

Особенности поверхностной модификации полиамидных мембран кобальтовым комплексом фталоцианина

Т. М. Зиядова,^{a@} В. А. Бурмистров,^{a,b} В. Е. Майзлиш,^a О. И. Койфман^{a,b}

^aНИИ Макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия

^bИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, 153045 Иваново, Россия

@E-mail: ziyadova_tm@mail.ru

Описан способ модификации пористых полиамидных мембран металлокомплексом фталоцианина и бифункциональным структурирующим агентом, а также изучены спектральные проявления поверхностной модификации. Произведен анализ полученных с помощью атомно-силовой микроскопии данных. Показано влияние модификации на пористую структуру полимерных мембран.

Ключевые слова: Полиамид, октагидроксифталоцианинат кобальта, атомно-силовая микроскопия, спейсер.

Peculiarities of Surface Modification of Polyamide Membranes by Cobalt Phthalocyanine

Tatyana M. Ziyadova,^{a@} Vladimir A. Burmistrov,^{a,b} Vladimir E. Maizlish, and Oscar I. Koifman^{a,b}

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

^bInstitute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

@Corresponding author E-mail: ziyadova_tm@mail.ru

Membrane technologies play an important role in the modern world, causing the progress of chemical, petrochemical, energetical and other industries. However, the potential of polymeric membranes and membrane technologies has not been exhausted. Functionalization of polymeric materials by macroheterocycles and their metallocomplexes is an interesting approach for obtaining the new materials with unique properties (selective conductivity, catalytic activity, etc.). In this regard this article is devoted to the study of the surface modification of polymeric membranes by phthalocyanine metallocomplexes. Polyamide porous membranes were purchased from NPO "Technofilter" (Russia) and chosen as the polymeric substrate. Sodium salt of cobalt octahydroxyphthalocyanine (OHPcCo) and solution of 1,4-dibromobutane (DBB) in heptane were used for functionalization of the surface and modifying polycapraamide membranes. Spectral effects of the surface modification were studied by UV-Vis and IR spectroscopy. Absorption spectra of OHPcCo in the surface layer of the membrane were observed. The spectral data indicate that immobilization of OHPcCo occurs due to its surface polycondensation with a bifunctional dibromobutane and its chemical binding with amino groups of polymer membrane. The atomic-force microscopy data were examined to confirm the immobilization and to study the phthalocyanine polymolecular layers. The effect of modification on structure of the polymeric membranes was studied. It is shown that the surface immobilization of catalytic centers does not result in any significant change in porosity and specific surface of the membranes. The amount of adsorbed phthalocyanine on the membrane surface was estimated. The average thickness of absorbed layer was calculated.

Keywords: Polyamide, cobalt octahydroxyphthalocyanine (OHPcCo), atomic-force microscopy (AFM), spacer.

Введение

Мембранные технологии, будучи критическими, играют выдающуюся роль в современном мире, обуславливая развитие химической, нефтехимической, атомной, энергетических и других отраслей промышленности. Однако потенциал полимерных мембран и мембранных технологий не исчерпан. Учитывая последние тенденции, дальнейший прогресс в этой области наиболее перспективен в направлении функционализации традиционных полимерных материалов с целью придания новых свойств, например, селективной проводимости, каталитической активности и др.^[1-3]

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению особенностей поверхностной модификации полимерных капиллярных мембран металлическими комплексами фталоцианинов, обладающими химически активными заместителями.

Экспериментальная часть

В качестве полимерного носителя были выбраны микропористые капроновые мембраны марки ММК, изготовленные НПО “Технофильтр” (г. Владимир). Средний диаметр микропор изменялся от 0,45 до 3,0 мкм.

Для функционализации поверхности и модификации поликапроамидных мембран применялась натриевая соль октагидроксифталоцианината кобальта (ОГФцСо), обладающая высокой каталитической активностью, наличием химически активных заместителей и растворимостью в воде. Этот фталоцианин был получен темплатным синтезом на основе 2, 3-дициангидрохинона и соли кобальта следующим образом. Тщательно растертую смесь 160 мг (1 ммоль) 2,3-дициангидрохинона, 80 мг (1,3 ммоль) мочевины и 125 мг (0,5 ммоль) тетрагидрата ацетата кобальта выдерживали при 180-185 °С в течение четырех часов. Полученный продукт растирали, промывали 10 % раствором соляной кислоты, затем водой до нейтральной среды, сушили и пересаждали из концентрированной серной кислоты. Выход: 95 мг (54 %). Анализ продукта на содержание углерода, водорода и азота проведен с помощью элементного анализатора FlashEA 1112 CHNS – O Analyzer. Найдено, %: С 54,10; Н 2,52; N 15,90. $C_{32}N_8H_{16}O_8Co$. Вычислено, %: С 54,95; Н 2,33; N 16,08.

