

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

М.В. Петрова, Т.А. Агеева, С.С. Родина, О.И. Койфман

Мария Викторовна Петрова \*

Центр коллективного пользования, кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: karljukmaria@rambler.ru \*

Татьяна Арсеньевна Агеева, Софья Сергеевна Родина, Оскар Иосифович Койфман

Кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: tageeva@isuct.ru

*Методом динамического светорассеяния определены коэффициенты диффузии и гидродинамические радиусы частиц в разбавленных диметилформамидных растворах поли-4-винилпиридина, полистирола, сополимеров стирола с 4-винилпиридином с разными составами сомономеров, а также поли-4-винилпиридина, модифицированного мезо-тетрафенилпорфирином цинка. Диапазон температур составлял от 20 °С до 25 °С. Сополимеры были получены в разных условиях - путем термического и микроволнового нагрева. С целью определения оптимальных условий поведения макромолекулярных реакций с участием этих полимеров, разбавленные растворы всех образцов исследованы вискозиметрическим методом. Для данных систем подобран соответствующий по качеству растворитель, изучена структура раствора, оценено взаимодействие растворителя с полимером, рассчитаны параметры макромолекулярного клубка: характеристические вязкости, константы Хаггинса, среднеквадратичные расстояния между концами цепей и представлен удельный показатель системы, учитывающий молекулярную массу полимеров. Показано, что значения характеристической вязкости с ростом температуры падают, константа Хаггинса, напротив растет. Эти данные свидетельствуют о том, что «качество» растворителя для исследуемых систем ухудшается, то есть клубок макромолекул в диметилформамиде с ростом температуры сжимается. Такое поведение характерно для систем с нижней критической температурой растворения. Введение порфиринового фрагмента в макромолекулу полимера разрушает макромолекулярный клубок, но не изменяет поведение системы в растворе в целом. Результаты, полученные методом квазиупругого светорассеяния, согласуются с данными полученными вискозиметрическим методом. Морфология поверхности и элементный состав поли-4-винилпиридина и координационно связанных порфиринопolyмеров на его основе исследованы методом сканирующей электронной микроскопии.*

**Ключевые слова:** растворы, разбавленные растворы, реология, метод динамического рассеяния, сканирующая электронная микроскопия

## STUDY OF DILUTED SOLUTIONS OF PORPHYRIN-CONTAINING POLYMERIC SYSTEMS BASED ON POLY-4-VINYLPYRIDINE

M.V. Petrova, T.A. Ageeva, S.S. Rodina, O.I. Koifman

Maria V. Petrova \*

Center for Collective Use, Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: karljukmaria@rambler.ru\*

Tatiana A. Ageeva, Sofia S. Rodina, Oscar I. Koifman

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: tageeva@isuct.ru

*The dynamic light scattering method was used to determine the diffusion coefficients and hydrodynamic radius of particles in diluted dimethylformamide solutions of poly-4-vinylpyridine, polystyrene, styrene and 4-vinylpyridine copolymers with different comonomer compositions and poly-4-vinylpyridine modified by zinc meso-tetraphenylporphyrine. The temperature range was from 20 °C to 25 °C. The copolymers were obtained in different conditions - by thermal and microwave heating. In order to determine the optimal conditions for the behavior of macromolecular reactions involving these polymers, diluted solutions of all samples were studied by the viscometric method. For these systems, a solvent of appropriate quality was selected, the structure of the solution was studied, the interaction of the solvent with the polymer was evaluated, the parameters of the macromolecular coil were calculated: characteristic viscosities, Huggin's constants, root-mean-square distances between the ends of the chains and the specific indicator of the system taking into account the molecular weight of the polymers was presented. It is shown, that the values of characteristic viscosity fall with increasing temperature, the Huggin's constant, on the contrary increases. These data indicate that the "quality" of the solvent for the systems under study is deteriorating, that is, the tangle of macromolecules in dimethylformamide shrinks with increasing temperature. This behavior is typical for systems with a lower critical temperature of dissolution. The introduction of the porphyrin fragment into the polymer macromolecule loosens the macromolecular coil, but does not change the behavior of the system in the solution as a whole. The results obtained by the quasi-elastic light scattering method are consistent with the data obtained by the viscometric method. The surface morphology and elemental composition of poly-4-vinylpyridine and coordination-related porphyrin polymers on its basis were studied by scanning electron microscopy.*

**Key words:** diluted solutions, rheology, dynamic scattering method, scanning electron microscopy

**Для цитирования:**

Петрова М.В., Агеева Т.А., Родина С.С., Койфман О.И. Исследование разбавленных растворов порфиринасодержащих полимерных систем на основе поли-4-винилпиридина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 8. С. 87–94

