

Электрохимические свойства и электрополимеризация тетраakis(*пара*-аминофенил)порфина в дихлорметане

М. В. Тесакова,^a И. А. Попов,^a В. Б. Шейнин,^a А. С. Семейкин,^b
В. И. Парфенюк,^{a,b@} О. И. Койфман^{a,b}

Посвящается профессору Евгению Антоновичу Лукьянцу по случаю его 75-летнего юбилея

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

^bФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

@E-mail: vip@isc-ras.ru

*Исследование электрохимических свойств тетраakis(*пара*-аминофенил)порфина и электрополимеризацию проводили в растворе дихлорметана с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хроноамперометрии (ХА). В процессе электроокисления получена электропроводящая поли-порфириновая пленка, плотно сцепленная с поверхностью электрода. Методом ЦВА и ХА определен потенциал начала электрополимеризации тетраakis(*пара*-аминофенил)порфина, равный +0.83 В. Анализ электронных спектров поглощения показал, что в процессе электрополимеризации сохраняется π -сопряженная система макрогетероцикла, при этом порфириновые хромофоры в поли-порфириновой пленке не взаимодействуют. По результатам исследований методом ИК-спектроскопии можно предположить, что под действием поляризующих анодных потенциалов происходит полимеризация тетраakis(*пара*-аминофенил)порфина с образованием поли-порфириновой пленки с участием дигидрофеназиновых фрагментов. Для подтверждения природы полученного на электроде материала проведено его исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Анализ результатов, полученных методом ДСК, позволяет сказать, что пленка является одним из видов высокомолекулярных соединений, которые плавятся в широком интервале температур, а, именно, частично кристаллическим медленно кристаллизующимся полимером.*

Ключевые слова: Тетраakis(*пара*-аминофенил)порфин, циклическая вольтамперометрия, электрополимеризация.

Electrochemical Properties and Electropolymerization of Tetrakis(*para*-aminophenyl)porphyrin in Dichloromethane

Mariya V. Tesakova,^a Ivan A. Popov,^a Vladimir B. Sheinin,^a Alexander S. Semeikin,^b
Vladimir I. Parfenyuk,^{a,b@} and Oscar I. Koifman^{a,b}

Dedicated to Professor Evgenij A. Lukyanets on the occasion of his 75th Birthday

^aG.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

^bIvanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: vip@isc-ras.ru

*The study of electrochemical properties of tetrakis(*p*-aminophenyl)porphyrin and its electropolymerization was performed in dichloromethane solution by cyclic voltamperometry (CVA) and chronoamperometry (CA) methods. In the range of positive potentials from 0 to 0.87 V two peaks on CVA are observed and assigned to a reversible redox process.*

The maximum current of the oxidation increases with the number of cycles, while the minimum current of the reduction process decreases, i.e. the process of film growth dominates the process of its dissolution. During the electrooxidation process the electroconductive poly-porphyrin film highly adherenced with electrode surface was obtained. The potential of tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin electropolymerization was measured by CVA and CA methods and was found to be +0.83 V. The analysis of electronic absorption spectra has shown that π -conjugated system of macroheterocycle is preserved during the electropolymerization process and the porphyrin chromophores in the polymer film do not interact. On the basis of IR spectroscopic studies it may be supposed that under the polarizing anodic potentials the polymerization of tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin involving dihydrophenazine fragments occurs. To confirm the nature of the prepared material differential scanning calorimetry (DSC) studies of the film was carried out. The endothermic branch of the DSC curve is typical for partially crystalline polymers. The endothermic branch exhibits a low-temperature shoulder starting at -10 °C which is characteristic for polymer compounds melting in a wide temperature range. The heat of melting of the sample crystallites is 1.4 times higher than that for polyolefins (polyethelene, isotactic polypropylene). The maximum of the melting peak is found to be ~ 71 °C. The obtained results show that the film is a partially crystalline high-molecular compound which slowly melts in a wide temperature range.

Keywords: Tetrakis(p-aminophenyl)porphyrin, electropolymerization, cyclic voltamperometry.