Для получения октанатриевой соли октагидроксифталоцианина кобальта к последнему, измельченному в порошок, добавляли двукратный избыток спиртового раствора этилата натрия, приготовленного растворением 1 г натрия в 50 мл этилового спирта. Смесь перемешивали в течение часа, фильтровали и отмывали этилат натрия горячим спиртом. Выход 90 %. Найдено, %: С 43,91; Н 0,92; N 12,80. $C_{32}N_8H_{16}O_8Na_3Co$. Вычислено, %: С 44,73; Н 1,02; N 13,09. Электронный спектр поглощения продукта представлен на Рисунке 1.

В качестве сшивающего агента использовался раствор 1,4-дибромбутана (ДББ) в гептане. Выбор ДББ в качестве структурирующего агента обусловлен наличием у него активных заместителей, комплементарных по отношению как к гидроксильным группам модификатора, так и к фрагментам макромолекул полиамида. Дополнительную очистку ДББ марки “хч” и гептана марки “хч” не проводили.

Из-за невозможности использования пористых мембран при изучении микрорельефа методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в качестве подложки была выбрана монолитная полиамидная (ПА) пленка марки ПК-4. Перед испытаниями образцы пленки промывались от содержащегося мономера –

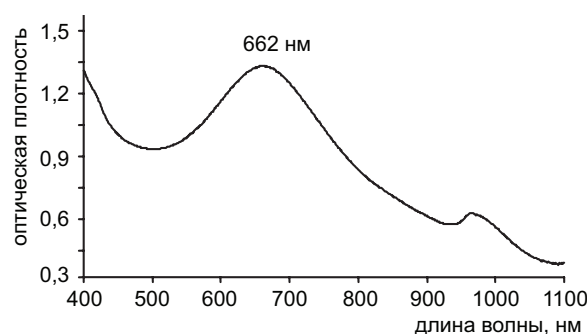


Рисунок 1. Электронный спектр поглощения ОГФцСо в воде.

Figure 1. The electronic absorption spectrum of OHPcCo in water.

ε-капролактама кипящей водой.^[4] Контроль за степенью чистоты пленок осуществляли рефрактометрически.

Модификацию капиллярных мембран проводили двумя способами. *Способ I.* Водный раствор ОГФцСо с концентрацией $(7,8-8,9) \cdot 10^{-5}$ моль/л пятикратно пропускали через мембрану, закрепленную в каталитической установке. Модификацию образца проводили при температуре $298,15 \pm 0,15$ К. Температура поддерживалась постоянной с помощью воздушного термостата. Контроль количества адсорбата на поверхности проводили спектрофотометрически по убыви концентрации модификатора в объемной фазе. После этого мембрану высушивали под вакуумом 1,3 кПа при температуре 313,15 К до постоянной массы. Далее мембрану помещали в раствор структурирующего агента – дибромбутана в гептане (концентрация 0,16 моль/л). Обработка продолжалась в течение 5 часов при температуре 323,15 К и атмосферном давлении. Затем носитель высушивали и термостатировали при 313,15 К в течение 6 часов и промывали гептаном в объеме 40 мл. Время обработки составляло 5 минут при температуре 298,15 К. Заключительным этапом являлась сушка образца при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 24 часов. После такой обработки кобальтовые комплексы фталоцианина, нанесенные на мембраны, теряли способность к растворению в водных и органических средах.^[5] *Способ II* аналогичен предыдущему способу, но была изменена последовательность модификации. Вначале мембрану обрабатывали раствором дибромбутана в гептане, затем водным раствором макрогетероцикла.

Модификация монолитных образцов осуществлялась следующим образом. *Способ I.* Образцы полиамидной пленки марки ПК-4 помещали в чашку Петри и заливали раствором ОГФцСо с концентрацией $1,80 \cdot 10^{-8} - 2,50 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Модификация проводилась при 298,15 К. По истечении 15 минут, пленку вынимали, высушивали и помещали в бюкс с раствором дибромбутана в гептане. Время обработки составляло 5 часов при 323,15 К. *Способ II* отличается от способа I только последовательностью обработки модификаторами.

