И. Койфман^{a,b}

^aИвановский государственный химико-технологический университет, НИИ Макрогетероциклических соединений, 153000 Иваново, Россия

^bИнститут химии растворов Российской академии наук, 153009 Иваново, Россия

@E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

Проведена оценка перспективности использования комплексов замещенных фталоцианинов меди и никеля в качестве компонентов функциональных материалов – поливинилхлоридных пленок и сорбентов для газовой хроматографии. Методами электронной спектрофотометрии, термогравиметрического анализа и физико-механических испытаний установлено, что тетра-(4-*tert*-бутил)фталоцианин меди и тетра-(3-нитро-5-*tert*-бутил)фталоцианин меди способствуют повышению термической устойчивости и сохранению оптических и прочностных свойств поливинилхлоридных пленок после светового старения. Методом газовой хроматографии показано, что сорбент на основе тетра(4-*tert*-бутил-5-нитро)фталоцианина никеля обладает высокой структурной селективностью по отношению к 3,5- и 3,4-диметилпиридинам.

Ключевые слова: Фталоцианины, комплексы, медь, никель, адсорбция, селективность, ПВХ-пленки, фотостабилизаторы.

Copper and Nickel Complexes of *tert*-Butyl Substituted Phthalocyanines as Modifiers for Films Based on Polyvinyl Chloride and Adsorbents for Gas Chromatography

Grigory V. Kuvshinov,^a Vladimir E. Maizlish,^a Sofya A. Kuvshinova,^{a@}
Vladimir A. Burmistrov,^a and Oscar I. Koifman^{a,b}

^aIvanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, 153000 Ivanovo, Russia

^bInstitute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153009 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: sofya.kuv@yandex.ru

The functional materials – polyvinyl chlorides (PVC)-films and sorbent for gas chromatography – on the base of complexes of substituted phthalocyanines copper and nickel was studied. On the basis of PVC many products are manufactured. As results of photodegradation under the influence of UV radiation, the material's physico-mechanical properties are worsened, transparency is reduced, and color changes occur. To ensure a high level of fade resistant products of PVC three compounds $\text{CuPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4$, $\text{CuPc}(3\text{-NO}_2)_4(5\text{-}t\text{-Bu})_4$, $\text{CuPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4(5\text{-NO}_2)_4$ were synthesized. Film samples used for this study were obtained from a 12 % solution in cyclohexane dried formation. The composition of substituted copper phthalocyanines were 0.5 mass content in 100 mass content of PVC each. The obtained samples were subjected to photo treatment under CES-375 lamp, at 375 Watts power, at a distance of 20 cm at 25 °C for 24, 48 and 72 hours. The electron absorption spectral prior and after the photo treatments of $\text{CuPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4$, $\text{CuPc}(3\text{-NO}_2)_4(5\text{-}t\text{-Bu})_4$, $\text{CuPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4(5\text{-NO}_2)_4$ pigmented film samples were registered by Shimadzu UV-2550

(Japan). Experimental data obtained demonstrated the immutabilities of the maxima even after 72 hours exposure under powerful UV radiation. Due to these high photostabilities and good compatibility with PVC, $\text{CuPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4$ and $\text{CuPc}(3\text{-NO}_2)_4(5\text{-}t\text{-Bu})_4$ can be used as pigmenting substances in the production of PVC-materials. The stationary phase for gas chromatography on the basis of $\text{NiPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4(5\text{-NO}_2)_4$ was studied. Chromatographic tests were carried out using "Shimadzu" GH-2014. Stationary phase was placed on the solid sorbent Chromaton N-AW (0.40-0.63). Degree of impregnation was 7.8 %. Metal column with length 1 m was used. Xylene, lutidin and picolin isomers were used as nonmesomorphic sorbates. The retention times for these sorbates were measured. The values of retention volumes were calculated. The decrease of retention volumes at increasing temperature was shown. The structural selectivity of the stationary phase on the basis of $\text{NiPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4(5\text{-NO}_2)_4$ was determined.

Keywords: Phthalocyanines, complexes, copper, nickel, adsorption, selectivity, PVC-films, photostabilizers.

Введение

На современном этапе одной из приоритетных задач научных исследований является создание функциональных материалов с заданными свойствами. Для этой цели одними из перспективных объектов признаются макрогетероциклы – порфирины, фталоцианины и их металлокомплексы.