**For citation:**

Petrova M.V., Ageeva T.A., Rodina S.S., Koifman O.I. Study of diluted solutions of porphyrin-containing polymeric systems based on poly-4-vinylpyridine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 8. P. 87–94

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальным и перспективным направлением для развития современной полимерной науки является создание функциональных материалов с набором заданных и новых свойств. В связи с этим исследование свойств разбавленных растворов полимеров позволяет получить информацию о форме и размерах их макромолекулярных цепей. Это в свою очередь дает возможность рационального подхода к разработке методологии целенаправленного синтеза и модификации полимеров. Особый интерес для придания функциональных свойств полимерам представляют порфирины и их металлокомплексы [1]. В настоящее время порфиринопolyмеры используются в качестве сенсоров, катализаторов различных процессов, газоразделительных мембран, медицинских препаратов и др. [2-8]. Синтез порфиринопolyмерных материалов проходит в несколько стадий, которые чаще всего протекают в растворах. Очевидно, что эффективность реакций

взаимодействия порфиринов с активными группами (со)полимеров, участвующих в полимераналогичных превращениях, будет зависеть от многих факторов, к которым относятся и доступность этих групп, зависящая от структуры раствора, «качества» используемого растворителя и взаимодействия полимера с растворителем [9, 10].

В качестве полимеров-носителей для металлопорфиринов были выбраны: сополимеры 4-винилпиридина со стиролом, а также поли-4-винилпиридин, которые отличаются тем, что они имеют пиридинильные фрагменты, которые способны образовывать координационные связи с центральным атомом металла комплекса металлопорфирина, и инертные стирольные группы, не способные вступать во взаимодействие с металлопорфиринами. Такие супрамолекулярные системы обладают уникальными свойствами, благодаря которым открываются широкие возможности к созданию материалов специального назначения для катализа, биотехнологии, медицины и др. [11-13].

Поставленной целью явилось сопоставительное исследование гидродинамических характеристик растворов поли-4-винилпиридина, полистирола, сополимеров стирола с 4-винилпиридином при различном соотношении мономеров, а также образцы поли-4-винилпиридина, модифицированные *мезо*-тетрафенилпорфирином цинка методами вискозиметрии и динамического светорассеяния.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны поли-4-винилпиридин (Sigma-Aldrich), полистирол, а также сополимеры стирола с 4-винилпиридином с различным соотношением сомономеров (**1**), а также образцы поли-4-винилпиридина, модифицированные *мезо*-тетрафенилпорфирином цинка (ZnTPP; **2**) Оценка размеров металлокомплекса тетрапиррольного макрогетероцикла и полимера-носителя методом компьютерного моделирования показала, что одна молекула металлопорфирина перекрывает около 4-5 мономерных звеньев полимера (рис. 1).

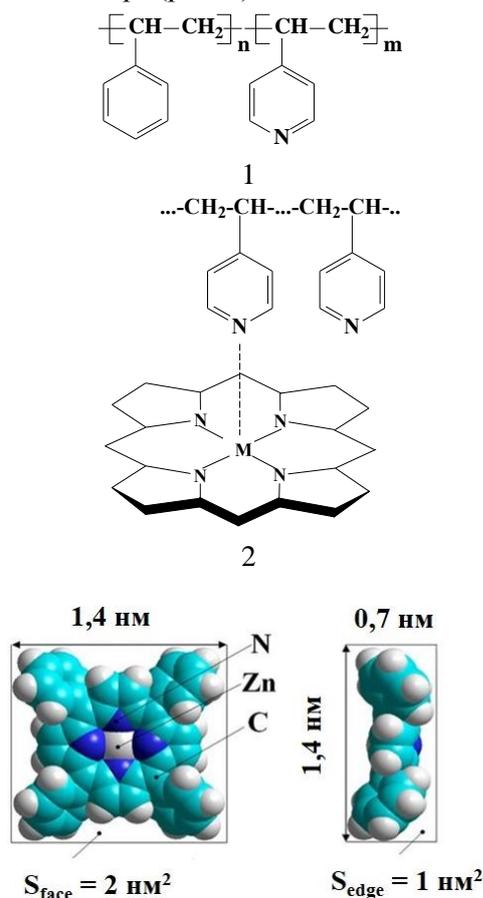


Рис. 1. Модель молекулы *мезо*-тетрафенилпорфирином цинка (ZnTPP)

Fig. 1. Zinc *meso*-tetraphenylporphyrinate (ZnTPP) molecule model

Сополимеры синтезированы методом суспензионной полимеризации стирола с 4-винилпиридином по традиционной методике [13, 14] и в условиях микроволнового нагрева [15]. Полимеризация осуществлялась по радикальному механизму в присутствии инициаторов: пероксида бензоила или ДАК (динитрил азобисизомасляной кислоты). Подробная методика синтеза представлена в работе [15].

