

5-[4'-(1,3-БЕНЗОТИАЗОЛ-2-ИЛ)ФЕНИЛ]-2,3,7,8,12,18-ГЕКСАМЕТИЛ-13,17-ДИ-Н-АМИЛ-ПОРФИРИН: СИНТЕЗ, КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СОРБЦИЯ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

О.В. Горнухина, И.А. Вершинина, А.Н. Киселев, Е.М. Кувшинова, С.А. Сырбу, О.А. Голубчиков

Ольга Владимировна Горнухина*, Елизавета Михайловна Кувшинова, Олег Александрович Голубчиков
Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: ov_gor@mail.ru *, kuvshinovae@isuct.ru, golubch@isuct.ru

Ирина Алексеевна Вершинина, Алексей Николаевич Киселев, Сергей Александрович Сырбу
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федера-
ция, 153045
E-mail: vershinina_ia@mail.ru

*Синтезирован 5-[4'-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенил]-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амилпорфирин, исследованы его координационные свойства с ацетатами кобальта, меди и цинка в уксусной кислоте и пиридине. На основе полученных данных рассчитаны кинетические параметры реакции комплексообразования. Установлено, что в уксусной кислоте наблюдается увеличение скорости реакции комплексообразования в ряду: $Co^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2}$, при этом энергия активации уменьшается в полтора – два раза и существенно возрастает величина предэкспоненциального множителя. В пиридине наблюдается обратная зависимость. Медный и кобальтовый комплексы порфирина были использованы для поверхностной модификации химически активированных полипропиленовых материалов. Исходя из полученных электронных спектров, рассчитана эффективная поверхностная концентрация иммобилизованных порфириновых молекул. Показано, что наблюдается прямая зависимость количества привитых металлокомплексов от структуры поверхности полимера-носителя и условий иммобилизации макромолекул. Полученные модифицированные материалы протестированы на биоактивность с использованием водной суспензии агар-агара, инфицированного в отношении следующих культур: *Staphylococcus aureus* (грамм-положительная культура) и *Escherichia coli* (грамм-отрицательная культура) при микробной нагрузке 10⁶ кл/мл. Результаты исследований показали, что полученные нами материалы обладают бактериостойкостью ко всем видам использованных патогенных микроорганизмов.*

Ключевые слова: порфирины, синтез, координационные свойства, иммобилизация, кинетика комплексообразования

5-[4'-(1,3-BENZOTHAZOL-2-YL)PHENYL]-2,3,7,8,12,18-HEXAMETHYL-13,17-DI-N-AMYLPORPHIRIN: SYNTHESIS, COORDINATION PROPERTIES AND SORPTION ON POLYPROPYLENE MATERIALS

O.V. Gornukhina, I.A. Vershinina, A.N. Kiselev, E.M. Kuvshinova, S.A. Syrbu, O.A. Golubchikov

Olga V. Gornukhina *, Elizaveta M. Kuvshinova, Oleg A. Golubchikov
Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7,
Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: ov_gor@mail.ru *, kuvshinovae@isuct.ru, golubch@isuct.ru

Irina A. Vershinina, Alexey N. Kiselev, Sergey A. Syrbu
Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: vershinina_ia@mail.ru

5-[4'-(1,3-Benzothiazol-2-yl)phenyl]-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-di-n-amylporphyrin was synthesized and its coordination properties with the acetates of cobalt, copper and zinc in acetic acid and pyridine were investigated. On the base of data obtained the kinetic parameters of the complexation reaction were calculated. It was established that in acetic acid the increase in a rate of reaction of complexation is observed in the series: $Co^{+2} < Zn^{+2} < Cu^{+2}$, while the activation energy decreases by a factor of 1.5-2 and the value of preexponential factor is significantly increased. The pyridine is an inverse relationship. Copper and cobalt complexes of porphyrin were used for surface modification of chemically activated polypropylene materials. Based on the electronic spectra, the effective surface concentration of immobilized porphyrin molecules was calculated. It was shown, that there is a direct dependence of the amount of grafted metal complexes on the surface structure of the polymer-carrier and conditions of immobilization of macromolecules. The obtained modified materials were tested for bioactivity with the use of an aqueous suspension of agar-agar infected on the following cultures: *Staphylococcus aureus* (gram-positive culture) and *Escherichia coli* (gram-negative culture) in the microbial load of 10⁶ cells/ml. The results of the studies were showed that the obtained materials have bacteriostatic resistance to all types of used pathogens.

