

**АГРЕГАЦИЯ MS-МОНОПИРИДИЛ-β-ОКТААЛКИЛПОРФИРИНОВ В ДИХЛОРМЕТАНЕ
В ПРИСУТСТВИИ Pd(II)****Ю.Б. Иванова, Н.Е. Кочкина, Н.Ж. Мамардашвили**

Юлия Борисовна Иванова*, Нугзар Жораевич Мамардашвили

Лаборатория Координационной химии макроциклических соединений, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: jjiv@yandex.ru*, ngm@isc-ras.ru

Наталья Евгеньевна Кочкина

Лаборатория Химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: kochkinane@mail.ru

Методом динамического светорассеяния и электронной спектроскопии поглощения исследована агрегация 13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-4-ил)порфирина (I), 13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-3-ил)порфирина (II) и 13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-2-ил)порфирина (III) в присутствии транс-бис(бензонитрил)дихлорида палладия (II) в дихлорметане при 293 К, определен средний размер агрегатов и характер их распределения. Методом сканирующей электронной микроскопии определены размеры и состав кластеров, образованных агрегатами катиона палладия (II) с изученными порфиринами. Показано, что минимальные добавки уксусной кислоты приводят к разрушению соответствующих кластеров. В то же время, полного разрушения агрегатов не происходит даже при 100-кратном мольном избытке кислоты. В работе использовался прибор Zetasizer Nano ZS (модель ZEN3600, Malvern Instruments), оснащенный лазером с длиной волны 633 нм и технологией неинвазивного обратного рассеяния (NIBS) при расположении детектора рассеянного света под углом 173° к падающему свету. Подтверждение агрегации порфиринов проводилось дополнительным изучением структуры с помощью настольного электронного микроскопа Hitachi TM4000Plus, оснащенного 4-х сегментным высокочувствительным полупроводниковым детектором и детектором вторичных электронов для режима низкого вакуума. Элементный анализ полученных агрегатов в кластере проводился с помощью кремний-дрейфового детектора с рабочей площадью 30 мм², совмещенного с микроскопом Hitachi TM4000Plus. Обнаружено, что в среде дихлорметана при 293 К образуются агрегаты, состоящие из пара-пиридил производного алкилпорфирина и транс-бис(бензонитрил)дихлорида палладия (II). Лучшие результаты самосборки порфириновых структур наблюдались для смесей 13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-4-ил)порфирина с транс-бис(бензонитрил)-дихлоридом палладия (II) в соотношении 1:3, что, вероятно, связано с меньшим пространственным экранированием реакционного центра макроцикла и, как следствие, лучшей стабилизацией образующихся частиц. Методом сканирующей электронной микроскопии измерены размеры кластера, состоящего из единичных агрегатов. Получен элементный анализ единичного агрегата.

Ключевые слова: пиридил-замещенные порфирины, катион Pd(II), агрегация, динамическое рассеяние света, сканирующая электронная микроскопия, изомеры, конформация

Для цитирования:

Иванова Ю.Б., Кочкина Н.Е., Мамардашвили Н.Ж. Агрегация ms-монопиридил-β-октаалкилпорфиринов в дихлорметане в присутствии Pd(II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 35–40

For citation:

Ivanova Yu.B., Kochkina N.E., Mamardashvili N.Z. Aggregation of ms-monopyridyl-β-octaalkylporphyrins in dichloromethane in presence of Pd(II). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 11. P. 35–40

AGGREGATION OF MS-MONOPYRIDYL-B-OCTAALKYLPORPHYRINS IN DICHLOROMETHANE IN PRESENCE OF Pd(II)

Yu.B. Ivanova, N.E. Kochkina, N.Z. Mamardashvili

Yulia B. Ivanova*, Nugzar Zh. Mamardashvili

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: jjiv@yandex.ru*, ngm@isc-ras.ru

Natalya E. Kochkina

Laboratory of Chemistry of Hybrid Nanomaterials and Supramolecular Systems, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: kochkinane@mail.ru