В процессе синтеза соотношение сополимеров (**1**) *n* и *m* изменялось от 1:1 до 1:5 в зависимости от исходного состава мономерной смеси.

Значения молекулярной массы для исследуемых соединений определяли по методу гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе LC-20 “Prominence” производителя “Shimadzu Corporation” (Япония), снабженном двумя колонками (GMH<sub>HR</sub>-L 30 см·7,8 мм; G2500-NHR 30 см·7,8 мм) при 40 °С. В качестве растворителя использовали хлороформ, скорость течения растворителя 0,75 мл/мин. Система колонок калибровалась по ПС – стандартам с узким ММР ( $M_w/M_n \leq 1,05$ ).

Для определения характеристической вязкости растворов сополимеров использовали традиционную методику разбавления раствора в вискозиметре Уббелодде [16]. Навеску сополимера  $0,1 \pm 0,0002$  г помещали в калиброванный пикнометр на 10 мл и растворяли в диметилформамиде (ДМФА) при комнатной температуре. Полученный раствор заливали в вискозиметр Уббелодде, помещенный в термостат, и выдерживали его 15 мин при определенной температуре. После чего проводили многократное добавление ДМФА и фиксировали время истечения раствора полимера после каждого разбавления ( $\tau_1-\tau_5$ ). По полученным данным определяли относительную и удельную вязкость.

$$\eta_{\text{отн}} = \tau_i/\tau_0, \quad \eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} \cdot c$$

где  $\tau_i$  – время истечения раствора при соответствующем разбавлении;  $\tau_0$  – время истечения чистого растворителя.

Из зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ , обработанной по методу наименьших квадратов, получили значения  $[\eta]$  (характеристическая вязкость) и  $K_x$  (константа Хаггинса).

$$K_x = \text{tg} \alpha / [\eta]^2$$

Здесь  $\text{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона прямой  $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ .

Помимо характеристической вязкости и константы Хаггинса был определен важный показатель – среднеквадратичное расстояние между концами цепей ( $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ ), который связывают с размером

макромолекулы полимера. Среднеквадратичное расстояние между концами цепей макромолекулы полимера в растворе оценивали по уравнению Флори–Фокса [17]. Значения  $[\eta]$  и  $K_x$  являются усредненными, по крайней мере, трех определений.

Коэффициент диффузии и гидродинамический радиус полимерных цепей в растворе исследовали методом динамического, или квазиупругого светорассеяния. Метод динамического рассеяния света – один из наиболее популярных методов для определения размеров макромолекул. Принцип измерения размеров частиц основан на измерении и анализе флуктуаций в разные моменты времени интенсивности рассеянного света в объеме, содержащем частицы в растворителе. Эксперименты проводили на корреляционном спектрометре Photocor-Compact-Z с термостабилизированным полупроводниковым лазером (638 нм, 25 мВт). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor-FC с числом каналов 288. Программа позволяет изменять интенсивность лазера, температуру, время проведения одного измерения и количество измерений. От набора этих параметров, в том числе, зависит точность измерения. Накопленная корреляционная функция обрабатывалась про-

граммным обеспечением DynaLS: каналы коррелятора с 50 по 200, границы поиска решения от 0,01 до 10000 нм. Измерения проводили при угле рассеяния 90°.

Растворы перед измерениями тщательно обезпыливали путем фильтрования через мембранные фильтры «Millipore» с размером пор 0,22 мкм. Проводилось как минимум по пять измерений каждого раствора.

Погрешность измерений как в первом методе, так и во втором не превышала 3%.

Морфологию поверхности и элементный анализ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 SBH (Чехия). В режиме высокого вакуума образцы были рассмотрены при разрешении 50-100 мкм с ускоряющим напряжением 5-10 кВ. Образцы были приклеены к латунным держателям и предварительно покрыты углеродом с использованием установки для напыления токопроводящих покрытий (углерод, металл) Q150TES (Quorum Technologies, Великобритания).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследования гидродинамических характеристик растворов гомополимеров и сополимеров стирола и 4-винилпиридина в ДМФА приведены в таблице.

Таблица

Гидродинамические характеристики растворов гомополимеров, сополимеров стирола и 4-винилпиридина и поли-4-винилпиридина, модифицированного мезо-тетрафенилпорфирином цинка в ДМФА

Table. Hydrodynamic characteristics of solutions of homopolymers, copolymers of styrene and 4-vinylpyridine and poly-4-vinylpyridine, modified by meso-tetraphenylporphyrinate zinc in DMF