Key words: porphyrin, synthesis, coordination properties, immobilization, complexation kinetics

Для цитирования:

Горнухина О.В., Вершинина И.А., Киселев А.Н., Кувшинова Е.М., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. 5-[4'-(1,3-Бензотиазол-2-ил)фенил]-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амилпорфирин: синтез, координационные свойства и сорбция на полипропиленовые материалы. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 49–54

For citation:

Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Kiselev A.N., Kuvshinova E.M., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. 5-[4'-(1, 3-Benzothiazol-2-yl)phenyl]-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-13,17-di-n-amylporphyrin: synthesis, coordination properties and sorption on polypropylene materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 49–54

ВВЕДЕНИЕ

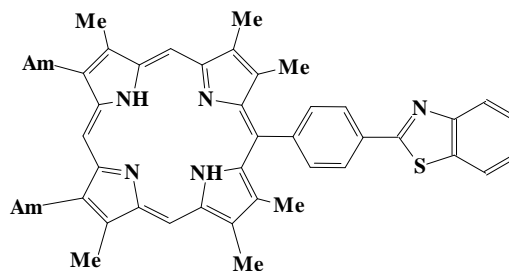
В настоящее время наблюдается очень активное развитие в разработке новых многофункциональных материалов, принцип действия которых основан на реализации многоцентровых координационных взаимодействий. Подобные материалы могут быть получены, в частности, на основе порфиринов и их металлокомплексов [1]. В связи с этим, проблеме синтеза новых порфиринов в мировой науке уделяется большое внимание, причем наибольший интерес вызывает именно направленный синтез порфириновых соединений с определенной структурой. Наличие определенных заместителей в β - и мезо-положении может определять свойства полученных соединений, и соответственно, возможности их дальнейшего применения, например, в качестве реактивов, компонентов технических устройств, pro-drag, ветеринарных препаратов и т.п. [2]. Особое значение в этом свете приобретают координационные соединения порфиринов *d*-металлами, так как они выступают в качестве сильных комплексообразователей, что обусловлено наличием в их атомах свободных орбиталей для образования связи с полидентатными лигандами, которыми и являются порфирины. К тому же, координационное насыщение превращает

токсичные формы порфириновых лигандов в малотоксичные, и даже в биологически активные, что весьма актуально при разработке новых материалов для применения в медицине, ветеринарии, в пищевой и сельскохозяйственной индустрии [3].

В связи с этим, в данной работе синтезированы бензотиазолзамещенный порфирин, исследованы его координационные свойства с солями *d*-металлов в неводных средах, сорбционные свойства на полимерных матрицах, а также протестирована его потенциальная биоактивность.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

5-[4'-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенил]-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амилпорфирин (**P**) синтезировали по методике, описанной в работе [4]. Индивидуальность его доказана методами: ЭСП; ¹H, ¹³C ЯМР; MALDI-TOF.



Спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker Avance-400 (^1H при 400 МГц, ^{13}C на 100,6 МГц) в CDCl_3 при 298 К. Химические сдвиги приведены в δ шкале в ppm, в спектрах протонов наблюдаются остаточные пики CHCl_3 0,98 (t, 6H), 1,54 (sextet, 4H), 1,72 (quintet, 4H), 2,24 (quintet, 4H), 2,46 (s, 6H), 3,47 (s, 12H), 3,89 (t, 4H), 7,54-7,58 (m, 1H), 7,59-7,64 (m, 1H), 7,98 (d, 1H), 8,18 (d, 2H), 8,29 (d, 1H), 8,58 (d, 2H), 9,63 (s, 1H), 10,05 (s, 2H), -3,29 (s, 2H). Масс-спектры положительных ионов были зарегистрированы методом MALDI-TOF на спектрометре Bruker Daltonics Autoflex II, используя 1,8,9-тригидроксиантрацен в качестве матрицы: рассчитано для $\text{C}_{49}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{S}$ – 743,40; найдено – 743,31 [M] $^+$. Препаративная колоночная хроматография проводилась с использованием силикагеля Мерк 40-60.