Уникальные свойства фталоцианинов привлекают внимание ученых и практиков уже не одно десятилетие.^[1-7] Неослабевающий интерес к фталоцианинам обусловлен наличием у них ряда интересных с научной точки зрения и важных в плане практического использования характеристик, в число которых, к примеру, входят ценные красящие свойства металлокомплексов фталоцианина и его многочисленных производных.^[8] Комплексы фталоцианина с Cu, Ni, Co, Zn, Al и др., их галогенпроизводные и сульфокислоты обладают весьма высокой для органических соединений термостойкостью, светопрочностью, инертностью к щелочам, кислотам, малой растворимостью в большинстве растворителей, высокой укрывистостью, чистотой и интенсивностью окраски,^[2] в связи с чем они могут быть полезны в такой важной области знаний, как бионика,^[9] а также как высококачественные пигменты.^[10]

В последнее время возможности использования ценных свойств фталоцианинов существенно расширились благодаря открытию и изучению их полупроводниковых свойств,^[11] синтезу полимерных фталоцианинов.^[12] Ценной и полезной возможностью металлофталоцианинов является их способность выступать в качестве катализаторов различных химических, электрохимических и фотохимических процессов.^[13] Каталитическую активность металлофталоцианинов в окислительно-восстановительных реакциях связывают как с природой комплексообразователя, так и самого макрокольца. Установлено, что наиболее активными в реакции окисления сернистых соединений являются фталоцианин кобальта и его некоторые замещенные.^[2]

Зачастую практическое использование фталоцианинов сдерживается их чрезвычайно низкой растворимостью в органических растворителях. Введение объемистых заместителей в молекулы этих соединений, например, *трет*-бутильных, сообщает им хорошую растворимость, вследствие чего *трет*-бутилзамещенные фталоцианины проявляют ряд ценных прикладных свойств.^[14, 15]

Особый интерес вызывают так называемые бифункционально замещенные или смешанно-замещенные фталоцианины, содержащие в ароматических кольцах одновременно два различных по своей природе заместителя.^[2,16] Недавно были синтезированы тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианин и его металлокомплексы.^[17] Присутствие в *орто*-положении к *трет*-бутильным группам нитрозаместителей, вероятно, может сообщить полученным новым представителям тетрапиррольных соединений ряд свойств, позволяющих использовать их в различных областях науки и техники. Известно, что они окрашивают полимерные материалы и полиэфирные волокна в голубой или синий цвет, а тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианин кобальта катализирует реакцию окисления диэтилдитиокарбамата натрия.^[17] Тем не менее потенциальные возможности этих соединений в плане практического использования далеко не исчерпаны. В данной работе представлены результаты исследования некоторых функциональных материалов, а именно, поливинилхлоридных пленок и сорбентов для газовой хроматографии, компонентами которых являются бифункционально замещенные металлофталоцианины.

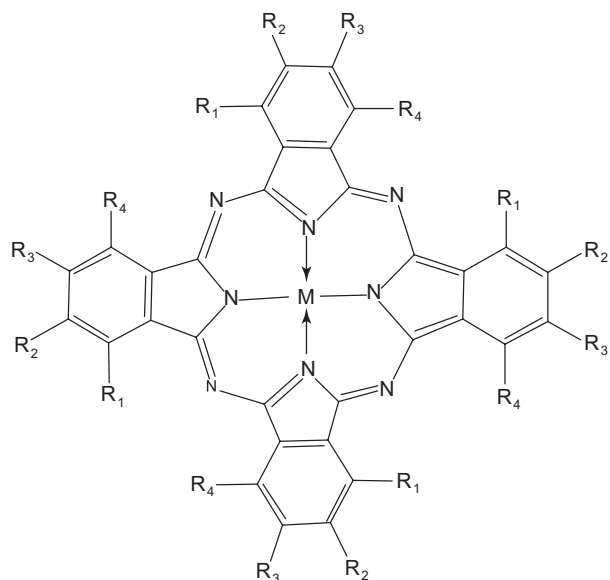
Экспериментальная часть

Для получения пленок использовали тетра-(4-*трет*-бутил)фталоцианин меди $\text{CuPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4$, тетра-(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианин меди $\text{CuPc}(3\text{-NO}_2)_4(5\text{-}t\text{-Bu})_4$, тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианин меди $\text{CuPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4(5\text{-NO}_2)_4$, для приготовления сорбента для газовой хроматографии использовали тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианин никеля $\text{NiPc}(4\text{-}t\text{-Bu})_4(5\text{-NO}_2)_4$ ^[17] (Рисунок 1).