№	Исходное соотношение Ст и 4ВП (состав сополимера Ст:ВП) моль/моль	Молекулярная масса	t, °C	[ $\eta$ ]	Kx	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$ (10 <sup>6</sup> ), м	$(\langle h^2 \rangle^{1/2})/M$ (10 <sup>11</sup> )	r(10 <sup>6</sup> ), м	D <sub>t</sub> (10 <sup>9</sup> ), м <sup>2</sup> /с
	1								
1	Полистирол (термический)	25770	20	0,187	0,917	1,193	4,629	1,161	2,3
			25	0,180	1,053	1,177	4,567	1,010	2,7
2	Сополимер Ст (1):4-ВП (5) (термический)	8000	20	0,140	1,499	0,733	9,163	0,741	3,7
			25	0,132	1,912	0,719	8,988	0,720	3,5
3	Сополимер Ст (5):4-ВП (1) (термический)	29100	20	0,202	1,112	1,275	4,381	1,115	2,6
			25	0,200	1,186	1,271	4,368	1,007	2,7
4	Сополимер Ст (1):4-ВП (2) (термический)	25400	20	0,342	0,364	1,452	5,717	1,367	3,4
			25	0,325	0,439	1,427	5,618	1,175	2,4
5	Сополимер Ст (1):4-ВП (1) (термический)	26600	20	0,233	0,936	1,297	4,876	1,210	2,5
			25	0,226	1,009	1,284	4,827	1,194	2,4
6	Сополимер Ст (1):4ВП (1) (СВЧ)	45200	20	0,307	0,79	1,697	3,752	1,610	2,5
			25	0,287	1,06	1,659	3,668	1,580	2,5
7	Поли-4-ВП (Sigma-Aldrich)	60000	20	0,612	0,167	2,270	4,180	2,209	1,1
			25	0,591	0,187	2,243	4,131	2,198	1,1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	Поли-4-ВП (СВЧ) с <i>мезо</i> -тетрафенилпорфирином (I)	61400	20 25	0,687 0,651	0,576 0,597	2,458 2,414	4,003 3,932	2,410 2,389	1,1 1,1
9	Поли-4-ВП (терм.) под N <sub>2</sub> с <i>мезо</i> -тетрафенилпорфирином цинка(II)	57100	20 25	0,632 0,615	0,446 0,489	2,334 2,312	4,088 4,049	2,486 2,375	1,1 1,1
10	Поли-4-ВП (Sigma-Aldrich) с <i>мезо</i> -тетрафенилпорфиринатом цинка перенос из CHCl <sub>3</sub> в гексан(III)	65100	20 25	0,722 0,682	0,356 0,448	2,548 2,500	3,914 3,840	2,601 2,525	1,3 1,3

Как было показано нами ранее, изменение винилпиридильного сомономера с *орто*- на *пара*-изомер весьма существенно изменяет растворимость полученных сополимеров. Так, сополимеры стирола и 4-винилпиридина практически не растворяются в толуоле, но хорошо растворяются в ДМФА. Переход от одного изомера к другому привел к изменению констант сополимеризации 4-винилпиридинов со стиролом, что способствовало получению сополимеров другого состава при одинаковых составах исходной смеси. Так, если с 2-винилпиридином при исходном соотношении 5:1 получается сополимер состава 4,88:1, то с 4-винилпиридином при этом же соотношении сополимер имеет состав 5,31:1 [18].

Ранее в наших работах [18, 19] было показано, что для данных образцов значения  $[\eta]$  с ростом температуры падают,  $K_x$ , напротив растут. Эти данные свидетельствуют о том, что «качество» растворителя для них с ростом температуры ухудшается, то есть клубок макромолекул в ДМФА с ростом температуры сжимается. Такое поведение характерно для систем с нижней критической температурой растворения (НКТР). Очевидно, что  $K_x$  в данном случае связана с взаимодействием в растворе сегментов макромолекулы. С одной стороны, так как раствор является разбавленным, макромолекулярные клубки не взаимодействуют друг с другом. С другой стороны, рост температуры ведет к сжатию клубка, следовательно, его отдельные сегменты будут сближаться. На наш взгляд, это увеличение взаимодействия сегментов в макромолекулярном клубке в среде растворителя и фиксирует  $K_x$ . Также следует отметить, что все из исследуемых образцов имеют свои, характерные для них значения характеристической вязкости и константы Хаггинса – это, несомненно является доказательством их индивидуальности.

Известно, что  $[\eta]$  связана с таким важным параметром макромолекулярного клубка, как среднеквадратичное расстояние между концами цепей. На наш взгляд, для выяснения влияния 4-винилпиридина на сжатие или разрыхление молекулярного клубка целесообразно представить удельный показатель, учитывающий молекулярную массу полимера, то есть  $(\langle h^2 \rangle^{1/2})/M$ , где  $M$  – молекулярная масса образца,  $(\langle h^2 \rangle^{1/2})$  – среднеквадратичное расстояние между концами цепей.