Aggregation of 13,17-diethyl-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-5-(pyridin-4-yl) porphyrin (I), 13,17-diethyl-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-5-(pyridin-3-yl)porphyrin (II) and 13,17-diethyl-2,3,7,8,12,18-hexamethyl-5-(pyridin-2-yl)porphyrin (III) in the presence of trans-bis(benzonitrile)palladium(II) dichloride was studied by dynamic light scattering and electronic absorption spectroscopy in dichloromethane at 293 K. The average aggregate size and the nature of their distribution were determined. Using scanning electron microscopy, it was determined the size and composition of clusters formed by aggregates of complexes of the palladium(II) cation with the studied porphyrins. It was shown that minimal acetic acid additions lead to the destruction of the corresponding clusters. At the same time, complete destruction of the aggregates does not occur even with a 100-fold molar excess of acid. We used the Zetasizer Nano ZS (model ZEN3600, Malvern Instruments), equipped with a 633nm laser and non-invasive backscattering (NIBS) technology when the scattered light detector is positioned at an angle of 173° to the incident light. Confirmation of porphyrin aggregation was performed by additional study of the structure using a Hitachi TM4000Plus desktop electron microscope equipped with a 4-segment highly sensitive semiconductor detector and a secondary electron detector for low vacuum mode. Elemental analysis of the obtained aggregates in the cluster was performed using a silicon drift detector with a working area of 30 mm², combined with a Hitachi TM4000Plus microscope. It was found that aggregates consisting of a para-pyridyl derivative of alkylporphyrin and trans-bis (benzonitrile) palladium (II) dichloride are formed in dichloromethane at 293 K. The best results of porphyrin structures were observed for mixtures of 13,17-diethyl-2,3,7,8,12,18-5-hexamethyl-5-(pyridine-4-yl)porphyrin with TRANS-bis(benzonitrile)-palladium (II) dichloride in a ratio of 1:3, which is probably due to less spatial shielding of the reaction center of the macrocycle and, as a result, better stabilization of the resulting particles. The size of a cluster consisting of individual aggregates was measured using scanning electron microscopy. An elemental analysis of a single aggregate was obtained.

Key words: pyridyl-substituted porphyrins, Pd(II) cation, aggregation, dynamic light scattering, scanning electron microscopy, isomers, conformation

ВВЕДЕНИЕ

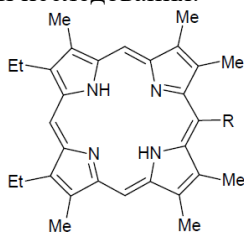
Дисперсные системы распространены в природе, технике и широко используются в различных технологических процессах [1-14]. Подавляющее большинство окружающих нас материалов относится к дисперсным системам: почва, древесина, атмосфера, природная вода, пищевые продукты, резина, краски и т. д. Для изучения дисперсных систем широко используется метод динамического рассеяния света, позволяющий исследовать структуру и динамику жидких сред. Метод основан на анализе временной автокорреляционной функции

флуктуации интенсивности рассеянного излучения и является основным в детальном изучении свойств дисперсных систем [15, 16]. Исследования свойств дисперсных систем, в частности самосборки, с различным набором размера частиц (от нескольких единиц до несколько тысяч нанометров) является важной естественнонаучной и технической задачей [17-20]. Исследования законов самосборки молекул начинались с попыток копировать природные процессы. Однако сложность биологических объектов представляла серьезную проблему для биохимических исследований. Поэтому изучение самосборки молекул на модельных объектах, в

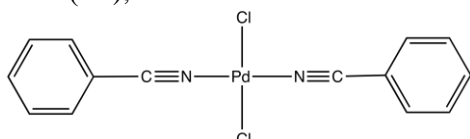
частности синтетических порфиринах, позволяет постепенно приблизиться к пониманию природы этих взаимодействий. Исходя из вышесказанного, самосборка порфириновых структур, обладающих уникальными фотофизическими характеристиками, является наиболее приближенным вариантом изучения природных процессов. Целью настоящей работы является изучение физико-химической природы процессов самосборки молекулярных ансамблей на примере модельных систем, что в перспективе позволит приблизиться к пониманию возникновения подобных процессов в биологических системах (мультиферментные ансамбли, органеллы клеток и др). Кроме этого, исследования самосборки молекулярных ансамблей могут быть интересны при создании новых полифункциональных материалов на основе координационных полимеров тетрапиррольных макроциклических соединений с катионами металлов различной природы.