В качестве полимера для получения пленок использовали суспензионный поливинилхлорид ПВХ С 7059М (производства ООО «Дзержинск Хим», г. Дзержинск), размер частиц 100–200 мкм, молекулярная масса – 40000-145000, константа Фикентчера $K_{\phi}=70$, $\rho=1.35\text{--}1.43$ г/см³, $T_{\text{ст.}}=75\text{--}80$ °С, $T_{\text{пл.}}=150\text{--}200$ °С.

В качестве растворителей использовали циклогексанон (Aldrich, использовали без дополнительной очистки) и хлороформ (ЗАО «Химреактив», использовали без дополнительной очистки).

Пленочные образцы для исследований получали методом полива 11 %-го раствора ПВХ в циклогексаноне на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Содержание макрогетероциклических модификаторов составляло 0.5 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера.



$R_1=R_3=R_4=H$, $R_2=t\text{-Bu}$ [$C(CH_3)_3$], $M=Cu$, $CuPc(4-t\text{-Bu})_4$
 $R_1=NO_2$; $R_2=R_4=H$; $R_3=t\text{-Bu}$, $M=Cu$, $CuPc(3-NO_2)_4(5-t\text{-Bu})_4$
 $R_1=R_4=H$; $R_2=t\text{-Bu}$; $R_3=NO_2$, $M=Cu$, $CuPc(4-t\text{-Bu})_4(5-NO_2)_4$
 $R_1=R_4=H$; $R_2=t\text{-Bu}$; $R_3=NO_2$, $M=Ni$, $NiPc(4-t\text{-Bu})_4(5-NO_2)_4$

Рисунок 1. Объекты исследования.

Электронные спектры поглощения пленочных образцов регистрировали на приборе Shimadzu UV-2550 (Япония).

Термогравиметрический анализ пленочных образцов проводили на приборе NETZSCH STA A-0177-M (Германия). Тестирование образцов проводили в динамическом режиме в алюминиевых тиглях в токе аргона. Скорость подъема температуры составляла 5.0 К/мин, навеска 2–5 мг. Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием компьютерной программы NETZSCH Proteus Analysis.

Полученные образцы подвергали световому старению путем экспонирования под лампой ДРТ-375 мощностью 375 Вт на расстоянии 20 см при 25 °С в течение 24, 48 и 72 часов.

Из исходных (до старения) и подвергнутых старению пленок вырезали стандартные образцы в форме прямоугольника шириной 10 мм и длиной 100 мм. Предельное отклонение по размерам составляет ± 0.2 мм. Толщину образца измеряли с помощью толщиномера ИЗВ-1 с погрешностью 0.5 мкм. Образцы закрепляли в зажимах разрывной машины РМ-30-1 и определяли нагрузку, при которой происходит разрыв образца F_i . Скорость раздвижения зажимов испытательной машины составляет 100 мм/мин.

Прочность при разрыве (σ , МПа) рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{F_i}{A_i},$$

где F_i – разрывная нагрузка, МПа; A_i – сечение образца.

Для получения сорбента $NiPc(4-t\text{-Bu})_4(5-NO_2)_4$ (0.308 г) наносили на твердый носитель Chromaton N-AW с удельной поверхностью 1 м²/г и размером частиц 0.40–0.63 мм (5.15 г) путем упаривания из раствора хлороформа. Полученным сорбентом под вакуумом заполняли металлическую колонку размером 3×1000 мм, предварительно промытую ацетоном, которую затем кондиционировали в токе гелия в течение 4 ч при температуре 180 °С.

Времена удерживания сорбатов измеряли на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014 (Япония) с пламенно-ионизационным детектором. Хроматограф снабжен программным обеспечением Shimadzu GCsolution Chromatography Data System Version 2.4. С помощью данного программного обеспечения в ходе эксперимента устанавливается и поддерживается постоянная температура колонки, испарителя и детектора с точностью ± 0.1 °С, расход (60 мл/мин) и давление газа-носителя (гелия) на входе и выходе из колонки, производится регистрация времени удерживания тестовых сорбатов в хроматографической колонке.