Показано, что при увеличении содержания азота (то есть 4-винилпиридина) в составе сополимера наблюдается очевидная тенденция разрыхления макромолекулярного клубка в исследованных растворителях.

Растворы образцов поли-4-винилпиридина и поли-4-винилпиридина с *мезо*-тетрафенилпорфиринатом цинка в ДМФА были исследованы стандартным вискозиметрическим методом. Все исследованные растворы подчиняются представленной выше зависимости, то есть при увеличении температуры  $[\eta]$  уменьшается,  $K_x$  растет.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что поли-4-винилпиридины, модифицированные ZnTPP, в растворе ДМФА имеют большие значения  $(\langle h^2 \rangle^{1/2})$ , по сравнению с исходным полимером. Это свидетельствует о том, что клубок макромолекулы с включенным металлопорфирином имеет большие размеры и более разрыхлен. Данный факт также подтверждает наибольшее значение  $[\eta]$  и данные компьютерного моделирования (рис. 1). Поскольку длина основной цепи полимера в ходе полимераналогичных превращений остается неизменной, следует отнести наблюдаемые изменения данных параметров макромолекулы только за счет введения порфиринового фрагмента. Взаимодействие указанных полимеров с *мезо*-тетрафенилпорфиринатом цинка в результате экстраординации детально рассмотрено в работе [18].

Измеряя время затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеянного света с помощью цифрового коррелятора, можно оценить коэффициент диффузии частиц, который обратно пропорционален времени релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного света [20, 21].

Полученные гидродинамические радиусы и коэффициенты диффузии на корреляционном спектрометре Photocor-Compact-Z также представлены в таблице. Как видно из полученных данных, размеры макромолекулярного клубка, полученные методом вискозиметрии и методом квазиупругого светорассеяния, достаточно хорошо соотносятся.

Приведенные гистограммы характеризуются мономодальным распределением частиц по размерам с максимумом, соответствующим эффективному гидродинамическому радиусу рассеивающих частиц (рис. 2).

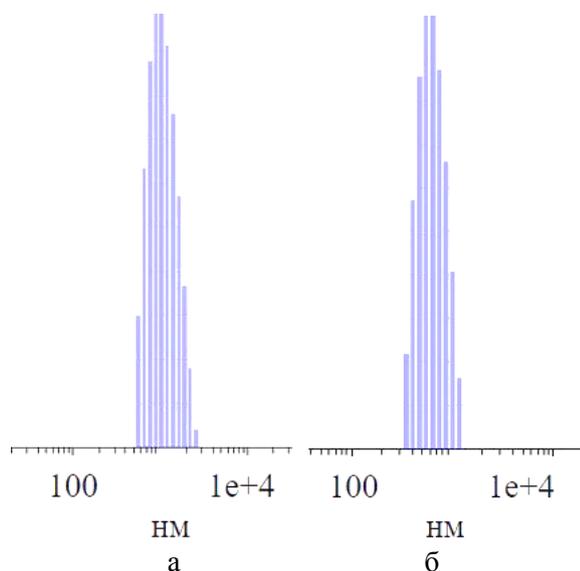
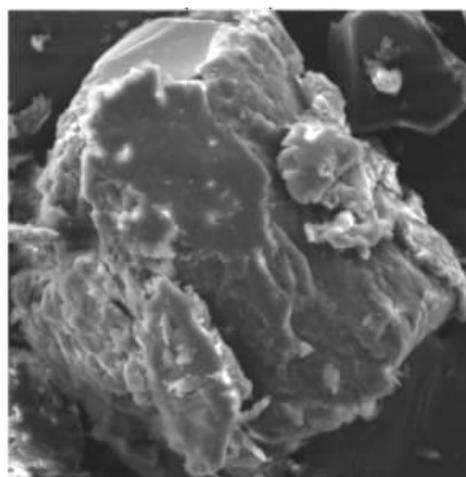
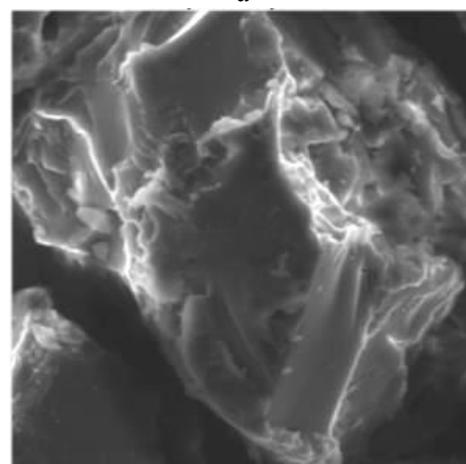


Рис. 2. Распределение по радиусам, полученное методом корреляционной спектроскопии: а) Сополимер Ст (5):4-ВП (1); б) Поли-4-ВП с *мезо*-тетрафенилпорфирином цинка(II)  
 Fig. 2. The radius distribution obtained by the method of correlation spectroscopy: а) Copolymer St (5): 4-VP (1); б) Poly-4-VP with zinc (II) *meso*-tetraphenylporphyrinate