В настоящей работе методом динамического светорассеяния исследовали агрегационное поведение ряда пиридил-производных порфиринов [13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-4-ил)порфирина (**I**) 13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-3-ил)порфирина (**II**) и 13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-2-ил)порфирина (**III**)] в дихлорметане в присутствии транс-бис(бензонитрил)дихлорида палладия(II) [**IV**, $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$] при 293 К.

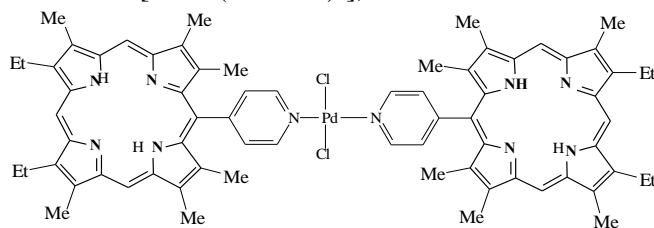
Объекты исследования:



R – пиридин-4-ил (**I**), пиридин-3-ил (**II**), пиридин-2-ил (**III**),



IV [$\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$],



комплекс (**V**).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения (**I-III**) были синтезированы по методикам, опубликованным в работе [21], и идентифицированы методами электронной спектроскопии поглощения, ^1H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. В работе использовали дихлорметан фирмы Sigma Aldrich, транс-бис(бензонитрил)дихлорид палладия(II) ($\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$) фирмы Acros. Растворы соединений (**I-III**) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ готовили и исследовали в дихлорметане при 293 К. Определение размера агрегатов, образующихся в результате самосборки, выполняли методом динамического светорассеяния (фотонная корреляционная спектроскопия). Распределение размера частиц исследовали по интенсивности рассеяния лазерного света (Zetasizer Nano ZS (модель ZEN3600, Malvern Instruments), оснащенного лазером с длиной волны 633 нм и технологией не инвазивного обратного рассеяния (NIBS) при расположении детектора рассеянного света под углом 173° к падающему свету.

Агрегацию соединений (**I-III**) с $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане оценивали по результатам трех измерений распределения агрегатов по размерам, до хорошо воспроизводимых результатов и завершения формирования структур. Вязкость серии растворов *para*-пиридил производных октаалкилпорфирина и их его агрегатов с транс-бис(бензонитрил)дихлоридом палладия(II) в дихлорметане (η 0,435 (20 °C) = мПа/с) контролировали с помощью вивровискозиметра AND SV-10 при 293 К и 295 К. Значение показателя преломления n_D 1,42456 (293 К) и диэлектрической проницаемости 9,08 (293 К) использовали из справочных данных [22]. Подтверждение самосборки порфиринов в агрегаты проводилось дополнительным изучением структуры с помощью настольного электронного микроскопа Hitachi TM4000Plus (оснащенного 4-х сегментным высокочувствительным полупроводниковым детектором и детектором вторичных электронов для режима низкого вакуума). Для создания образца готовилась смесь 13,17-диэтил-2,3,7,8,12,18-5-гексаметил-5-(пиридин-4-ил)порфирина (**I**) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане при 293 К с концентрациями порфирина и соли $6,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $1,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, соответственно (смесь **5**). Смесь кристаллизовалась при 5 °C, полученный осадок промывался дихлорметаном и высушивался под вакуумом. Элементный анализ полученных агрегатов в кластере, проведенный с помощью совмещенного с электронным микроскопом Hitachi TM4000Plus кремний-дрейфового детектора соответствовал: С 68,2%, Н 6,05%, Cl 5,75%,