Для того чтобы условия эксперимента соответствовали предельному разбавлению, а концентрация сорбата – линейному участку изотермы растворения, в колонку вводили малые – не более 0.1 мкл – объемы сорбатов. Замеры проводили с помощью системы автоматического закола проб Shimadzu AOC-20i шприцем Shimadzu объемом 10 мкл. Мертвое время удерживания определяли по пропану. Удельные удерживаемые объемы тестовых сорбатов вычисляли по уравнению:

$$V_g = \frac{T_R - T_0}{m} \cdot F \cdot j,$$

где τ_R – время удерживания сорбата, с; τ_0 – время удерживания несорбирующегося газа (метана), с; F – расход гелия, мл/мин; m – масса неподвижной жидкой фазы, г; j – фактор сжимаемости газа, который зависит от давления на входе в колонку $P_{вх}$ и $P_{атм}$:

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_{вх}/P_{атм})^2 - 1}{(P_{вх}/P_{атм})^3 - 1},$$

Для оценки структурной селективности использовали фактор селективности по Херингтону:

$$\alpha = \frac{\tau_{II}}{\tau_M},$$

где τ_{II} , τ_M – время удерживания пара- и мета-изомеров, с.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы исследованы свойства пленок из жесткого ПВХ, предназначенных для упаковки светочувствительных лекарственных средств. Под влиянием световой энергии, способной поглощаться полимером, наблюдается фотодеструкция ПВХ, в результате чего резко ухудшаются физико-механические свойства материала, уменьшается его прозрачность, изменяется цвет, при этом распад ПВХ вызывает достаточно узкий спектр УФ-излучения ($\lambda=290\text{--}390$ нм). УФ-свет пагубно действует и на лекарственные средства. Методика получения ПВХ пленок, модифицированных медными комплексами бифункционально замещенных фталоцианинов, приведена в экспериментальной части. Рецептура композиций и результаты испытаний приведены в Таблице 1.

Электронные спектры поглощения пленочных образцов, окрашенных $CuPc(4-t\text{-Bu})_4$ и $CuPc(3-NO_2)_4(5-t\text{-Bu})_4$, свидетельствуют о неизменности максимумов поглощения даже после 72 часов облучения мощным УФ-излучением. Пик поглощения в случае комплекса

Таблица 1. Рецепттура и результаты испытаний поливинилхлоридных пленок

Ингредиент	№1	№2	№3	№4
ПВХ С-70	1 г	1г	1г	1г
Циклогексанон	8 мл	8 мл	8 мл	8 мл
CuPc(4- <i>t</i> -Bu) ₄	–	0.005 г	–	–
CuPc(3-NO ₂) ₄ (5- <i>t</i> -Bu) ₄	–	–	0.005 г	–
CuPc(4- <i>t</i> -Bu) ₄ (5-NO ₂) ₄	–	–	–	0.005 г
Результаты испытаний*				
Максимум поглощения, λ, нм	583/563	681/680	677/676	678/–
Оптическая плотность, D, у. ед.	0.068/0.057	0.092/0.090	0.153/0.152	0.166/–
Температура начала разложения, t _н , °С	169	208	203	195
Конечная температура разложения, t _к , °С	291	318	308	292
Прочность при растяжении, МПа	25/22	29/27	30/29	29/25

*числитель – до старения, знаменатель – после старения.

CuPc(4-*t*-Bu)₄(5-NO₂)₄ в аналогичных условиях светоста- рения пропадает.

Термостойкость полученных пленочных матери- алов, т.е. их способность сохранять состав и строение при повышенной температуре, оценивали по значениям температур начала разложения образцов t_н, соответст- вующих потере массы 1 %, и конечным температурам раз- ложения t_к, при которой происходит полное разложение образцов. Данные Таблицы 1 свидетельствуют о весьма заметном увеличении как t_н, так и t_к при модификации ПВХ-композиций металлокомплексами замещенных фталоцианинов, причем наибольший эффект достигается в случае CuPc(4-*t*-Bu)₄ и CuPc(3-NO₂)₄(5-*t*-Bu)₄. Добавки этих же соединений в большей степени способствуют сохранению прочностных характеристик пленочных образцов.