Введение

Большое количество органических соединений разрабатывается, синтезируется и исследуется с целью использования их в качестве прекурсоров органических полимеров для создания оптико-электронных устройств.^[1-3] Многие исследователи используют для этой цели порфирины.^[4-6] Большое количество работ посвящено исследованию электрохимических свойств^[7-8] и применению порфиринов в качестве катализаторов,^[9-10] светоизлучателей и рецепторов, единиц хранения заряда.^[11-15]

Электроды, покрытые электроактивными полимерами, могут применяться в энергонакопителях, фото- и хемосенсорах, электроанализе, в процессах связанных с переносом заряда.^[16-17] Создание полимеров с заданными оптическими и электронными свойствами представляет значительный шаг вперед в создании электронных и оптико-электронных устройств таких, как органические светоизлучающие диоды, электрохромные элементы, солнечные батареи, органические тонкослойные транзисторы.^[18-23]

На сегодняшний день используют два основных способа для нанесения тонких органических пленок в оптико-электронных устройствах: термическое испарение и нанесение из раствора. Метод термического испарения требует использования материалов с высокой термической стабильностью и способностью сублимации. Второй метод широко используется благодаря низкой стоимости процесса. Метод нанесения из раствора предполагает использование хорошо растворимых веществ и сопровождается наличием большого количества отходов. Альтернативным методом получения электроактивного полимера является электрохимический. Этот метод не требует дополнительных реагентов, позволяет контролировать процесс электросинтеза путем варьирования параметров электролиза. Преимущества электроосажденных полимерных пленок показаны в ряде работ.^[24-29] Электрохимически осажденные полимеры обладают высокой стабильностью, плотно сцеплены с электродной поверхностью, обладают высокой способностью к процессу переноса заряда.

В настоящей работе представлены исследования, связанные с получением электропроводящих полипорфириновых пленок за счет процесса электрополимеризации из растворов тетраакис(*пара*-аминофенил)порфина, $H_2T(p-NH_2Ph)P$, в дихлорметане. Электрополимеризацию проводили методом циклической вольтамперометрии. В результате этого процесса получена полипорфириновая пленка, состав которой определен на основе анализа электронных спектров поглощения и ИК-спектров.

Экспериментальная часть

Для проведения электрохимических и спектрометрических исследований порфирин растворяли в дихлорметане ACS (Sigma-Aldrich, Inc.), который использовали без дополнительной очистки. Тетрабутиламмония перхлорат (ТВАР) (Sigma-Aldrich, Co.) использовали как фоновый электролит.

Синтез тетраакис(пара-аминофенил)порфина.^[30] Размешивали 6 г (7.6 ммоль) тетраакис(*пара*-нитрофенил)порфина с 300 мл конц. соляной кислоты 30 мин, добавляли 26 г (0.115 моль) дигидрата хлорида олова(II) и быстро нагревали до 80 °C, выдерживали при этой температуре 30 мин, затем охлаждали и разбавляли 300 мл воды. Осадок гидрохлорида тетраакис(*пара*-аминофенил)порфина отфильтровывали, растворяли в воде и обрабатывали раствором аммиака до изменения окраски смеси с зеленой на красно-коричневую. Осажденный тетраакис(*пара*-аминофенил)порфин промывали водой, высушивали, растворяли в хлороформе и хроматографировали на силикагеле, элюируя хлороформом. Раствор упаривали и порфирин перекристаллизовывали из смеси хлороформ – гексан. Выход 4.74 г (93 %). Электронный спектр хроматографически очищенного тетраакис(*пара*-аминофенил)порфина соответствовал литературным данным: R_f 0.71 (метанол). ЭСП (хлороформ) λ_{max} нм (lg ϵ): 654 (4,00), 597 (3,82), 562 (4,14), 524 (4,15), 428 (5,53). ¹H ЯМР ($CDCl_3$, вн. ст. ТМС) δ м.д.: 8,85с. (8H, β -H); 7,94д. (8H, o-H); 7,01д. (8H, m-H); 3,97ш.с. (8H, NH_2); -2,77с. (2H, NH).