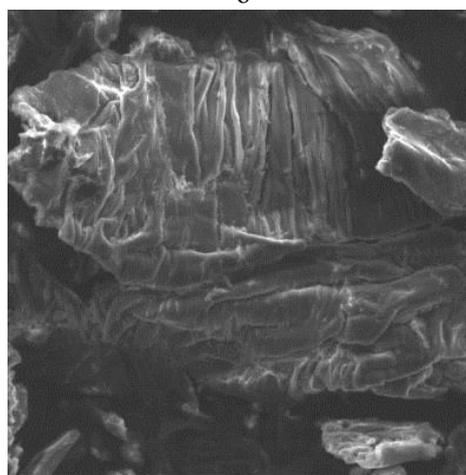
Морфологию поверхности и элементный анализ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Образцы под номерами 7, 8, 9, 10 (таблица) предварительно покрыты углеродом с использованием установки для напыления токопроводящих покрытий (углерод, металл). На рис. 3в видно, что полимер имеет волокнистую структуру. Многослойная карта о распределении элементов (рис. 4) в образцах свидетельствует о равномерном распределении ZnTPP на поверхности поли-4-винилпиридина.



а



б



в

Рис. 3. Поли-4-ВП с *мезо*-тетрафенилпорфирином: а) образец №8; б) образец №10. в) Поли-4-ВП (Sigma-Aldrich). Сканирующая электронная микроскопия при увеличениях 50 и 100 мкм  
 Fig. 3. Poly-4-VP with *meso*-tetraphenylporphyrinate: а) sample No. 8; б) sample number 10. в) Poly-4-VP (Sigma-Aldrich). Scanning electron microscopy at magnifications of 50 and 100 μm

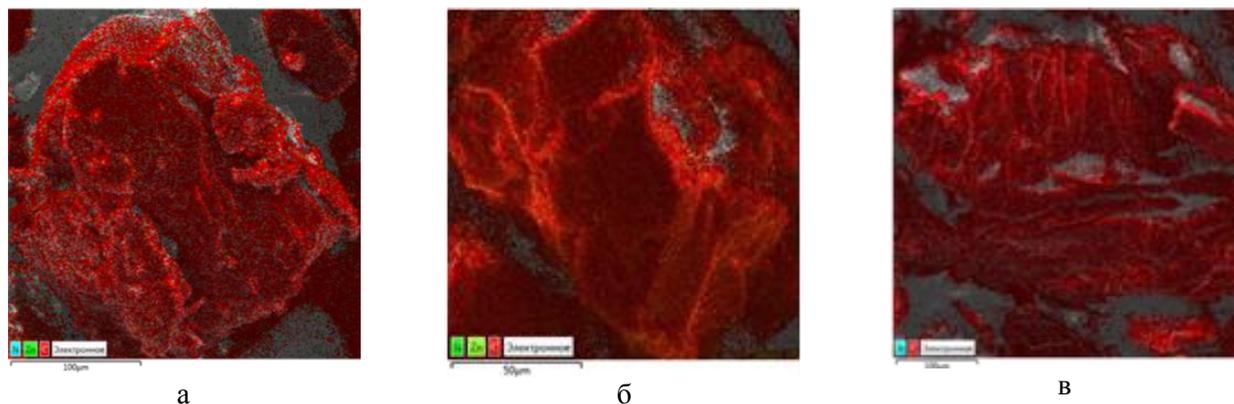


Рис. 4. Многослойная карта распределения элементов: а) Поли-4-ВП (СВЧ) с *мезо*-тетрафенилпорфирином (I); б) Поли-4-ВП (Sigma-Aldrich) с *мезо*-тетрафенилпорфирином цинка (III); в) Поли-4-ВП (Sigma-Aldrich)  
 Fig. 4. Multilayer map of the distribution of elements: a) Poly-4-VP (UHF) with *meso*-tetraphenyl porphyrinate (I); б) Poly-4-VP (Sigma-Aldrich) with zinc (III) *meso*-tetraphenylporphyrinate; в) Poly-4-VP (Sigma-Aldrich)

### ВЫВОДЫ

Проведено сопоставительное исследование гидродинамических характеристик растворов поли-4-винилпиридина, полистирола, сополимеров стирола с 4-винилпиридином при различном соотношении мономеров, а также поли-4-винилпиридина, модифицированного *мезо*-тетрафенилпорфирином цинка, методами вискозиметрии и динамического светорассеяния.