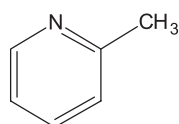
Таким образом, обладая хорошей совместимостью с ПВХ, пигменты CuPc(4-*t*-Bu)₄ и CuPc(3-NO₂)₄(5-*t*-Bu)₄ способны защитить ПВХ и, соответственно, лекарствен- ные средства от воздействия УФ-излучения, а также обе- спечить пленкам высокую термостабильность и цвето- стойкость при сохранении прочности в видимой области света. Пленки, содержащие макрогетероциклические соединения CuPc(4-*t*-Bu)₄ и CuPc(3-NO₂)₄(5-*t*-Bu)₄,

также могут быть использованы в качестве экранов от УФ-излучения.

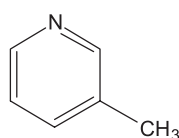
С целью расширения областей практического приме- нения на следующем этапе работы тетра(4-*трет*-бутил- 5-нитро)фталоцианин никеля NiPc(4-*t*-Bu)₄(5-NO₂)₄ был исследован в качестве стационарной фазы в газовой хроматографии. Для оценки структурной селективности NiPc(4-*t*-Bu)₄(5-NO₂)₄ использовали пары тестовых сор- батов: 3,4-/3,5-лутидины, 2-,3-,4-пиколины (в скобках приведены t_{кип}, °С):

Удерживаемый объем и соответствующее ему вре- мя удерживания в газовой хроматографии являются основными характеристиками сорбата. На основании проведенного хроматографического эксперимента рас- считаны отношения приведенных времен удерживания пар пространственных изомеров α=τ₁/τ₂ и удельные удер- живаемые объемы (Таблицы 2–4). Зависимость lnV_г от обратной температуры колонки приведена на Рисунке 2. Наблюдается постепенное уменьшение удерживаемых объемов исследуемых сорбатов с ростом температуры.

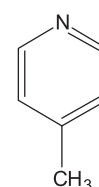
Наибольший практический интерес представляют значения коэффициентов структурной селективности разделения 3,4/3,5-лутидинов и 4/3-пиколинов, как изо- меров с наиболее близкими температурами кипения.



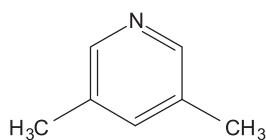
2-пиколин (128,8)



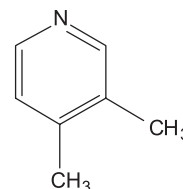
3-пиколин (144,0)



4-пиколин (145,4)



3,5-лутидин (172,2)



3,4-лутидин (179,1)

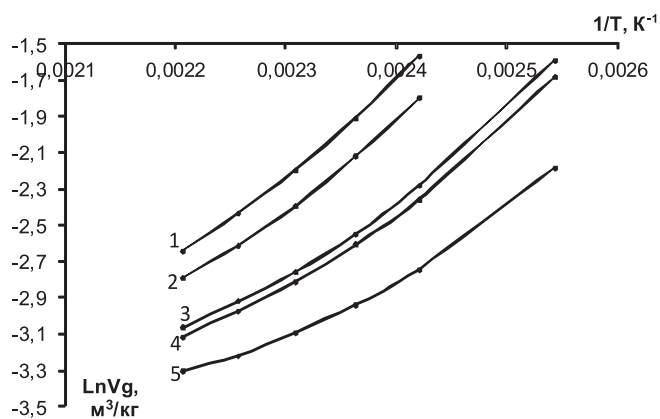


Рисунок 2. Зависимость логарифмов удельных удерживаемых объемов от обратной температуры колонки (1 – 3,4-лутидин, 2 – 3,5-лутидин, 3 – 4-пиколин, 4 – 3-пиколин, 5 – 2-пиколин).

Ранее попытки разделения этих пар пространственных изомеров производных пиридина предпринимались на жидкокристаллических стационарных фазах. Так, сорбент на основе мезоморфного 4-бутилокси-4'-формилазобензола имеет коэффициент структурной