Электронные спектры поглощения растворов регистрировались с помощью универсального спектрометра для работы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра фирмы Perkin-Elmer “UV-VIS Lambda 20”. Все измерения проводились в стандартных кварцевых кюветках толщиной 1 см.

Электронные спектры отражения фиксировались на спектрофотометре SHIMADZU UV-2550 с использованием специальных держателей.

ИК спектры образцов регистрировались на приборе AVATAR™ 360 E.S.P. в области $600-4000$ cm^{-1} .

Для анализа поверхности исследуемых образцов использовался сканирующий атомно-силовой микроскоп SolverP47 – PRO. Образцы сканировались в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов NSG 11. Данные

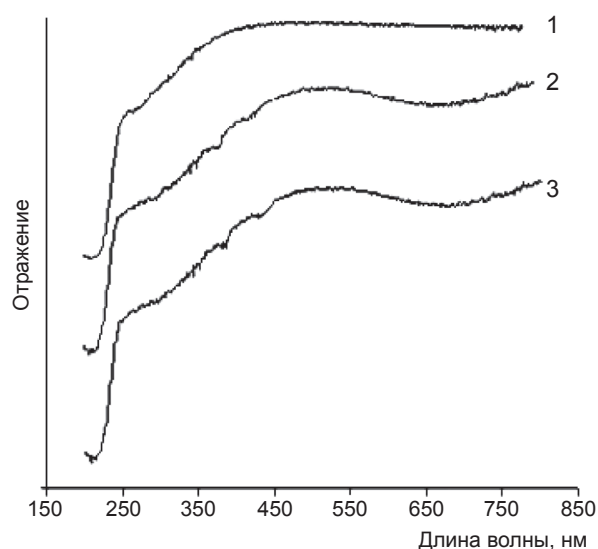


Рисунок 2. Электронные спектры отражения от поверхности ММК – мембраны (размер пор 1,0 мкм): 1 – исходная мембрана; 2 – мембрана, модифицированная ОГФцСо и дибромобутаном; 3 – разностный спектр.

Figure 2. The electronic reflection spectra for MMK-membranes (pores size 1,0 μm): 1 – non-modified MMK-membrane; 2 – MMK-membrane treated with OHPcCo and dibromobutane; 3 – differential spectrum.

АСМ были обработаны с помощью специальных опций Grain Analysis и Roughness Analysis, предназначенной для анализа образцов типа “плоская горизонтальная поверхность с локально расположенными частицами или порами” и для вычисления основных статистических параметров, программы NT-MDT.^[6]

Результаты и обсуждение

Для установления факта иммобилизации макроцикла на поверхности полимерных мембран были проведены спектральные исследования поверхности методами электронной и колебательной спектроскопии отражения. Анализ электронных спектров исходной мембраны (Рисунок 2), мембраны, подвергнутой последовательной обработке ОГФцСо и дибромобутаном и разностного спектра свидетельствует о том, что в результате модификации появляется широкая полоса при 662 нм, характерная для поглощения исходного ОГФцСо, а также три коротковолновые полосы в области 240–420 нм. Последние обнаруживаются на склоне широкого поглощения исходного полимера и могут быть обусловлены как явлениями недокомпенсации, так и появлением новых поверхностных соединений с участием фталоцианина и активных групп (амидо- и концевых аминной или карбоксильной). Для однозначного вывода о природе вышеупомянутых полос требуются дополнительные специальные исследования. Однако можно предположить, что в результате модификации мембраны фталоцианиновый фрагмент оказывается зафиксированным на поверхности полимера.