Ацетат цинка (II) «х.ч.», ацетат меди (II) «ч.д.а.», ацетат кобальта(II) «х.ч.», уксусную кислоту марки «х.ч.» и пиридин марки «х.ч.» очищали и осушали по методике [5, 6]. Содержание воды по методу Фишера [6] составило 0,02 мас. % в уксусной кислоте, 0,03 мас. % в пиридине.

Кинетику реакций координации **P** ацетатами кобальта, меди и цинка исследовали спектрофотометрическим методом на приборе Shimadzu UV-1800 в термостатируемых кюветках в интервале температур от 289 до 328 К, колебание температуры $\pm 0,1$ К. В ходе каждого опыта проводили 15-25 замеров. Средняя квадратичная погрешность определения эффективных констант скорости ($k_{\text{эф}}$) реакции комплексообразования составляла не более 5%. Концентрация рабочих растворов солей 0,5 моль/л.

В качестве полимеров-носителей в работе использованы коммерческие полипропиленовые материалы: пленка из изотактического полипропилена (ПП) двухосноориентированная молекулярная масса 400-700 тыс., толщиной 20 мкм, нетканый полипропиленовый материал «Спанбонд» (НПП) толщиной 1 мм и удельной плотностью 70 г/м 2 .

Исследование сорбционной способности металлопорфиринов (**MP**) полимерными материалами проводились по электронным спектрам поглощения на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Воспроизводимость установки: по длине волны $\pm 0,1$ нм; фотометрическая точность $\pm 0,002$ нм. Измерения проводили в диапазоне длин волн 350-850 нм. Регистрацию ЭСП модифицированных образцов проводили в *o*-ксилоле, показатель преломления которого достаточно близко соответствует нетканым материалам и делает практически прозрачными.

Исследования биоактивности модифицированных образцов проводились *in vitro* с использо-

ванием водной суспензии агар-агара, инфицированного в отношении следующих культур: *Staphylococcus aureus* (грамм-положительная культура) и *Escherichia coli* (грамм-отрицательная культура) при микробной нагрузке 10^6 кл/мл. Образцы выдерживали в условиях, оптимальных для роста и развития бактериальных культур, учет результатов проводили через 24 ч [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее доступным средством для исследования кинетики комплексообразования порфиринов, обладающих уникальными электронными спектрами в УФ и видимой области, является спектрофотометрия.

Динамика изменения спектра в ходе образования металлокомплексов порфирина в органических растворителях (уксусная кислота и пиридин) характеризуется наличием четких изобестических точек (рис. 1, 2). Отсюда следует, что комплексообразование происходит одноступенчато, без наложения побочных процессов, и реакцию можно записать в следующем виде (1):

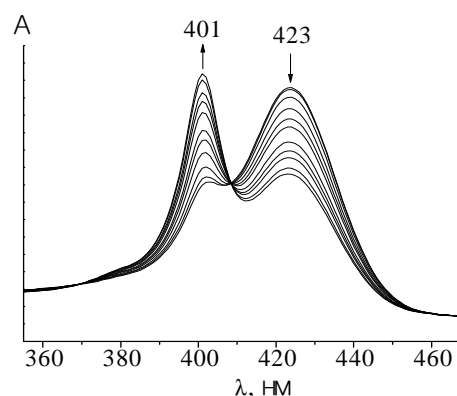


Рис. 1. Изменение спектров поглощения при комплексообразовании **P** с $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ в уксусной кислоте.
Fig. 1. Change in absorption spectra under complexation of **P** with $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ in acetic acid