N 11,36%, Pd 8,63%. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Cary 100 интервале длин волн 370-800 нм, используя сантиметровые кварцевые кюветы. ЭСП комплекса **V** в дихлорметане, λ_{max} , нм: 426 (5,9), 521 (4,6), 558 (4,5), 592 (4,2), 651 (4,2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Смеси растворов пиридилпроизводных алкилпорфиринов (**I-III**) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане при 293 К готовили при разном соотношении концентраций порфирина и соли (до 7 различных концентраций). На спектрофотометре регистрировались электронные спектры поглощения этих смесей и методом динамического светорассеяния определялось распределение образующихся агрегатов по размерам. На рис. 1 представлен пример электронных спектров поглощения смесей *para*-пиридил производного алкилпорфирина (**I**) в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане при 293 К. Каждую из смесей исследовали методом динамического светорассеяния для получения информации о размере агрегатов, образующихся в результате самосборки молекул при 293 К. Установлено, что в среде дихлорметана в смесях **1-4** порфирина (**I**) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ (рис. 1) при 293 К образования агрегатов не происходило. Смесь **5** показала распределение агрегатов по размерам с мономодальным характером, при котором в области измерений прибора от 0,4 до 1000 нм наблюдался один максимум рассеяния (рис. 2), соответствующий 735,3 нм, с достаточно высоким значением коэффициента корреляции (~ 0,9). В смесях **6** и **7** не прослеживалось однозначной зависимости положения максимумов рассеяния от концентрации соли. Распределение частиц по размерам сопровождалось образованием агрегатов большего размера (902,6-970,2 нм и 970,2, 5266 и 5477 нм) (рис. 2, 3), при этом интенсивность распределения для частиц размером выше 970,2 нм была крайне мала (0,8 и 3% соответственно).

Таким образом, в растворах порфирина (**I**) в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане при максимальной интенсивности распределения частиц образовывались агрегаты комплекса (**V**) размером 735,3 нм. Аналогично были приготовлены смеси растворов изомерных пиридил-производных алкилпорфиринов (**II**) и (**III**) в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане при 293 К. Смеси растворов пиридил-производного алкилпорфирина (**II**) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане образовывали агрегаты (~ 670-700 нм) только при высоких концентрациях порфирина ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), при

этом наблюдалось низкое значение коэффициента корреляции измерений (~ 0,3) и низкая сходимость эксперимента.

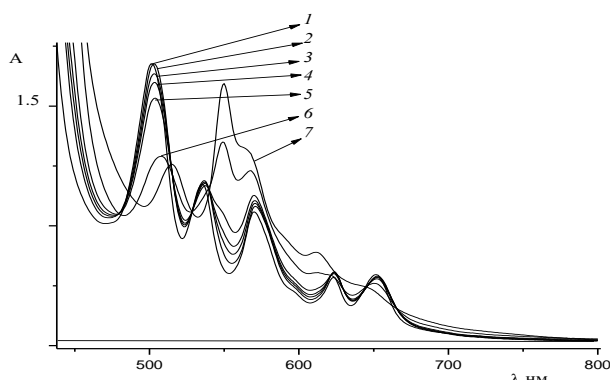


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения для смесей соединения (**I**) ($\text{Cl} = 6,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане при 293 К; 1 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 0$ моль/л, 2 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 1,64 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 3 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 3,60 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 5,64 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 5 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 1,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 6 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 2,22 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 7 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 4,82 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Fig. 1. The change in the UV-vis spectra of mixtures of the compound (**I**) ($\text{Cl} = 6.32 \cdot 10^{-5}$ mol/l) and $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ in dichloromethane at 293 K; 1 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 0$ mol/l, 2 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 1.64 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 3 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 3.60 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 4 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 5.64 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 5 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 1.67 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 6 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 2.22 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 7 - $\text{CPdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2 = 4.82 \cdot 10^{-4}$ mol/l