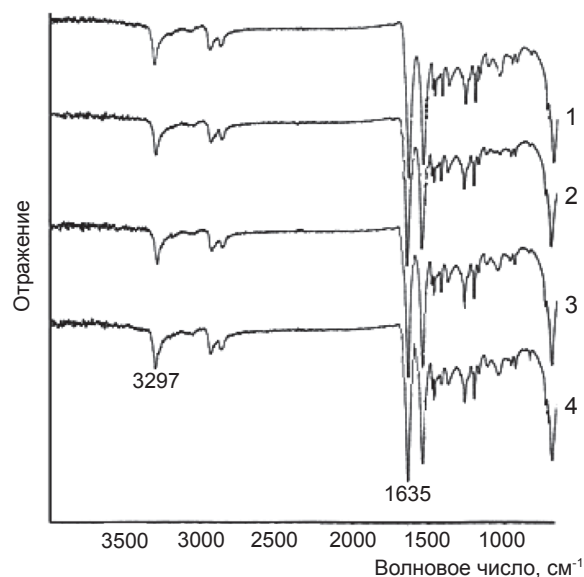


Рисунок 3. ИК спектры отражения от поверхности ММК-мембраны (способ обработки I, размер пор 1,0 мкм): 1 – исходная мембрана; 2 – мембрана, обработанная раствором Na-соли ОГФцСо; 3 – мембрана, обработанная 5% раствором дибромобутана в гептане; 4 – мембрана, промытая гептаном.

Figure 3. The infrared reflection spectra for MMK-membrane (method of processing I, pores size 1,0 μm): 1 – non-modified MMK-membrane; 2 – MMK-membrane treated with OHPcCo; 3 – MMK-membrane treated with dibromobutane; 4 – MMK-membrane washed with heptane.

Для получения дополнительных сведений о структуре поверхностного слоя были записаны ИК спектры отражения от поверхности следующих мембран: исходной (Рисунок 3), обработанной ОГФцСо, затем обработанной раствором дибромобутана и промытой гептаном.

Учитывая сложность отнесения большинства полос в ИК спектрах отражения, для количественного анализа нами были выбраны только характеристические полосы валентных колебаний N–H связи (3297 см^{-1}) и карбонильной C=O связи (1635 см^{-1})^[7] и рассчитаны соотношения интенсивностей поглощения этих полос.

Данные, приведенные в Таблице 1, свидетельствуют об уменьшении соотношения интенсивностей

Таблица 1. Анализ ИК спектров отражения поликапроамидных мембран (размер пор 1,0 мкм).

Table 1. Analysis of the IR spectra (pores size 1.0 μm).

№	Образец	$I_{\text{N-H}}, \%$	$I_{\text{C=O}}, \%$	$I = \frac{I_{\text{N-H}}}{I_{\text{C=O}}}$
1	До обработки	27,5	69,9	0,393
2	+ОГФцСо	18,4	56,4	0,326
3	+ ДББ	9,4	30,0	0,313
4	+ гептан	10,3	35,2	0,293

Таблица 2. Количественные характеристики адсорбированных слоев ОГФцСо и ДББ на поверхности ПА пленки.
Table 2. Quantitative characteristics of the adsorbed layers of ОНРсСо and dibromobutane on the surface of polyamide film.

	Шероховатость, нм	Средняя арифметическая шероховатость, нм	Средняя квадратичная шероховатость, нм	Высота _{max} агрегата, h_{max} , нм	Диаметр _{max} агрегата, d_{max} , нм	Площадь _{max} агрегата, S_{max} , мкм ²
1	52,3	19,6	23,8	–	–	–
2	1526,6	524,6	614,2	2802,2	1747,0	20,1
3	479,5	198,1	230,8	1054,6	588,0	2,5
4	1024,6	329,2	390,1	1897,7	1471,0	12,2
5	606,2	221,9	256,4	1232,6	1412,0	8,6

Примечание. 1 – исходная ПА пленка; 2 – ПА пленка, обработанная водным раствором ОГФцСо; 3 – ПА пленка, обработанная 5 % раствором дибромбутана в гептане; 4 – ПА пленка, обработанная сначала раствором ОГФцСо, затем 5 % раствором дибромбутана в гептане; 5 – ПА пленка, обработанная сначала 5 % раствором дибромбутана в гептане, затем ОГФцСо.

Note. 1 – non-modified film; 2 – polyamide film treated with ОНРсСо; 3 – polyamide film treated with dibromobutane solution in heptane; 4 – polyamide film treated with ОНРсСо and dibromobutane, method processing I; 5 – polyamide film treated with ОНРсСо and dibromobutane, method processing II.

3297/1635 при последовательных обработках ОГФцСо и дибромбутаном. Учитывая, что карбонильная связь не может участвовать в реакции с обоими модификаторами, можно предположить, что первичное понижение относительной интенсивности поглощения N–H связи обусловлено специфическими взаимодействиями этой группы с фрагментами ОГФцСо, тогда как соответствующий эффект после обработки дибромбутаном может быть вызван образованием связи –N–CH₂– и понижением интенсивности поглощения исходной аминогруппы.