Электрохимические измерения. Для изучения электрохимических свойств исследуемого порфирина и процесса электрополимеризации использовали метод циклической вольтамперометрии и метод хроноамперометрии. Электрохимические исследования проводили в свежеприготовленных растворах порфирина в дихлорметане с добавлением фонового электролита (0.1 М тетрабутиламмония перхлората). Концентрация исследуемого порфирина

составляла 10^{-3} моль/л. Электрохимические измерения и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали стержень из стеклоуглерода (Siggradur, Germany), боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой, и платиновую пластинку. Электродом сравнения служил промышленный насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Луггина. Противозлектродом служила платиновая проволока. Вспомогательный электрод отделяли от основного объема раствора стеклянной мембраной. Поляризацию рабочего электрода осуществляли с помощью потенциостата P-30SM, фирмы Elins (г. Черногоровка), который обеспечивает вывод измеряемых сигналов в цифровом формате, что позволяет производить компьютерную обработку экспериментальных данных. В начальный момент времени развертка потенциалов производилась в сторону положительных потенциалов. За начальный потенциал принимали значение потенциала рабочего электрода относительно насыщенного каломельного электрода без поляризующего потенциала. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Перед измерением окислительно-восстановительных (Red/Ox) потенциалов через раствор пропускали аргон в течение 10 минут для удаления кислорода, во время измерений аргон пропускали над раствором. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре. Потенциалы представлены относительно насыщенного каломельного электрода.

Электронные спектры поглощения в диапазоне 350-900 нм растворов тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане и порфирин-полимерной пленки на платиновом электроде, записывали с помощью спектрофотометра Avantes AvaSpec-2048-2 (Нидерланды), снабженным абсорбционным оптоволоконным датчиком для записи ЭСП оптически-прозрачных образцов.

ИК-спектры исследуемых соединений были получены на спектрометре Bruker Vertex 80 в области $4500-350\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,1\text{ см}^{-1}$ в таблетках спектрально чистого KBr. В ходе ИК исследования анализу подвергались образцы, представляющие собой соскобы полимеризованного вещества с поверхности электрода. Исследуемые образцы тщательно измельчались в агатовой ступке и смешивались с порошком KBr, после чего из смеси прессованием были сформированы таблетки.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). ДСК измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре марки DSC 204 F1 фирмы NETZSCH. Измерения проводились в интервале температур от -70 до $200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 градусов в минуту в атмосфере аргона. Погрешность определения ΔH процесса составляла $\pm 0,1$ Дж/г.

Результаты и обсуждение

Для получения поли-порфириновых пленок на основе тетракис(*para*-аминофенил)порфина и изучения процесса электрополимеризации использовали методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Осаждение на электроде пленки, плотно сцепленной с электродной поверхностью, происходит в области положительных потенциалов от 0 до $0,87\text{ В}$. На кривой ЦВА (Рисунок 1) наблюдаются два пика, соответствующие обратимому окислительно-восстановительному процессу, при этом ток максимума процесса окисления растет с увеличением количества циклов, в то время как ток минимума процесса восстановления уменьшается, т.е. процесс роста пленки преобладает над процессом ее растворения.

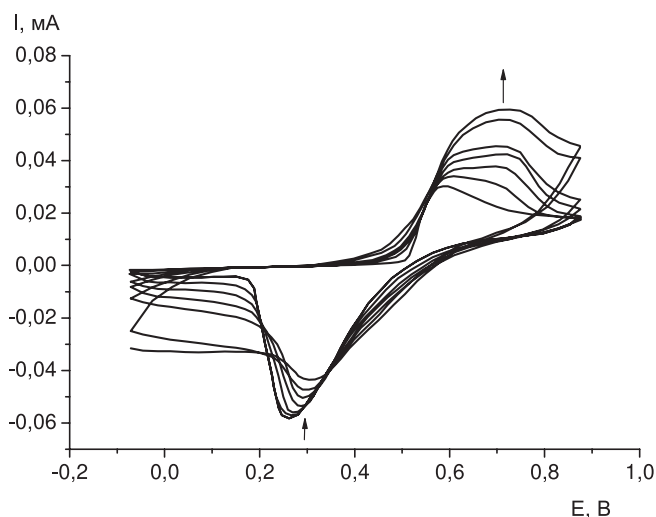


Рисунок 1. ЦВА раствора тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в интервале потенциалов от 0 до $0,87\text{ В}$.

