

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА И КОБАЛЬТА В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

М.Е. Глазкова, М.В. Петрова, Ю.С. Родина, С.С. Родина, Т.А. Агеева

Мария Евгеньевна Глазкова*, Мария Викторовна Петрова, Юлия Сергеевна Родина,
Софья Сергеевна Родина, Татьяна Арсеньевна Агеева

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

E-mail: mega2010@mail.ru*, tageeva@isuct.ru

В работе впервые представлены результаты исследования спектральных свойств мезо-тетрафенилпорфиринов цинка и кобальта, включенных в качестве модификатора в пленки из полиметилметакрилата, полистирола и поливинилхлорида. Установлено, что инертная полимерная матрица поливинилхлорида или блочных полистирола и полиметилметакрилата не влияет на спектральные свойства включенных в нее тетрапиррольных макрогетероциклов. В этом случае в электронных спектрах поглощения модифицированных пленок фиксируется только незначительный bathochromный сдвиг полос поглощения металлокомплекса, что, вероятно, объясняется наличием межмолекулярного взаимодействия металлопорфирина с полимерной матрицей. При введении модификатора в полистирол или полиметилметакрилат существенное значение имеет способ получения полимера. При использовании полимера, полученного методом суспензионной полимеризации с применением в качестве инициатора пероксида бензоила, наблюдаются значительные изменения в электронных спектрах порфиринов металлов. Они обусловлены взаимодействием между модификатором и остаточным количеством инициатора радикальной полимеризации, использованного при получении полимеров. В более ранних работах было показано, что взаимодействие пероксида бензоила с мезо-тетрафенилпорфиринами цинка и кобальта в растворе ведет к образованию соответствующих металлоизопорфиринов. В настоящей работе впервые показана возможность образования подобных структур в полимерной матрице. В этом случае в электронных спектрах поглощения модифицированных пленок, как и в растворах, появляются полосы в ближней ИК области. В работе изучены флуоресцентные свойства модифицированных пленок. Показано, что при отсутствии взаимодействия между компонентами в пленке металлопорфирина, введенные в полимерную матрицу, сохраняют свою способность к флуоресценции.

Ключевые слова: мезо-тетрафенилпорфириновы цинка и кобальта, изопорфирины, полимерная пленка, полистирол, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, электронные спектры поглощения в ближней ИК области

Для цитирования:

Глазкова М.Е., Петрова М.В., Родина Ю.С., Родина С.С., Агеева Т.А. Спектральные свойства мезо-тетрафенилпорфиринов цинка и кобальта в полимерных пленках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 110–116

For citation:

Glazkova M.E., Petrova M.V., Rodina Yu.S., Rodina S.S., Ageeva T.A. Spectral properties of zinc and cobalt meso-tetra-phenylporphyrins in polymer films. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 10. P. 110–116

SPECTRAL PROPERTIES OF ZINC AND COBALT *MESO*-TETRAPHENYLPORPHYRINS IN POLYMER FILMS

M.E. Glazkova, M.V. Petrova, Yu.S. Rodina, S.S. Rodina, T.A. Ageeva

Maria E. Glazkova*, Maria V. Petrova, Yuliya S. Rodina, Sofia S. Rodina, Tatiana A. Ageeva
Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University
of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: mega2010@mail.ru*, tageeva@isuct.ru

The results of studying the spectral properties of zinc and cobalt meso-tetraphenylporphyrins included as the modifiers in polymethylmethacrylate, polystyrene and polyvinylchloride films are presented in this article for the first time. It was established that an inert polymer matrix of polyvinylchloride, block polystyrene and polymethylmethacrylate does not affect the spectral properties of tetrapyrrole macroheterocycles, which are included in it. In this case, insignificant bathochromic shift of the absorption bands of the metal complexes in the modified films is recorded, which is probably due to the presence of intermolecular interaction of the metalloporphyrin with the polymer matrix. The method of polymer producing is important for modification of polystyrene or polymethyl methacrylate films. The significant changes are observed in the electronic spectra of metalloporphyrins due to the interaction between the modifier and the residual amount of the radical polymerization initiator (benzoyl peroxide) used in the preparation of polymers. Earlier studies showed that the interaction of benzoyl peroxide with zinc and cobalt meso-tetraphenylporphyrinates in solution leads to the formation of the corresponding metalloisoporphyrinates. In this work, the possibility of such structures formation in a polymer matrix is shown for the first time. In this case, in the electronic absorption spectra of the modified films, as in solutions, bands appear in the near IR region. The fluorescent properties of modified films have been studied. It was shown that in the absence of interaction between the components in the film, metalloporphyrins introduced into the polymer matrix retain their ability to fluorescence.