селективности разделения 3,4- и 3,5-лутидинов 1.27.^[18] Изученный авторами ^[19] супрамолекулярный 4-цианофениловый эфир 4[4'-(2-гидроксиэтилокси)фенилазо]коричной кислоты обладает более высоким значением коэффициента структурной селективности по отношению к высококипящим изомерам, в частности, к 3,4- и 3,5-лутидинам ($\alpha=1,30$). Структурная селективность мезофазы супрамолекулярного высоко-температурного трициклического 4-(4-цианофенил)-4'-(4-гидроксигексилокси)-бензилиденанилина по отношению к 3,4- и 3,5-лутидинам составляет 1.40.^[19] Жидкокристаллические комплексы меди и никеля также проявляют избирательность по отношению к близкокипящим изомерам лутидина, однако значения α не превышают 1.30.^[20] Структурная селективность разделения 3- и 4-пиколинов на сорбентах, в которых в качестве стационарных фаз использовались жидкокристаллические слабополярный 4,4'-диметоксиазоксибензол и супрамолекулярный 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-азоксибензол, составляет 1,11 и 1,17 соответственно. Никелевый комплекс 5,10,15,20-тетракис [3',5'-ди-(2''-метилбутилокси)фенил]-порфина проявляет высокую структурную селективность по отношению к 3,5- и 3,4-лутидинам ($\alpha=1.43$), 4- и 3-пиколином ($\alpha=1.11$)

Таблица 2. Значения средних времен удерживания сорбатов.

t, °C	Среднее время удерживания сорбатов t, с				
	3,4-лутидин	3,5-лутидин	2-пиколин	3-пиколин	4-пиколин
120	–	–	71.82	118.74	129.87
140	134.76	107.19	42.09	61.92	66.93
150	96.87	78.69	35.04	48.90	51.81
160	73.47	60.57	30.45	40.29	42.66
170	58.62	49.20	27.12	34.77	36.66
180	48.30	41.58	25.35	30.54	32.25

Таблица 3. Значения структурной селективности сорбатов.

t, °C	Структурная селективность, α			
	3,4/3,5 лутидины	3/2 пиколины	4/3 пиколины	4/2 пиколины
120	1.25	1.65	1.09	1.80
140	1.23	1.47	1.08	1.59
150	1.21	1.39	1.06	1.47
160	1.19	1.32	1.06	1.40
170	1.16	1.28	1.05	1.35
180	1.26	1.20	1.05	1.27

Таблица 4. Значения удельного удерживаемого объема сорбатов.

t, °C	Удельный удерживаемый объем Vg, м³/кг				
	3,4-лутидин	3,5-лутидин	2-пиколин	3-пиколин	4-пиколин
120	–	–	0.1122	0.1855	0.2028
140	0.2077	0.1652	0.0640	0.0942	0.1018
150	0.1475	0.1198	0.0526	0.0734	0.0778
160	0.1105	0.0911	0.0451	0.0597	0.0633
170	0.0870	0.0730	0.0397	0.0509	0.0537
180	0.0709	0.0610	0.0366	0.0441	0.0466

и позволяет эффективно разделять другие позиционные изомеры пиридина.^[21]

Структурная селективность сорбента на основе NiPc(4-*t*-Bu)₄(5-NO₂)₄ несколько ниже аналогичных показателей сорбента на основе никелевого комплекса 5,10,15,20-тетраakis[3',5'-ди-(2''-метилбутилокси)фенил]-порфина, однако она достаточна для того, чтобы рекомендовать NiPc(4-*t*-Bu)₄(5-NO₂)₄ в качестве стационарной фазы для газовой хроматографии в процессах количественного анализа смесей органических соединений. По нашему мнению это может быть связано со способностью исследуемого металлофталоцианина образовывать координационные связи между электронодонорными сорбатами и катионом металла в аксиальных комплексах.

Заключение

Исследования свойств функциональных материалов – поливинилхлоридных пленок и сорбента для газовой хроматографии – показали следующее.

Пигменты CuPc(4-*t*-Bu)₄ и CuPc(3-NO₂)₄(5-*t*-Bu)₄, введенные в поливинилхлоридные пленочные материалы в количестве 0.5 массовых частей на 100 массовых частей полимера, способны защитить ПВХ от воздействия УФ-излучения, а также обеспечить пленкам высокую термостабильность и цветостойкость при сохранении прочностных характеристик.

Методом газожидкостной хроматографии исследованы селективные свойства сорбента, в котором в качестве неподвижной фазы использовался комплекс NiPc(4-*t*-Bu)₄(5-NO₂)₄. Определены времена удерживания и удельные удерживаемые объемы сорбатов – изомеров лутидина и пиколина. Установлено, что максимальная структурная селективность сорбента составляет по 3,4-/3,5-лутидинам – 1.26 (180 °C), по 3/2-пиколинам – 1.65 (120 °C), по 4/3-пиколинам – 1.09 (120 °C), по 4/2-пиколинам – 1.80 (120 °C).