Можно предположить, что полимеризация тетракис(*para*-аминофенил)порфина в процессе электроокисления происходит подобно электрополимеризации для простых ароматических соединений, имеющих функциональные группы в бензольном кольце.^[31] Для определения потенциала начала электрополимеризации использовали метод хроноамперометрии. На Рисунок 2b приведена потенциостатическая поляризационная кривая электроосаждения поли-тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане, построенная на основе метода ХА. Хроноамперограммы, полученные в интервале потенциалов от $0,5$ до $0,95\text{ В}$ с шагом 25 мВ , имеют вид, аналогичный хроноамперограмме, представленной на Рисунок 2а. Величина тока при каждом потенциале фиксировалась через 60 с , когда хроноамперограмма выходила на горизонтальный участок. Из анализа потенциостатической кривой можно определить потенциал начала электроосаждения поли-тетракис(*para*-аминофенил)порфина, равный $+0,83\text{ В}$, соответствующий значению потенциала, после достижения которого дальнейшее увеличение тока не наблюдалось. Полученное значение попадает в область потенциалов, соответствующих образованию пленки (Рисунок 1).

Электронный спектр поглощения пленки, осажденной на электроде, сходен со спектром рабочего раствора тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане, содержащем $0,1\text{ М Вu}_4\text{NClO}_4$ (Рисунок 3). И в спектре осажденной пленки, и в спектре рабочего раствора мономера исследуемого порфирина присутствует полоса поглощения *Soret* при 428 нм (Рисунок 2) и четыре полосы при более длинных волнах меньшей интенсивности. Анализ электронных спектров поглощения (Рисунок 3), полученных для рабочего раствора тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане и для осажденной пленки показывает, что в процессе электрополимеризации сохраняется π -сопряженная система макрогетероцикла, при этом порфириновые хромофоры в поли-порфириновой пленке не взаимодействуют.

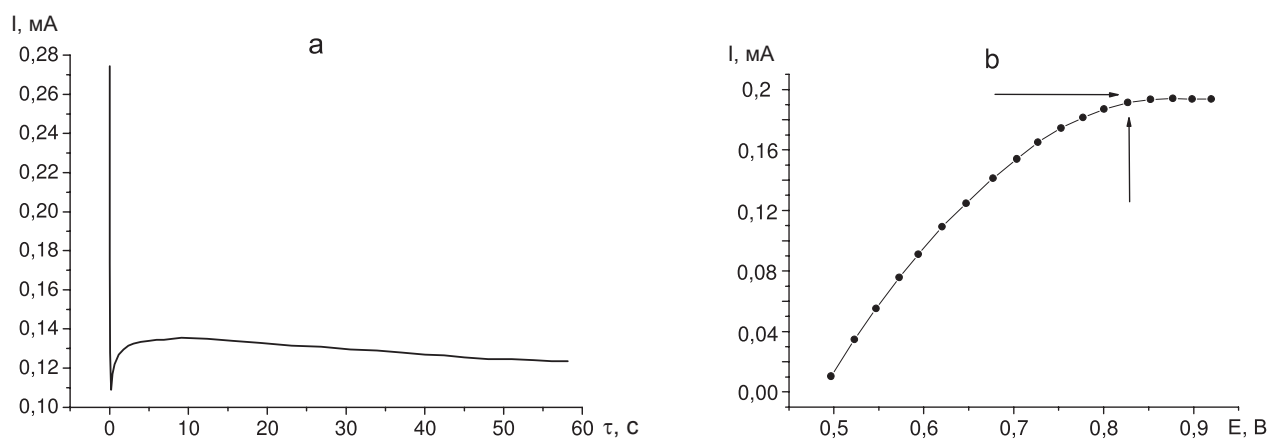


Рисунок 2. а - Хроноамперограмма электроосаждения поли-тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане при потенциале 0.65 В, б – потенциостатическая поляризационная кривая электроосаждения поли-тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане.