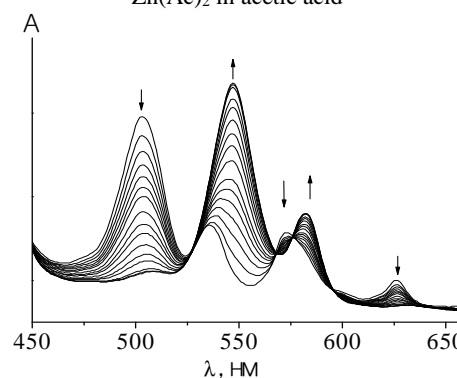


Рис. 2. Изменение спектров поглощения при комплексообразовании **P** с $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ в пиридине
Fig. 2. Change in the absorption spectra under complexation of **P** with $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ in pyridine

Процесс образования металлопорфиринов (MP) с ацетатными солями *d*-металлов подчиняется кинетическому уравнению первого порядка (2) по лиганду, что подтверждается прямолинейностью зависимостей в координатах ($\lg(c_{\text{H}_2\text{P}}^0/c_{\text{H}_2\text{P}}) - \tau$) и легко контролируется по изменению электронного спектра поглощения.

$$d[\text{H}_2\text{P}]/dt = -k [\text{H}_2\text{P}] [\text{M}(\text{AcO})_2]^n \quad (2)$$

Кинетические опыты проводили в условиях стократного избытка ацетатов металлов по отношению к порфирину, что позволило рассчитать эффективные константы реакции ($k_{\text{эф}}$) по уравнению (3).

$$k_{\text{эф}} = (1/t) \cdot \ln [(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)], \quad (3)$$

где A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени τ и по окончании реакции соответственно.

Истинные константы скорости (k_{n+1}) рассчитывали по уравнению (4):

$$k_{n+1} = k_{\text{эф}}/c_n \text{Me}(\text{AcO})_2, \quad (4)$$

где n порядок реакции по соли.

Порядок реакции по ацетату меди равен 0,5 и 0,4 в уксусной кислоте и пиридине соответственно [8], по $\text{Co}(\text{AcO})_2$ и $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ равен 1 [9, 10]. Энергию активации реакций образования MP рассчитывали по уравнению Аррениуса (5):

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (5)$$

Предэкспоненциальный множитель (4) рассчитывали по уравнению (6)

$$\ln A = \ln k_1 + n + E/RT \quad (6)$$

Параметры координации P ацетатами меди, цинка и кобальта представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Эффективные константы скорости координации P ацетатами меди, цинка, кобальта в уксусной кислоте и пиридине

Table 1. Effective rate constants of coordination of P with acetates of copper, zinc, cobalt in acetic acid and pyridine

Соль	λ_{HM}^* , нм	T, К	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, с ⁻¹	λ_{HM}^* , нм	T, К	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, с ⁻¹
CuAc ₂	424	289	31,54±0,19	503	308	0,0146±0,0006
		298	59,93±0,54		318	0,032±0,001
		308	116,65±0,74		328	0,07±0,003
ZnAc ₂	424	289	0,28±0,004	503	308	0,155±0,006
		298	0,64±0,01		318	0,27±0,001
		308	1,48±0,05		328	0,47±0,019
CoAc ₂	604	289	0,06±0,002	626	308	Реакция не завершается в течение 3 сут
		298	0,23±0,02		318	
		308	0,88±0,02		328	

Примечание: * λ – аналитическая длина волны

Note: * λ – analytical wavelength

Таблица 2

Кинетические параметры реакции координации P ацетатами меди, цинка, кобальта в уксусной кислоте и пиридине

Table 2. Kinetic parameters of reaction of coordination of P with acetates of copper, zinc, cobalt in acetic acid and pyridine

Соль	k_{n+1}^{308} , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	A , с ⁻¹	ΔS^{298} , Дж/(моль·К)
В уксусной кислоте				
CuAc ₂	93,21±7,0	50,83±0,12	3,92·10 ⁸	-88,54
ZnAc ₂	73,45±6,5	65,82±1,78	1,09·10 ¹¹	-41,79
CoAc ₂	51,31±7,6	104,40±2,20	2,73·10 ¹⁷	80,65
В пиридине				
CuAc ₂	0,0123±0,0005	65,75±1,50	1,7·10 ⁷	-114,4
ZnAc ₂	2,98±0,12	47,28±0,68	3,08·10 ⁶	-128,9
CoAc ₂	Реакция не завершается в течение 3 сут			