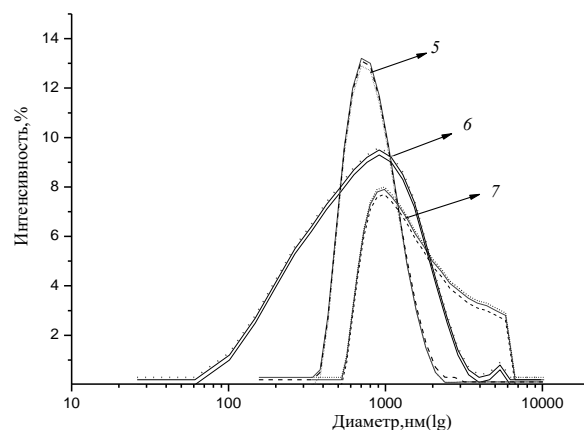


Рис. 2. Распределение агрегатов по размерам в дихлорметане для порфирина (**I**) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ (смеси 5-7) при 293 К
Fig. 2. Size distribution of the aggregates in dichloromethane for the porphyrin (**I**) and $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ (mixtures 5-7) at 293 K

Смеси растворов пиридил-производного алкилпорфирина (**III**) и $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане не образовывали агрегатов даже при широком варьировании концентраций соли и порфирина. Вероятно, расположение реакционного центра в *орто*-положении фенильного фрагмента затрудняло образование агрегатов порфирина и соли. Пространственные ограничения также, вероятно, препятствовали формированию соответствующих

агрегатов в растворах порфиринов (I) и (II) в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$, и порфиринов (I) и (III) в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ при различных соотношениях порфиринов и соли.

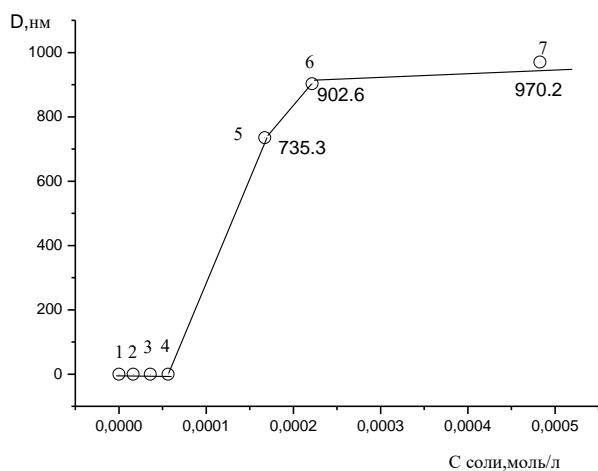


Рис. 3. Концентрационная зависимость среднего диаметра агрегатов соединения (I) (D, нм) от концентрации соли $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ в дихлорметане ($C_{\text{соли}}$, моль/л) при 293 К (смеси 1-7)

Fig. 3. Concentration dependence of the average diameter of the aggregates of the compound (I) (D, nm) on salt concentration of $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ in dichloromethane (C_{salt} , mole/l) at 293 K (mixture 1-7)



Рис. 4. Агрегат комплекса V при 12000-кратном увеличении (значение ускоряющего напряжения 15 кВ, рабочий отрезок 5,3 нм). На рис. отмечены размеры образуемого агрегата (34,8 мкм x 4,8 мкм)

Fig. 4. Aggregate of the complex V at a 12000-fold increase (the value of the accelerating voltage is 15 kV, the working segment is 5.3 nm). In the fig., the dimensions of the formed aggregate (34.8 μm x 4.8 μm)