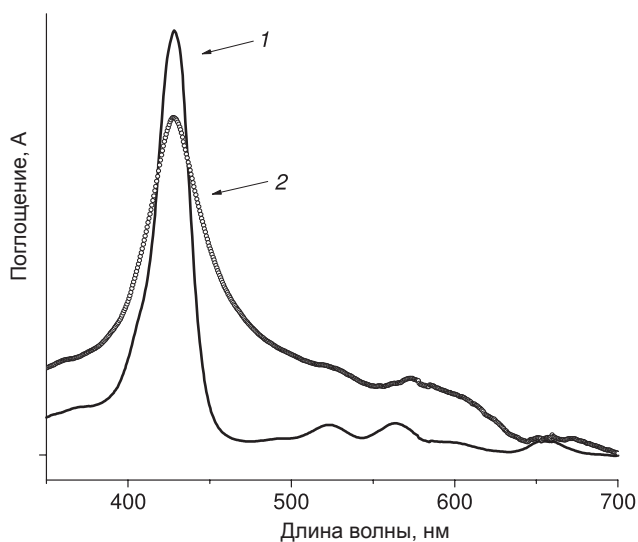


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения раствора $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в дихлорметане + 0.1 М Bu_4NClO_4 (1) и поли-порфириновой пленки на поверхности платинового электрода (2).

ИК-спектры использованы для изучения колебательных переходов для исходного $H_2T(p-NH_2Ph)P$ и пленки поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$, а также для выявления и доказательства первичной структуры $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в спектрах пленок, полученных электрохимическим осаждением.^[32] Спектры для исходного мономера и поли-ТАРР показывают интенсивные полосы симметричных и асимметричных колебаний аминогруппы в области 3300-3450 cm^{-1} с сильными деформационными колебаниями NH-связи в пиррольных кольцах порфина при 3214 cm^{-1} .^[11]

ИК-спектр осажденной на электроде полимерной пленки сходен со спектром исходного тетракис(*para*-аминофенил)порфина: пики для поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ слегка расширены и незначительно смещаются в коротковолновую область по сравнению с пиками для мономера. Аналогичная тенденция была отмечена для пленок

полианилина, где полоса поглощения NH-связи (около 3370 cm^{-1}) ослаблена и сдвинута, что связано с образованием внутри- и межмолекулярных водородных связей (N-H...N) между цепочками.^[33-34]

Другая характеристическая полоса поглощения для $H_2T(p-NH_2Ph)P$ находится в области от 1450 до 1500 cm^{-1} , которая характерна для деформационных колебаний связи C-N тетрапиррольных участков макроцикла.^[32,35] Спектры пленки поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$ содержат ряд полос, которые указывают на наличие дигидрофеназиновых структур. В ИК-спектре пленки при 1291 cm^{-1} и 1233 cm^{-1} наблюдаются пики, которые соответствуют валентным колебаниям связи C-NH-C, характерные для дигидрофеназина.^[36] Эти пики отсутствуют на спектре моно- $H_2T(p-NH_2Ph)P$. Анализ ИК-спектров позволяет предположить, что под действием поляризующих анодных потенциалов происходит полимеризация тетракис(*para*-аминофенил)порфина с образованием поли-порфириновой пленки с участием дигидрофеназиновых фрагментов.^[36] Образование пленки можно отнести к полимеризации через amino-группы, подобной образованию полианилина.^[31]

По результатам проведенных исследований можно предложить, что полимеризация тетракис(*para*-аминофенил)порфина происходит согласно Схеме 1.

Для подтверждения природы полученного на электроде материала проведено его исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Рисунок 5). Анализ полученных результатов позволяет сказать, что пленка является одним из видов высокомолекулярных соединений, которые плавятся в широком интервале температур, а именно, частично кристаллическим медленно кристаллизующимся полимером.^[37-39]

Выводы

Методом циклической вольтамперометрии из раствора тетракис(*para*-аминофенил)порфина в дихлорметане получена электропроводящая поли-порфириновая пленка. Методом ЦВА и хроноамперометрии определен