Показано, что размеры макромолекулярного клубка, полученные методом вискозиметрии и методом квазиупругого светорассеяния, хорошо сопоставимы. Клубок макромолекул всех исследованных полимеров в ДМФА с повышением температуры сжимается. Введение порфиринового фраг-

мента в макромолекулу полимера разрушает макромолекулярный клубок, но не изменяет поведение системы в растворе в целом. Установлено, что синтез порфиринопolyмеров по цепочке полимераналогичных превращений сопровождается увеличением размеров макромолекулярного клубка.

Знание гидродинамических параметров позволяет оценить молекулярные характеристики макроцепи, термодинамическое качество растворителя, а также прогнозировать поведение системы при изменении внешних условий.

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № 4.9184.2017/7.8). Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Койфман О.И., Агеева Т.А. Порфиринопolyмеры. Синтез, свойства, применение. М.: ЛЕНАНД. 2018. 300 с.
2. Койфман О.И., Агеева Т.А. Синтез, свойства и применение порфиринопolyмеров. *Высокомолекулярная химия. Сер. С.* 2004. Т. 46. № 12. С. 2187-2215.
3. Койфман О.И., Агеева Т.А., Николаева О.И. Имобилизованные порфирины: синтез и перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 91-101.
4. Сырбу С.А., Агеева Т.А., Семейкин А.С., Койфман О.И. Синтез порфиринов как исходных соединений для получения порфириносодержащих полимеров. *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. № 4. С. 680-703.
5. Агеева Т.А., Сырбу С.А., Койфман О.И. Синтез молекулярных синтонов для порфиринопolyмеров. *Макрогетероциклы.* 2009. Т. 2. № 2. С. 139-150.
6. Ribeiro S.M., Serra A.C., Gonsalves A.M.d'A. Rocha. Covalently immobilized porphyrins on silica modified structures as photooxidation catalysts. *J. Molec. Cat. A. Chem.* 2010. V. 326. P. 121-127. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.05.001.

### REFERENCES

1. Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphyrin polymers. Synthesis, properties, application. M.: LENAND. 2018. 300 p. (in Russian).
2. Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphyrin polymers: synthesis, properties, and application. *Polym. Sci. Ser. C.* 2004. V. 46. N 1. P. 49-72.
3. Koifman O.I., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I. Immobilized porphyrins. Synthesis and the prospects of application. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 5. P. 91-101 (in Russian).
4. Syrbu S.A., Ageeva T.A., Semeikin A.S., Koifmana O.I. Synthesis of meso-phenyl-substituted porphyrins as starting compounds for the preparation of porphyrin-containing polymers. *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. N 4. P. 707-731.
5. Ageeva T.A., Syrbu S.A., Koifman O.I. Sintez molekulyarny'x sintonov dlya porfirinopolimerov. *Macroheterocycles.* 2009. V. 2. N 2. P. 139-150.
6. Ribeiro S.M., Serra A.C., Gonsalves A.M.d'A. Rocha. Covalently immobilized porphyrins on silica modified structures as photooxidation catalysts. *J. Molec. Cat. A. Chem.* 2010. V. 326. P. 121-127. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.05.001.