Принимая во внимание совокупность полученных спектральных данных можно предположить, что иммобилизация ОГФцСо происходит как за счет его поверхностной поликонденсации с бифункциональным дибромбутаном, так и за счет химического связывания с аминогруппами поверхностного слоя полимерной мембраны.

Обе новые химические связи, формирующиеся при взаимодействии с дибромбутаном (–O– и –N–C–), обладают достаточно высокой стабильностью в щелочных средах при невысоких температурах.

Для подтверждения иммобилизации и исследования полимолекулярных слоев фталоцианина, нанесенных адсорбцией из водных растворов на полимерную подложку, изучили данные атомно – силовой микроскопии.

На Рисунке 4 приведены трехмерные АСМ–топограммы и двумерные АСМ–изображения поверхности немодифицированной и модифицированных ПА монослоев, а в Таблице 2 указаны средние значения микрорельефа поверхности образцов.

Исходная пленка характеризуется относительно гладкой поверхностью (образец 1, Рисунок 4.1). Модификация образцов как ОГФцСо, так и ДББ приводит к образованию различного типа агрегатов. При обработке ПА пленки только водным раствором ОГФцСо (поверхностная концентрация (N_{tot}) $1,39 \cdot 10^{-5}$ моль/см²) образующиеся на поверхности частицы неоднородны по высоте (образец 2, Рисунок 4.2), причем высота отдельных агрегатов молекул фталоцианина достигает

2,8 мкм при диаметре 1,7 мкм (площадь агрегата $S=20,1$ мкм²). На обработанном 5 % раствором ДББ в гептане образце (образец 3, Рисунок 4.3) также образуются частицы (высота до 1,1 мкм, диаметр 0,6 мкм, $S=2,5$ мкм²). Однако отчетливо видны различия в строении агрегатов (Рисунки 4.2. и 4.3.). При дальнейшей обработке образца 2 раствором ДББ и образца 3 раствором ОГФцСо ($N_{tot} = 1,39 \cdot 10^{-5}$ моль/см²) образуется сплошной слой довольно однородной структуры, причем размеры и поверхностная плотность адсорбированных частиц существенно не отличаются на обоих образцах (Рисунки 4.4 и 4.5.).

Изучена зависимость размеров и поверхностной плотности агрегатов от концентрации ОГФцСо. Соответствующие результаты представлены на Рисунке 5. Образование слоя ОГФцСо на пленке начинается с возникновения сравнительно небольших частиц высотой до 1,1 мкм ($N_{tot} = 1,80 \cdot 10^{-9}$ моль/см²). Как видно из Рисунка 5.1. ОГФцСо образует структуры, отстоящие друг от друга на расстоянии, во много раз превышающие размеры самих частиц. При увеличении поверхностной концентрации фталоцианина до $N_{tot} = 2,23 \cdot 10^{-7}$ моль/см² (Рисунок 5.2), размеры агрегатов составляют 1,4 мкм × 1,5 мкм (высота × диаметр). При дальнейшем увеличении N_{tot} до $1,39 \cdot 10^{-5}$ моль/см², возрастает концентрация мест зарождения агрегатов, при этом рост частиц по высоте практически прекращается (Рисунок 5.3). В Таблице 3 представлены количественные характеристики адсорбированных слоев ОГФцСо на поверхности ПА пленки.

После подтверждения факта и установления спектральной картины иммобилизации ОГФцСо на поверхности полиамида, целесообразно изучить влияние этого процесса на количественные характеристики капиллярных мембран. Наиболее значимыми параметрами в данном случае можно считать объемную пористость и удельную поверхность ($S_{уд}$)^[5,8] а также среднюю толщину адсорбционного слоя металлокомплекса в поверхностном слое. В связи с этим, нами весовым методом были измерены значения удельного объема (кажущейся плотности) капиллярных мембран, а на основе этих