Как установлено [11], основной вклад в энергию активации реакций координации порфиринов вносят затраты энергии на деформацию и растяжение связей M–Solv сольватоккомплексов и NH- связей порфиринов. Результаты, полученные при исследовании кинетики образования металлокомплексов с P (табл. 1, 2), показывают, что в уксусной кислоте наблюдается увеличение скорости реакции комплексообразования в ряду: $\text{Co}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Cu}^{+2}$, при этом энергия активации уменьшается в полтора – два раза, и существенно возрастает величина предэкспоненциального множителя A . Очевидным объяснением этому является проявление эффекта Яна-Теллера, благодаря которому сольватоккомплексы меди(II) имеют квадратно-пирамидальную конфигурацию координационной сферы с двумя существенно растянутыми и ослабленными связями M–Solv. В пиридине наблюдается обратная зависимость. Это может быть обусловлено тем, что пиридин, обладая сильными электронодонорными свойствами, формирует стабильную координационную сферу катиона металла, частичное разрушение которой при комплексообразовании с порфирином требует значительных энергетических затрат и снижает скорость реакции комплексообразования [10].

Медный и кобальтовый комплексы P были использованы для поверхностной модификации полипропиленовых пленочных (ПП) и нетканых (НПП) материалов. Ранее в нашей работе [12] было установлено, что для активации поверхности хемоинертного ПП является весьма эффективным методом щелочного термоокисления. Такая активация приводит к изменению как физической, так и химической структуры полимерной поверхности, и она становится эффективной для иммобилизации

различных молекул, в частности порфиринов и их металлокомплексов [13]. Методом ИК спектроскопии было определено, что такая активация приводит к образованию поверхностных кислородсодержащих групп, характеризующихся наличием полос поглощения в области 3680-3590 см⁻¹ (валентные колебания групп О...Н в ассоциированных соединениях), а также образованием полос поглощения в области 1560 см⁻¹ (валентные колебания в RCOO⁻) и в области 1450-1250 см⁻¹ (деформационные колебания групп ОН в Н-свободных RC(O)-ОН) [14].

Посредством новых функциональных кислородсодержащих групп, образовавшихся на поверхности полимера, была проведена иммобилизация CuP и CoP из их растворов в хлороформе (C_{MeP} = 0,21 · 10⁻² моль/л.) Идентификация иммобилизованных соединений проводилась по ЭСП на соответствующих характеристических полосах: λ_{CuP} = 404 нм, ε_{CuP} = 2,24 · 10² л/(моль · см²) и λ_{CoP} = 405 нм, ε_{CoP} = 7,34 · 10² л/(моль · см²).

Таблица 3

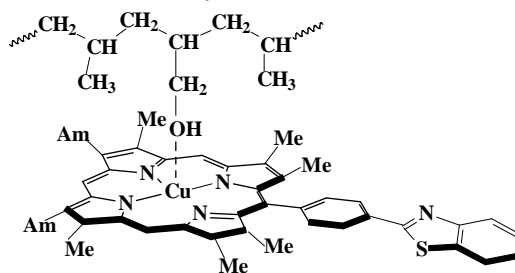
Поверхностная концентрация молекул металлопорфиринов
Table 3. Surface concentration of the molecules of metalloporphyrins