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1989. 395 с.
2. Sandanayaka A. S. D., Araki Y., Wada T., Hasobe T. Structural and photophysical properties of self-assembled porphyrin nanoassemblies organized by ethylene glycol derivatives. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. N 49. P. 19209–19216. DOI: 10.1021/jp805202y.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что образованные агрегатами комплекса (V) кластеры имеют размер 34,8 мкм×4,8 мкм (рис. 4), что с учетом элементного состава кластера (энерго-дисперсионный спектр образца с данными элементного анализа агрегата С 68,2%, Н 6,05%, Cl 5,75%, N 11,36%, Pd 8,63%) соответствует образованиям, состоящим из 47 агрегатов комплекса (V) с включением 1-ой молекулы дихлорметана и 3-х молекул воды. Установлено, что разрушение кластера происходило уже при минимальных добавках уксусной кислоты. В тоже время, полного разрушения агрегатов комплекса (V) не происходило даже при 100-кратном мольном избытке кислоты.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе проведенного исследования установлена агрегация изомерных монопиридил замещенных октаалкилпорфиринов в присутствии хлорида палладия(II) в дихлорметане при 293 К. Определен средний размер агрегатов и характер их распределения. Установлены размер и состав кластеров, образованных агрегатами комплексов катиона палладия(II) с мезо-(4-пиридил)-замещенным порфирином. Показано, что минимальные добавки уксусной кислоты приводят к разрушению соответствующих кластеров. При этом полного разрушения агрегатов не происходит даже при 100-кратном мольном избытке кислоты. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых полифункциональных материалов на основе координационных полимеров тетрапиррольных макроциклических соединений с катионами металлов различной природы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00078 А с привлечением оборудования центра коллективного пользования "Верховолжский региональный центр физико-химических исследований".

This work was supported by the RFBR grant No. 19-03-00078 A with the assistance of the equipment of the collective use center "Upper Volga Regional Center for Physicochemical Research".

REFERENCES

1. Frolov Yu.G. Course of colloid chemistry. M.: Khimiya. 1989. 395 p. (in Russian).
2. Sandanayaka A. S. D., Araki Y., Wada T., Hasobe T. Structural and photophysical properties of self-assembled porphyrin nanoassemblies organized by ethylene glycol derivatives. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. N 49. P. 19209–19216. DOI: 10.1021/jp805202y.