7. **Ye Yu.-J., Zhou X.-T., Huang J.-W., Cai J.-H.** Styrene–hydroxyethyl methacrylate copolymer microsphere immobilized porphyrinatomanganese (III) as a mild, reusable and highly efficient catalyst for epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen. *J. Molec. Cat. A. Chem.* 2010. V. 331. P. 29-34. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.07.012.
8. **Lv Y.-Y., Wu J., Xu Z.-K.** Colorimetric and fluorescent sensor constructing from the nanofibrous membrane of porphyrinated polyimide for the detection of hydrogen chloride gas. *Sensors and Actuators B. Chem.* 2010. V. 148. P. 233-239. DOI: 10.1016/j.snb.2010.05.029.
9. **Николаева О.И., Усачева Т.С., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Использование теории разбавленных растворов полимеров для оценки структуры и свойств сополимеров стирола и акриловой кислоты. *Журн. общ. хим.* 2007. Т. 77. Вып. 7. С. 1144-1148.
10. **Николаева О. И., Усачева Т.С., Горбенко П.А., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Изменение свойств разбавленных растворов порфиринасодержащих сополимеров на основе стирола. *Журн. общ. хим.* 2013. Т. 83. Вып. 11. С. 1903-1911.
11. **Коифман О.И., Агеева Т.А.** Координационные полимеры на основе металлопорфиринов. *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 4. С. 140-153.
12. **Коифман О.И., Агеева Т.А.** Металлопорфирины в макромолекулярной химии. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 9. С. 2001-2011.
13. **Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Баланцева Е.В., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Направленный синтез и исследование сополимеров стирола с 4- и 2-винилпиридинами для координационной иммобилизации металлопорфиринов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 74-77.
14. **Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М.** Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. 1972. 416 с.
15. **Митасова Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Направленный синтез и исследование сополимеров 4-винилпиридина с применением термического и микроволнового нагрева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 58.
16. **Воюцкий С.С.** Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат. 1960. 132 с.
17. **Семчиков Ю.Д.** Высокомолекулярные соединения. Нижний Новгород: Изд. Нижегород. гос. унив. им. Н.И. Лобачевского. 2003. 368 с.
18. **Усачева Т.С., Карлюк М.В., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Сопоставительные исследования свойств разбавленных растворов некоторых полимеров и сополимеров и порфиринопolyмеров на их основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 76-79.
19. **Усачева Т.С., Карлюк М.В., Митасова Ю.В., Агеева Т.А., Коифман О.И.** Реологические исследования разбавленных растворов сополимеров стирола и винилпиридинов. *Пласт. массы.* 2011. № 1. С. 22-24.
20. **Куликов К.Г., Кошлан Т.В.** Определение размеров коллоидных частиц при помощи метода динамического рассеяния света. *Журн. технич. физики.* 2015. Т. 85. Вып. 12. С. 26-32.
21. **Евlampieva Н.П., Округин Б.М., Левит М.Л.** Конформационные и гидродинамические свойства гомополимера 2-деокси-2-метакриламидо-д-глюкозы и ее сополимеров с акриловой и метакриловой кислотами. *Высокомол. соед. Сер. А.* 2014. Т. 56. № 4. С. 381-388.
7. **Ye Yu.-J., Zhou X.-T., Huang J.-W., Cai J.-H.** Styrene–hydroxyethyl methacrylate copolymer microsphere immobilized porphyrinatomanganese (III) as a mild, reusable and highly efficient catalyst for epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen. *J. Molec. Cat. A. Chem.* 2010. V. 331. P. 29-34. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.07.012.
8. **Lv Y.-Y., Wu J., Xu Z.-K.** Colorimetric and fluorescent sensor constructing from the nanofibrous membrane of porphyrinated polyimide for the detection of hydrogen chloride gas. *Sensors and Actuators B. Chem.* 2010. V. 148. P. 233-239. DOI: 10.1016/j.snb.2010.05.029.
9. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Application of the theory of dilute polymer solutions to the assessment of the structure and properties of styrene-acrylic acid copolymers. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. N 7. P. 1227-1231.
10. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Gorbenko P.A., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Viscosity of dilute solutions of styrene copolymers in the course of polymer-analogous transformations. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 11. P. 2095-2102.
11. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** Coordination polymers based on metalloporphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. V. 78. N 4. P. 140-153 (in Russian).
12. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** Metalloporphyrins in macromolecular chemistry. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2015. V. 64. N 9. P. 2001-2011 (in Russian).
13. **Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Balantseva E.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Directed synthesis and study of styrene copolymers with 4- and 2-vinylpyridines for coordination immobilization of metalloporphyrins. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 1. P. 74-77 (in Russian).
14. **Toropskcheva A.M., Belogrodskaya K.V., Bondarenko V.M.** Laboratory workshop on the chemistry and technology of high-molecular compounds. L.: Khimiya. 1972. 416 p. (in Russian).
15. **Mitasova Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Directed synthesis and study of 4-vinylpyridine copolymers using thermal and microwave heating. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 12. P. 58 (in Russian).
16. **Voyutskiy S.S.** Solutions of high-molecular compounds. M.: Goskhimizdat. 1960. 132 p. (in Russian).
17. **Semchikov Yu.D.** High molecular weight compounds. Nizhniy Novgorod: Izd. Nizhegorod. Gos. Univ. im. N.I. Lobachevskogo. 2003. 368 p. (in Russian).
18. **Usacheva T.S., Karlyuk M.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Comparative studies of properties of dilute solutions of some polymers and co-polymers and porphyrine-polymers on their bases. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 3. P. 76-79 (in Russian).
19. **Usacheva T.S., Karlyuk M.V., Mitasova Yu.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Rheological investigations of weak solutions of copolymers of styrene and vinylpyridines. *Internat. Polym. Sci. Technol.* 2012. V. 39. N 1. P. 43-46.
20. **Kulikov K.G., Koshlan T.V.** Determination of the size of colloidal particles using the method of dynamic light scattering. *Zhurn. Tekhnich. Fiziki.* 2015. V. 85. N 12. P. 26-32 (in Russian).
21. **Evlampieva N. P., Okrugin B. M., Levit M. L.** Conformational and hydrodynamic properties of a homopolymer of 2-deoxy-2-methacrylamido-d-glucose and its copolymers with acrylic and methacrylic acids. *Vysokomolek. Soed. Ser. A.* 2014. V. 56. N 4. P. 381-388 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 13.02.2019  
 Принята к опубликованию (Accepted) 21.05.2019