Материал	Время иммобилизации, ч	Температура иммобилизации, °С	Поверхностная концентрация* частиц, см ² · N _S · 10 ⁻¹⁴	Время иммобилизации, ч	Температура иммобилизации, °С	Поверхностная концентрация* частиц, см ² · N _S · 10 ⁻¹⁴
ПП	2	20	0,32	2	20	0,15
		40	0,68		40	0,26
		60	1,12		60	0,75
	5	20	0,57	5	20	0,35
		40	1,17		40	0,78
		60	1,46		60	1,34
	10	20	0,63	10	20	0,54
		40	1,25		40	1,12
		60	1,63		60	1,76
НПП	2	20	2,10	2	20	1,1
		40	3,4		40	2,5
		60	5,73		60	5,0
	5	20	4,2	5	20	2,4
		40	7,1		40	5,3
		40	10,1		40	8,1
	10	20	5,1	10	20	3,0
		40	10,2		40	7,8
		60	14,2		60	11,5

Примечание: * усредненные данные по 3 опытам
Note: * averaged data for 3 experiments

В работе [15] показано, что на участках поверхности и с большим, и с малым содержанием порфирина его молекулы не ассоциированы и ведут себя как мономерные частицы. Исходя из того, что не только форма, но и интенсивность полос поглощения при переходе от растворов к порфиринам на поверхности ПП не меняются, можно оценить эффективную поверхностную концентрацию иммобилизованного вещества (табл. 3).

Таким образом, химическая активация поверхности инертных полипропиленовых материалов методом щелочного гидроксирования позволяет привить непосредственно на поверхность полимерного носителя молекулы металлопорфиринов. Причем, наблюдается прямая зависимость количества привитых металлокомплексов от структуры поверхности полимера-носителя и условий иммобилизации макромолекул. Исходя из этого, можно предположить, что иммобилизация металлокомплексов на поверхность полимерной матрицы осуществляется в основном за счет образования связей по типу экстраординации, и ее можно записать в виде следующей схемы:



Исследования биоактивности образцов полипропиленовых материалов, модифицированных медным и кобальтовым комплексами P, проводились *in vitro* с использованием водной суспензии агар-агара, инфицированного в отношении следующих культур: *Staphylococcus aureus* (грамм-положительная культура) и *Escherichia coli* (грамм-отрицательная культура) при микробной нагрузке 10⁶ кл/мл. Результаты исследований показали, что полученные нами материалы обладают бактериостойкостью ко всем видам использованных патогенных микроорганизмов.

ВЫВОДЫ

Изучены координационные свойства синтезированного 5-[4'-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенил]-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амилпорфирина с солями d-металлов в уксусной кислоте и пиридине и рассчитаны кинетические параметры комплексообразования. Исследована сорбционная способность полученных металлокомплексов на хи-

мически активированную поверхность полипропилена. Полученные модифицированные материалы протестированы на биоактивность.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Исследование координационных и сорбционных свойств проведено в рамках выполнения государственного задания (базовая часть) проект № 4.7305.2017/8.9; синтез 5-[4'-(1,3-бензотиазол-2-ил)фенил]-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-ди-н-амилпорфирина выполнен при поддержке Гранта РФФИ проект № 16-33-00175 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коифман О.И., Мамардашвили Н.Ж., Антипин И.С. Синтетические рецепторы на основе порфиринов и их конъюгатов с каликс[4]аренами. М.: Наука. 2006. 246 с.
2. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. *J. Porph. Phthal.* 2010. 14. P. 1-40. DOI: 10.1142/S1088424610001799.
3. Жалнин А.В. Общая химия. Под ред. В.А. Попкова, А.В. Жалнина. М.: ГЭОТАР-Медиа. 2012. 400 с.
4. Kiselev A.N., Grigorova O.K., Averin A.D., Syrbu S.A., Koifman O.I., Beletskaya I.P. Direct catalytic arylation of heteroarenes with meso-(bromophenyl) substituted porphyrins. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. N 13. P. 1524-1532. DOI:10.3762/bjoc.13.152.
5. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 541.
7. Антонов Б.И., Борисова В.В., Волкова П.М. Лабораторные исследования в ветеринарии. Бактериальная инфекция. Справочник. Под ред. Б.И. Антонова. М.: Агропромиздат. 1986. 352 с.
8. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Колодина Е.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Синтез, физико-химические и координационные свойства нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина. *ЖОХ.* 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 495-500. DOI: 10.1134/S1070363212030218.
9. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Кинетика образования и диссоциации комплексов кобальта (II) с мезо-фенильными производными октаметилпорфина в органических растворителях. *ЖФХ.* 2010. Т. 84. № 9. С. 1666-1669. DOI: 10.1134/S0036024410090128.
10. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука. 1991. 234 с.
11. Березин Б.Д. Координационная химия порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1979. 280 с.
12. Горнухина О.В., Вершинина И.А., Голубчиков О.А. Исследование поверхностной структурно-химической модификации полипропиленовых пленок поливиниловым спиртом. *Иzv. вузов. Хим. и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 68-74.
13. Вершинина И.А., Горнухина О.В., Голубчиков О.А. Сорбенты креатинина на основе нетканых полимерных материалов, модифицированных тетра(4-tert-бутил)фталоцианином и его цинковым комплексом. *ЖТХ.* 2013. Т. 86. № 11. С. 1752-1756. DOI: 10.1134/S1070427213110116.
14. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. 656 с.
15. Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Титов В.А. Поверхностная модификация полипропилена биоактивными соединениями. *Рос. хим. ж.* 2004. Т. 48. № 4. С. 166-172.