3. **Шабанова Н.А.** Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига. 2006. 309с.
4. **Волков Н.И.** Химия. М.: Академия. 2008. 336 с.
5. **Михеева Е.В.** Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Томск: Изд-во ТПУ. 2008. 116 с.
6. **Сафиева Р.З., Сюняев Р.З.** Нефтяные дисперсные системы: «мягкость», наноструктура, иерархия, фазовое поведение. *Георесурсы*. 2012. Т. 3. № 45. С. 39-40.
7. **Тагер А.А.** Физико – химия полимеров. М.: Научный мир. 2007. 576 с.
8. **Алфимов М.В., Кадушников Р.М., Штуркин Н.А., Алиевский В.М., Лебедев-Степанов П.В.** Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц. *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1. № 1. С. 127-130.
9. **Суздаев И.П.** Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. 2006. 592 с.
10. **Шмидт В.** Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера. 2007. 368 с.
11. **Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж.** Методы в молекулярной биофизике. Структура. Функция. Динамика. Учеб. пособие. Издательство КДУ. 2009. Т. 1. 567 с.
12. **Миронов А.Ф.** Палладий и порфирины. *Росс. Хим. Журн.* 2006. Т. 50. № 4. С. 61-72.
13. **Лукьянов А.Б.** Физическая и коллоидная химия. М.: Химия. 1988. 288 с.
14. **Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куksанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В.** Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении. *Докл. Акад. наук*. 2006. Т. 409. № 3. С. 320-323. DOI: 10.1134/S1028335806070044.
15. **Бардаханов С.П., Завьялов А.П., Зобов К.В.** Исследование оптических свойств водных растворов кремниевых нанопорошков. *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. Р. 176–180. DOI: 10.1134/S1087659609020096.
16. **Борен К., Хафмен Д.** Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир. 1986. 664 с.
17. **Захарченко В.А.** Коллоидная химия. М.: Высш. шк. 1989. 238 с.
18. **Николис Г., Пригожин И.** Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1979. 512 с.
19. **Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Крук Н.Н., Мамардашвили Н.Ж.** Флуоресцентные свойства фенил-содержащих изомеров палладиевых комплексов октаэтилпорфина в ацетонитриле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 71-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.6125.
20. **Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С., Ксенофонов А.А., Румянцев Е.В.** Синтез и спектральные свойства люминофора Bodipy с расширенной π -электронной системой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 13-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.6017.
21. **Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Глазунов А.В., Мамардашвили Н.Ж.** Пиридилзамещенные порфирины: I. синтез и основность монопиридилпорфиринов. *Журн. орг. химии*. 2010. Т. 4. № 1. С. 144–149. DOI: 10.1134/S1070428010010161.
22. **Никольский Б.П.** Справочник химика. Л.: Химия. 1971. 1168 с.
3. **Shabanova N.A.** Chemistry and technology of nanodisperse oxides. M.: Akademkniga. 2006. 309 p. (in Russian).
4. **Volkov N.I.** Chemistry. M.: Akademiya. 2008. 336 p. (in Russian).
5. **Mikheeva E.V.** Surface phenomena and disperse systems. Colloid chemistry. Tomsk: Izd-vo TPU. 2008. 116 p. (in Russian).
6. **Safieva R.Z., Syunyaev R.Z.** Oil dispersion systems: "softness" of the nanostructure, the hierarchy of phase behavior. *Georesursy*. 2012. V. 3. N 45. P. 39-40 (in Russian).
7. **Tager A.A.** Physics - chemistry of polymers. M.: Nauchnyj Mir. 2007. 576 p. (in Russian).
8. **Alfimov M.V., Kadushnikov R.M., Shturkin N.A., Alievsky V.M., Lebedev-Stepanov P.V.** Simulation modeling of the processes of self-organization of nanoparticles. *Ross. Nanotekh.* 2006. V. 1. N 1. P. 127-130 (in Russian).
9. **Suzdalev I.P.** Nanotechnology: Physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials. M.: KomKniga. 2006. 592 p. (in Russian).
10. **Schmidt V.** Optical spectroscopy for chemists and biologists. M.: Tekhnosfera. 2007. 368 p. (in Russian).
11. **Serdyuk I., Zakkai N., Zakkai J.** Methods in molecular biophysics. Structure. Function. Dynamics. Study guide. Izd-vo KDU. 2009. V. 1. 567 p. (in Russian).
12. **Mironov A.F.** Palladium and porphyrins. *Russ. Khim. Zhurn.* 2006. V. 50. N 4. P. 61-72 (in Russian).
13. **Luk'yanov A.B.** Physical and colloidal chemistry. M.: Khimiya. 1988. 288 p. (in Russian).
14. **Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavrukhin A.V., Salimov R.A., Fadeev S.N., Cherepkov V.V.** Nanopowders obtained by evaporating initial substances in an electron accelerator at atmospheric pressure. *Dokl. Phys.* 2006. V. 51. N 7. P. 353–356. DOI: 10.1134/S1028335806070044.
15. **Bardkhanov S.P., Zavjalov A.P., Zobov K.V.** Investigation of the optical properties of aqueous solutions of silica nanopowders. *Glas. Phys. Chem.* 2009. V. 35. N 2. P. 176–180. DOI: 10.1134/S1087659609020096.
16. **Boren K., Hafmen D.** Absorption and scattering of light by small particles. M.: Mir. 1986. 664 p.
17. **Zakharchenko V.A.** Kolloidai chemistry. M.: Vyssh. shk. 1989. 238 p. (in Russian).
18. **Nikolis G., Prigozhin I.** Self-organization in non-equilibrium systems. M.: Mir. 1979. 512 p. (in Russian).
19. **Ivanova Yu.B., Dmitrieva O.A., Semeikin A.S., Pukhovskaya S.G., Kruk M.M., Mamardashvili N.Zh.** Fluorescent properties of phenyl-containing isomers of palladium complexes of octaethylporphin in acetonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020. V. 63. N 1. P. 71-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.6125.
20. **Molchanov E.E., Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V., Ksenofontov A.A.** Synthesis and the spectral properties of phosphor Bodipy with the extended π -electronic system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 13-17. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.6017.
21. **Ivanova Yu.B., Semeikin A.S., Glazunov A.V., Mamardashvili N.Zh.** Pyridyl-substituted porphyrins: I. Synthesis and basicity of monopyridylporphyrins. *Zhurn.Org. Khim.* 2010. V. 4. N 1. P. 144–149 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070428010010161.
22. **Nikol'skii B.P.** Chemist's Handbook. L.: Khimiya. 1971. 1168 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 17.04.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 16.09.2020