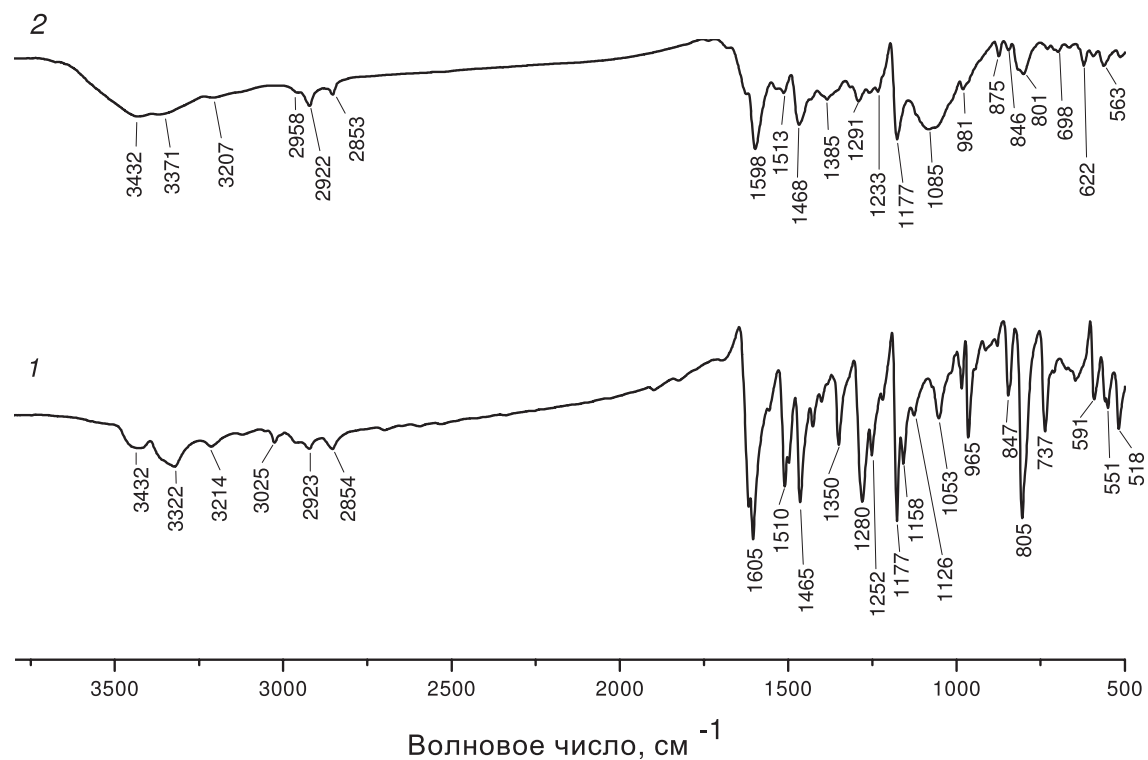
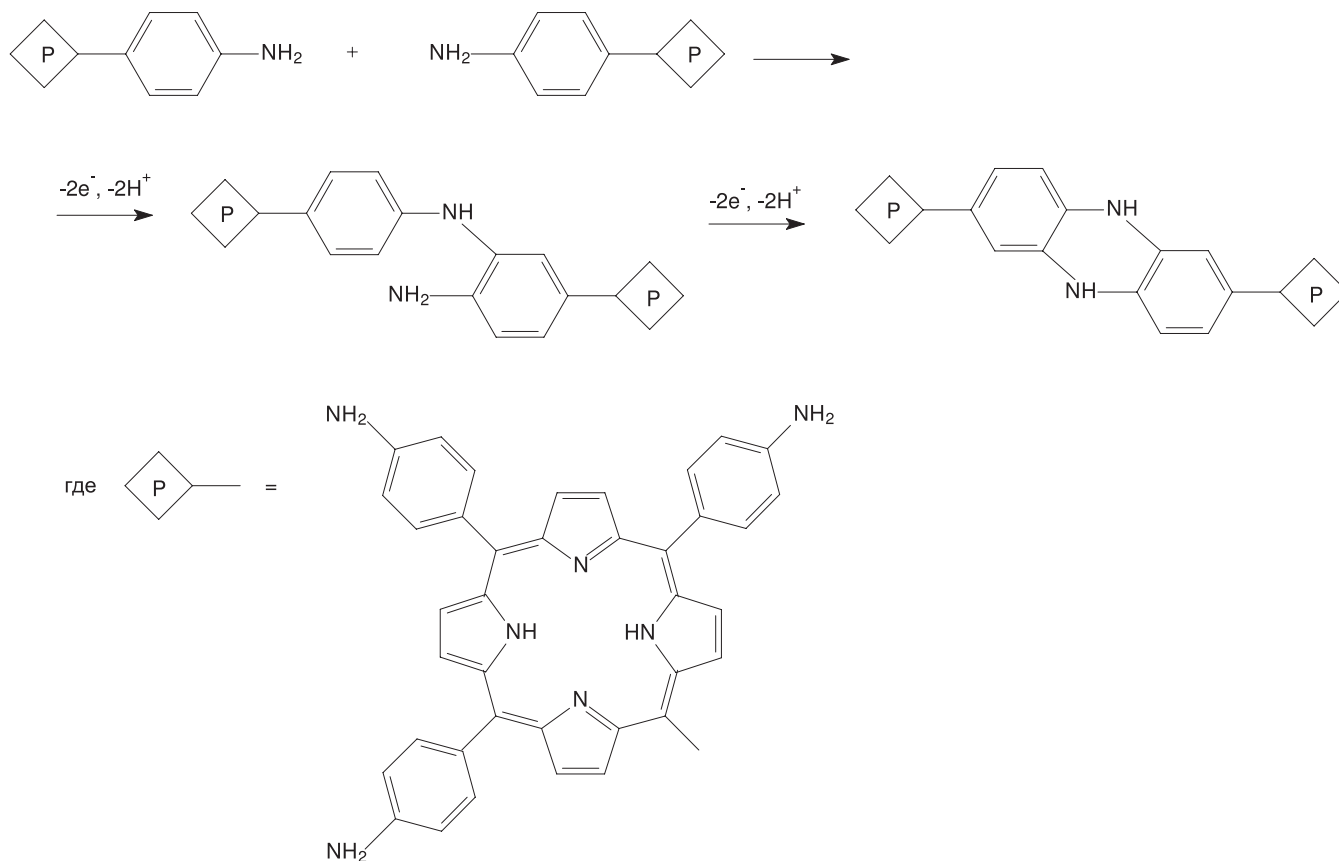