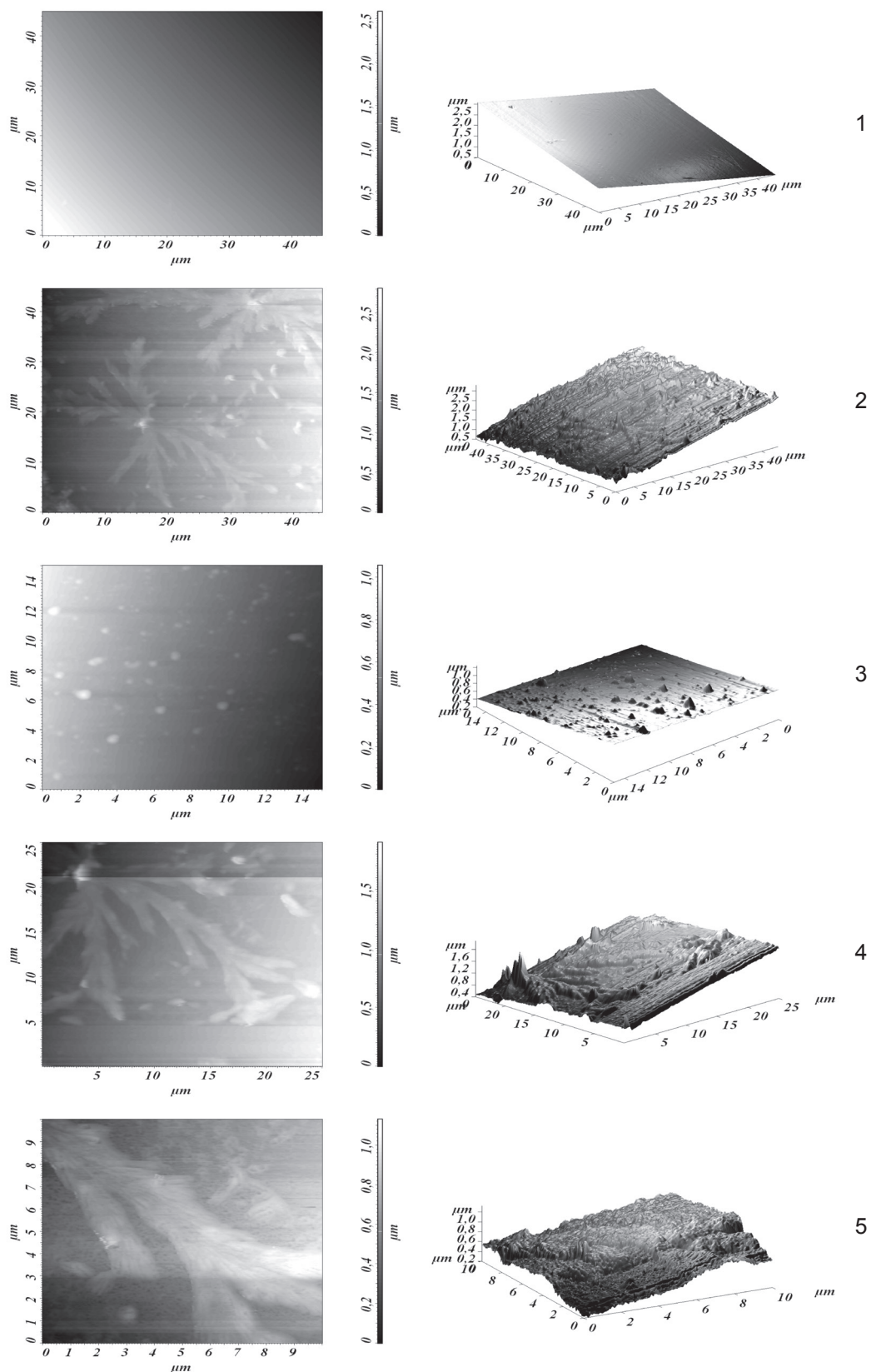


Рисунок 4. АСМ–изображения пленок (слева двумерные изображения, справа–трехмерные): 1- исходная ПА пленка; 2- ПА пленка, обработанная водным раствором ОГФцСо; 3- ПА пленка, обработанная 5 % раствором дибромбутана в гептане; 4- ПА пленка, обработанная ОГФцСо и ДББ, способ обработки I; 5- ПА пленка, обработанная ОГФцСо и ДББ, способ обработки II.

Figure 4. AFM image of the films: 1- non-modified film; 2- polyamide film treated with OHPcCo; 3- polyamide film treated with dibromobutane solution in heptane; 4- polyamide film treated with OHPcCo and dibromobutane, method processing I; 5- polyamide film treated with OHPcCo and dibromobutane, method processing II.