REFERENCES

1. Koifman O.I., Mamardashvili N.W., Antipin I.S. Synthetic receptors based on porphyrins and their conjugates with calix[4]arenes. M.: Nauka. 2006. 246 p. (in Russian)
2. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analogs. *J. Porph. Phthal.* 2010. 14. P. 1-40. DOI: 10.1142/S1088424610001799.
3. Zhalnin A.V. General chemistry. Ed. by V.A. Popkov, A.V. Zhalnin. M.: GEOTAR-Media. 2012. 400 p. (in Russian)
4. Kiselev A.N., Grigorova O.K., Averin A.D., Syrbu S.A., Koifman O.I., Beletskaya I.P. Direct catalytic arylation of heteroarenes with meso-(bromophenyl) substituted porphyrins. *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. N 13. P. 1524-1532. DOI:10.3762/bjoc.13.152.
5. Karyakin J.V., Angelov I.I. Pure chemical substances. M.: Khymia. 1974. 408 p. (in Russian).
6. Gordon A., Ford R. Sputnik of chemist. M.: Mir. 1976. P. 541.
7. Antonov B.I., Borisova V.V., Volkova P.M. Laboratory studies in veterinary medicine. Bacterial infection. Reference-book. Ed. by B.I. Antonov. M.: Agropromizdat. 1986. 352 p. (in Russian).
8. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Kolodina E.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. Synthesis, physicochemical and coordination properties of 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphyrin nitro derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. V. 82. N 3. P. 488-493. DOI: 10.1134/S1070363212030218.
9. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. Kinetics of the formation and dissociation of complexes of cobalt(II) with meso-phenylocta(methyl)porphyrin derivatives in organic solvents. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 9. P. 1516-1519. DOI: 10.1134/S0036024410090128.
10. Berezin B.D., Golubchikov O.A. Coordination chemistry of solvatocomplexes of transition metal salts. M.: Nauka. 1991. 234 p. (in Russian).
11. Berezin B.D. Coordination chemistry of porphyrins and phthalocyanine. M.: Nauka. 1979. 280 p. (in Russian).
12. Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Golubchikov O.A. Research of surface structurally-chemical modification of polypropylene films with polyvinyl alcohol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 1. P. 68-74 (in Russian).
13. Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Golubchikov O.A. Creatinine Sorbents Based on Nonwoven Polymeric Materials Modified with Tetra(4-tert-butyl)phthalocyanine and Zinc Complex. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 11. P. 1702-1706. DOI: 10.1134/S1070427213110116.
14. Kuptsov A.H., Zhizhin G.N. Fourier-Raman spectra and infrared absorption of polymers. M.: FIZMATLIT. 2001. 656 p. (in Russian).
15. Golubchikov O.A., Ageeva T.A., Titov V.A. Surface modification of polypropylene bioactive compounds. *Ros. Khim. Zhurn.* 2004. V. 48. N 4. P. 166-172 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 31.10.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 07.12.2017