Рисунок 4. ИК-спектры исходного $H_2T(p-NH_2Ph)P$ - 1 и поли- $H_2T(p-NH_2Ph)P$, электроосажденного на электроде из раствора дихлорметана - 2.



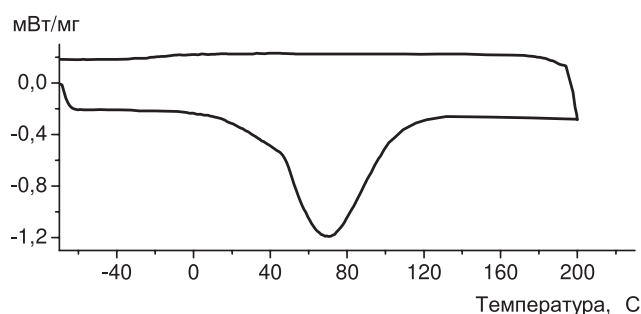


Рисунок 5. Результаты исследований полученного полимера методом ДСК.

потенциал начала электрополимеризации тетраakis(*пара*-аминофенил)порфина, равный +0.83 В. По результатам исследований методом электронной спектроскопии и ИК-спектроскопии можно предположить, что под действием поляризующих анодных потенциалов происходит полимеризация тетраakis(*пара*-аминофенил)порфина с образованием поли-порфириновой пленки с участием дигидрофеназиновых фрагментов. Методом ДСК определено, что полученная поли-порфириновая пленка является одним из видов высокомолекулярных соединений, которые плавятся в широком интервале температур, а, именно, частично кристаллическим медленно кристаллизующимся полимерам.