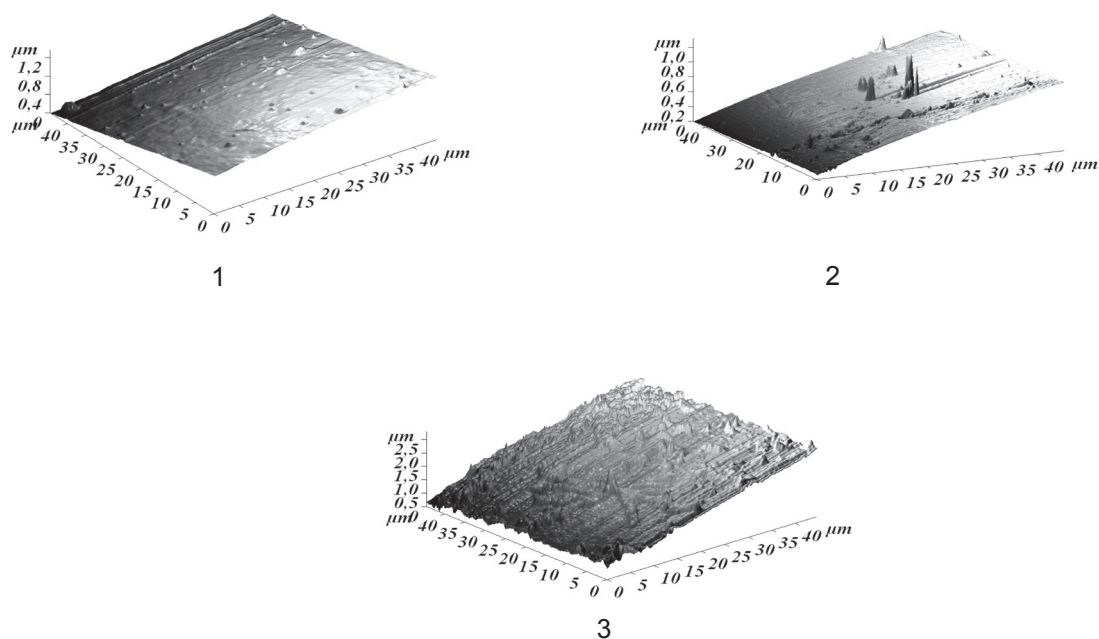


Рисунок 5. АСМ–топограммы пленок, модифицированных ОГФцСо: 1. $N_{\text{tot}}=1,80 \cdot 10^{-9}$ моль/см²; 2. $N_{\text{tot}}=2,23 \cdot 10^{-7}$ моль/см²; 3. $N_{\text{tot}}=1,39 \cdot 10^{-5}$ моль/см².

Figure 5. AFM topogram of the films modified OHPcCo: 1- $N_{\text{tot}}=1.80 \cdot 10^{-9}$ mol/sm²; 2. $N_{\text{tot}}=2.23 \cdot 10^{-7}$ mol/sm²; 3. $N_{\text{tot}}=1.39 \cdot 10^{-5}$ mol/sm².

Таблица 3. Количественные характеристики адсорбированных слоев ОГФцСо на поверхности ПА пленки.

Table 3. Quantitative characteristics of the adsorbed layers OHPcCo and dibromobutane on a surface of the polyamide film.

Поверхностная концентрация, N_{tot} , моль/см ²	Шероховатость, нм	Высота агрегата, h_{max} , нм	Диаметр агрегата, d_{max} , нм	Площадь агрегата, S_{max} , мкм ²
$1,80 \cdot 10^{-9}$	497,7	1123,8	527,0	2,3
$2,23 \cdot 10^{-7}$	692,6	1379,3	1584,0	10,8
$1,39 \cdot 10^{-5}$	1526,6	2802,2	1747,0	20,1

Таблица 4. Количественные характеристики полиамидных мембран.

Table 4. Quantitative characteristics of the polyamide membranes.

Размер пор, мкм	S_{yo} , м ² /г	$m_{\text{фц}} \cdot 10^3$, г	$m_{\text{фц}} \cdot 10^6$, моль	$N_{\text{фц}} \cdot 10^{-17}$	$S_{\text{фц}}$, м ²	$n_{\text{м.с.}}$
0,45*	18,0	–	–	–	–	–
0,45**	18,1	1,3927	1,592	9,580	2,396	0,93
0,65*	11,9	–	–	–	–	–
0,65**	11,8	1,540	1,760	10,595	2,650	1,67
1,0*	8,3	–	–	–	–	–
1,0**	7,6	1,052	1,2	7,240	1,810	1,86
1,0***	8,7	1,610	1,8	11,080	2,770	2,78
2,0*	4,1	–	–	–	–	–
2,0**	3,8	1,113	1,3	7,660	1,910	3,58
3,0*	3,3	–	–	–	–	–
3,0**	2,9	1,754	2,0	12,070	3,020	8,78

Примечание.* – немодифицированные образцы; ** – тип I модификации; *** – тип II модификации.