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение №14-23-00204).

References

Литература

1. Leznoff C.C., Lever A.B.P. *Properties and Applications*. New York: VCH Publishers. **1989**, Vol. 1, 436 p.; **1993**, Vol. 2, 436 p.; **1993**, Vol. 3, 303 p.; **1996**, Vol. 4, 524 p.
2. Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.E. *Modified Phthalocyanines and Their Structural Analogues*. Moscow:

- Krasand, **2012**. 480 p. (in Russ.) [Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги*. М.: Красанд, **2012**. 480 с.]
3. Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E., Kulinich V.P., Vorob'yov Yu.G., Islyaikin M.K. *Izv Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2005**, 48(7), 22–26 (in Russ.).
4. Elizarova G.L., Matvienko L.G., Lozhkina N.V., Maizlish V.E., Parmon V.N. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, 16, 285–288.
5. Stuchinskaya T., Kundo N., Gogina L., Schubert U., Lorenz A., Maizlish V. *J. Mol. Catal.* **1999**, 140, 235–240.
6. Kuznetsova N.A., Yuzhakova O.A., Strakhovskaya M.G., Slivka L.K., Kaliya O.L., Lukyanets E.A. *Macroheterocycles* **2013**, 6, 360–370.
7. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. *Macroheterocycles* **2012**, 5, 191–202.
8. Berezin B.D. *Problems of Solution Chemistry. Concentrated and Saturated Solutions*. Moscow: Nauka, **2002**. p. 145–169 (in Russ.) [Березин Б.Д. *Проблемы химии растворов. Концентрированные и насыщенные растворы*. М.: Наука, **2002**. с. 145–169].
9. Dolotova O.V., Kalia O.L. *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, 33, 111–115 (in Russ.).
10. Barkanova S.V., Volkov K.A., Avramenko G.V., Negrimovsky V.M., Lukyanets E.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines – Summary of Abstracts ICPP-4* **2006**, 10, 555.
11. Moroni L., Elisseff J.H. *Materials Today* **2008**, 11(5), 44–51.
12. Koifman O.I., Ageeva T.A., Porphyrin Polimers: Synthesis and Classification. In: *Advances in Porphyrin Chemistry* (Golubchikov O.A., Ed.). St. Petersburg: NII Khimii SPbGU, **2001**, Vol. 3, p. 260–283 (in Russ.) [Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры: синтез и классификация. В кн.: *Ученые химии порфиринов* (Голубчиков О.А., ред.). СПб: НИИ Химии СПбГУ, 2001, Т. 3, с. 260–283].
13. Fields K.B., Engle J.T., Scripthonak S., Kim C., Zhang X.P., Ziegler C.J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 749–751.
14. Ryabova A.V., Stratonikov A.A., Meerovich T.A., Loschenov V.B. *Russ. Bioterap. Zh.* **2006**, (1), 31–32 (in Russ.).
15. Baryshnikov A.Y., Loschenov V.B., Gerasimova G.K., Vorozhtsov G.N., Smirnova Z.S., Lukyanets E.A., Derkacheva V.M., Stratonnikov A.A., Oborotova H.A., Polozkova A.P., Kubasova I.Y., Meerovitch G.A., Orlova O.L., Borisova L.M. *Russ. Bioterap. Zh.* **2004**, (1), 54–60 (in Russ.).
16. Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E., Kulinich V.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, 77(1), 138–146 (in Russ.).
17. Rodionov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, 86(1), 96–101 (in Russ.).
18. Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Fokin D.S., Blokhina S.V., Koifman O.I. *Zh. Analit. Khim.* **2009**, 64, 521–524 (in Russ.).
19. Fokin D.S., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Blokhina S.V., Koifman O.I. *Liq. Cryst. and Their Appl.* **2009**, (1), 71–77 (in Russ.).
20. Krestov A.G., Blokhina S.V., Galyametdinov Y.G., Olkhovich M.V., Lokhanov V.V. *Zh. Fiz. Khim.* **1993**, 67(1), 151–154 (in Russ.).
21. Kuvshinov G.V., Litov K.M., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. In: *Siberian Youth Conference «Current Topics in Organic Chemistry»*, Sheregesh, March 21–27, **2015**, p. 154 (in Russ.).

Received 09.03.2016

Revised 26.09.2016

Accepted 02.10.2016