Список литературы

References

- Katz H.E., Huang J. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 71-92.
- Gendron D., Leclerc M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1225-1237.
- Kanibolotsky A.L., Perepichka I.F., Skabara P.J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2695-2728.
- Walter M.G., Wamser C.C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7563-7574.
- Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759-792.
- Umeyama T., Takamatsu T., Tezuka N., Matano Y., Araki Y., Wada T., Yoshikawa O., Sagawa T., Yoshikawa S., Imahori H. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10798-10806.
- Popov I.A., Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. *Macroheterocycles* **2012**, *5*, 131-135.
- Popov I.A., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2012**, *55*, 31-34.
- Noskov A.V., Tesakova M.V., Popov I.A., Parfenyuk V.I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2011**, *54*, 55-58.
- Tesakova M.V., Noskov A.V., Bazanov M.I., Berezina N.M., Parfenyuk V.I. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2012**, *86*, 9-13.
- The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith R., Guillard R., Eds.). Academic Press, USA, **2000**.
- Miyairi K., Itoh E., Hashimoto Y. *Thin Solid Films* **2003**, *438*, 147-152.
- Chen J., Burrell A.K., Campbell W.M., Officer D.L., Too C.O., Wallace G.G. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 329-337.
- Wrobel D., Lukasiewicz J., Goc J., Waszkowiak A., Ion R. *J. Mol. Struct.* **2000**, *555*, 407-417.
- Wrobel D. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6*, 417-429.
- Murray R.W. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 145-149.
- Zinger B., Miller L.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6861-6863.
- Lee C.-W., Lu H.-P., Lan C.-M., Huang Y.-L., Liang Y.-R., Yen W.-N., Liu Y.-C., Lin Y.-S., Diau E.W.-G., Yeh C.-Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1403-1412.
- Noh Y.Y., Azumi R., Goto M., Jung B.J., Lim E., Shim H.-K., Yoshida Y., Yase K., Kim D.-Y. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3861-3870.
- Zhou Y.-H., Zhang F., Tvingstedt K., Barrau S., Li F., Tian W., Inganaes O. *App. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 233308-233308-3.
- Hou L., Huang F., Peng J., Wu H., Wen S., Mo Y., Cao Y. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 2632-2634.
- Andryushkevich S.O., Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2011**, *47*, 494-502.
- Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Devillers Ch.H., Bezverkhy I., Heintz O. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3436-3442.
- Vorotyntsev M.A., Vasilyeva S.V. *Adv. Colloid Interface Scie.* **2008**, *139*, 97-149.
- Zhan K., Tieke B., Forgie J.C., Vilela F., Parkinson J.A., Skabara P.J. *Polymer* **2010**, *51*, 6107-6114.
- Lu B., Li Y., Xu J. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *643*, 67-76.
- Li M., Tang S., Shen F., Liu M., Li F., Lu P., Lu D., Hanif M., Ma Y.J. *Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, 287-291.
- Lapkowski M., Zak J., Karon K., Marciniak B., Prukala W. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4105-4116.
- Durantini J., Otero L., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Gervaldo M. *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, 4126-4134.
- Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, *18*, 1046-1047.
- Bettelheim A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1009-1017.
- Udal'tsov A.V., Kazarin L.A. *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *96*, 99-107.
- Trchova M., Sedenkova I., Konyushenko E.N., Stejskal J., Holler P., Ciric-Marjanovic G. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9461-9468.
- Zujovic Z.D., Zhang L., Bowmaker G.A., Kilmartin P.A., Travas-Sejdic J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3125-3135.
- Shimomura E.T., Phillippi M.A., Goff H.M., Scholz W.F., Reed C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6778-6780.
- Wheaton G.A., Stoel L.J., Stevens N.B., Frank C.W. *Appl. Spectrosc.* **1970**, *24*, 339-343.
- Mizerovskii L.N., Pochivalov K.V., Afanas'eva V.V. *Polymer Science, Series A* **2010**, *52*, 973-984.
- Pochivalov K.V., Rozhkova O.V., Vyalova A.N., Golovanov R.Yu., Barannikov V.P., Mizerovskii L.N. *Fibre Chem.* **2011**, *43*, 217-221.
- Mizerovskii L.N., Pochivalov K.V., Vyalova A.N., Rozhkova O.V., Golovanov R.Yu., Barannikov V.P., Zavadski A.E. *Fibre Chemistry* **2011**, *43*, 222-229.

Received 08.11.2012

Accepted 09.03.2013