Note. * - non-modified membrane; ** - method processing I; *** - method processing II.

данных рассчитаны значения объемной пористости и удельной поверхности (Таблица 4.) в предположении об одинаковой форме и диаметре пор в пределах каждого образца.

Данные, приведенные в Таблице 4, закономерно свидетельствуют об увеличении удельной поверхности мембран с уменьшением диаметра пор, а также о практической неизменности $S_{уд}$ в результате модификации. Последнее, по-видимому, указывает на формирование достаточно тонких поверхностных слоев, не изменяющих существенно морфологию пористого тела.

Для подтверждения этого предположения были рассчитаны значения количества ОГФЦСо, адсорбированного на поверхности мембран ($m_{фц}, N_{фц}$). На основании этих данных с использованием значений массы и удельной поверхности мембран (Таблица 4), молекулярной массы Na соли ОГФЦСо и поверхности, занимаемой одной молекулой фталоцианина были рассчитаны величины средней толщины адсорбционного слоя молекул металлокомплекса ($n_{м.сл}$) (Таблица 4) на поверхности мембран. Эти данные свидетельствуют о том, что в зависимости от размера пор на поверхности мембраны формируется от одного до девяти монослоев фталоцианина. При этом нужно учитывать, что эти значения являются усредненными по всему объему мембран и поэтому, часть фталоцианина может быть иммобилизована в тупиковых микропорах, часть адсорбирована на поверхности “плашмя”, а часть зафиксирована через спейсер и ориентирована преимущественно нормально к поверхности. Тем не менее, данные о количестве иммобилизованного фталоцианина необходимы для дальнейшей оценки эффективности каталитических мембран.

Заключение

Проведена поверхностная модификация капиллярных полиамидных мембран путем последовательной обработки водным раствором натриевой соли октагидроксифталоцианина кобальта и раствором бифункционального структурирующего агента с последующей термофиксацией.

Методами электронной и колебательной спектроскопии отражения изучены спектральные проявления поверхностной модификации. Зафиксировано поглоще-

ние фталоцианина кобальта в ЭСП поверхностного слоя мембран. Путем анализа соотношения интенсивностей валентных колебаний установлено, что в результате модификации поверхности происходит иммобилизация макроцикла через бифункциональный спейсер на связи N-H.

Для подтверждения иммобилизации и исследования полимолекулярных слоев фталоцианина, нанесенных адсорбцией из водных растворов на полимерную подложку, изучены данные атомно – силовой микроскопии.

Изучено влияние модификации на пористую структуру полимерных мембран. Показано, что поверхностная иммобилизация каталитических центров не приводит к существенному изменению пористости и удельной поверхности. Измерено количество фталоцианина, адсорбированного поверхностью пористых тел, рассчитана средняя толщина адсорбционного слоя.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН № 7.

Список литературы

References

1. Solov'eva A.B., Timashev S.F. *Uspekhi Khimii* **2003**, 72, 1081-1102 (in Russ.).
2. Ovsyannikova E.V., Gold'shleger N.F., Kurochkina N.M., Baulin V.E., Teivadze A. Yu., Alpatova N.M. *Macroheterocycles* **2010**, 3, 125-133.
3. Pomogailo A.D. *Uspekhi Khimii* **1997**, 66, 750-791 (in Russ.).
4. Belokurova A. P., Rodicheva Yu. A., Ziyadova T. F., Burmistrov V.A. *Plast. Massy* **2007**, 10, 9-12 (in Russ.).
5. Belokurova A. P., Burmistrov V.A., Shcherbina A.A., Ziyadova T.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Technol.* **2011**, 54(8), 62-65 (in Russ.).
7. NT-MDT <http://ru.ntmdt.ru/Techsupport/index.html>.
8. Kazitsina A.A., Kupletskay N.B. *Primenenie UF-, IR-, YaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii [Application of UV-, IR- and NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry]* (Kazitsina A.A., Ed.), Moscow: Moskva, **1971**. 264 p. (in Russ.).
9. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverhnost', poristost' [Adsorption, Specific Surface, Porosity]* (Greg S., Ed.), Moscow: Mir, **1984**. 306 p. (in Russ.).

Received 18.06.2013

Accepted 26.09.2013