Key words: zinc and cobalt *meso*-tetraphenylporphyrins, isoporphyrins, polymer film, polystyrene, polymethyl methacrylate, polyvinyl chloride, electronic absorption spectra in the near IR region

ВВЕДЕНИЕ

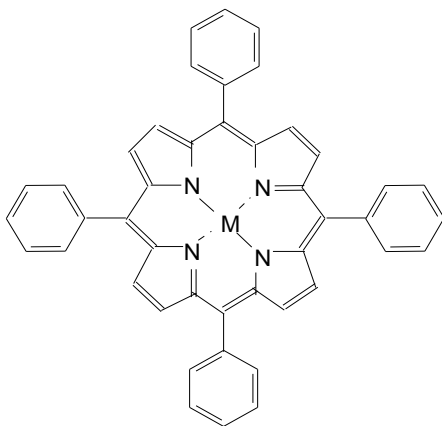
Порфирилаты цинка и кобальта активно изучаются на протяжении нескольких десятков лет, причем с каждым годом интерес к этой группе соединений не только не угасает, но постоянно растет [1, 2]. Функциональные материалы на основе металлопорфиринов широко используются для фотодинамической терапии, фотодинамического разрушения вирусов [3], в качестве химических сенсоров [2, 4], полупроводников [5], в нелинейной оптике [6], как фотоэлектрические материалы [7], оптоэлектрические запоминающие устройства [8] и светодиоды [9]. Они проявляют каталитическую активность в процессе радикальной полимеризации виниловых мономеров, являются компонентами иницирующих систем для проведения полимеризации в контролируемом режиме [10], мономерами для синтеза порфиринопolyмеров, а также являются важным звеном при формировании функциональных полимерных материалов [11]. Особенный интерес представляют порфирилаты металлов как модификаторы полимерных систем. С их помощью изготавливают по-

лимерные пленки монолитного типа медико-биологического назначения, обладающие антимикробным, протеолитическим и комбинированным действием [12], а также пленочные материалы с контролируемым выделением биологически активных веществ [13], электроизоляционные органические полимерные пленки [14], простые однослойные пленки, многослойные пленки, полимерные мембраны [2, 15] и т.д. Известно, что порфирилаты металлов способны влиять на влагопроницаемость пленок, селективность, чувствительность к различным низкомолекулярным соединениям [16, 17], термоокислительную устойчивость поливинилхлоридного пластика [18]. Однако для эффективного использования многокомпонентных систем важно знать о взаимном влиянии компонентов на свойства друг друга.

Целью данной работы стало изучение влияния полимерной матрицы на спектральные свойства металлопорфиринов как основную характеристику состояния металлокомплексов порфиринов в функциональных материалах для прогнозирования их свойств и повышения эффективности их использования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленочные образцы для исследований получали методом полива 10 %-го раствора полистирола (ПС) или полиметилметакрилата (ПММА) в хлороформе, поливинилхлорида (ПВХ) в тетрагидрофуране на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Содержание макрогетероциклических модификаторов составляло от 0,005 масс. ч. до 0,5 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера. Структура соединений представлена на рис. 1.



где M = Zn (ZnTPP), Co (CoTPP)

Рис. 1. Общая структура мезо-тетрафенилпорфиринов цинка и кобальта

Fig. 1. Structure of zinc and cobalt meso-tetraphenylporphyrins

Спектральные свойства модифицированных пленок изучались с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-3600 Plus с возможностью работы в ближней ИК-области (БИК области) и спектрофлуориметра Solar CM2210.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были исследованы пленки из различных по природе и технологии получения полимеров с разным содержанием мезо-тетрафенилпорфиринов цинка и кобальта.

Пленки из полистирола и полиметилметакрилата: влияние способа получения полимера

С целью изучения влияния метода получения полимера на спектральные особенности мезо-тетрафенилпорфирина цинка, введенного в полимерную матрицу, были исследованы растворы следующих полимеров:

- полистирола, полученного суспензионным методом в присутствии инициатора – пероксида бензоила (ПС_{сусп.});

- полистирола, полученного в массе в условиях термического иницирования (ПС_{блочн.}).

При введении порфирина цинка в раствор суспензионного полистирола отмечалось постепенное изменение окраски раствора во времени

с фиолетового до желто-зеленого, при этом в электронных спектрах поглощения металлопорфирина фиксировалось уменьшение интенсивности полос поглощения в видимой области и появление полос поглощения в ближней ИК области (рис. 2).

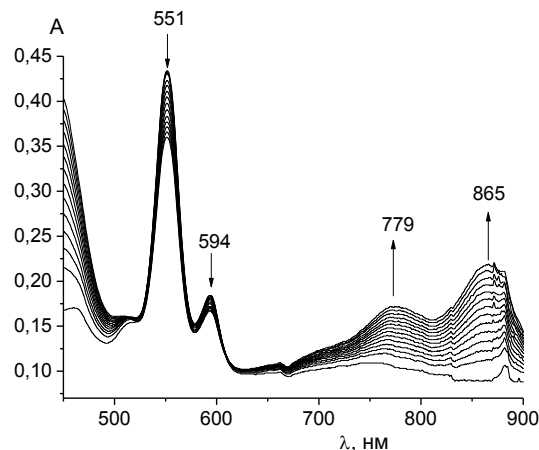


Рис. 2. Изменение ЭСП ZnTPP ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в растворе ПС_{сусп.} (0,022 г в 2 мл хлороформа). T = 25 °C, τ = 75 мин
Fig. 2. The changes in ZnTPP electronic absorption spectra ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in the suspension of polystyrene solution (0.022 g in 2 ml chloroform). T = 25 °C, τ = 75 min

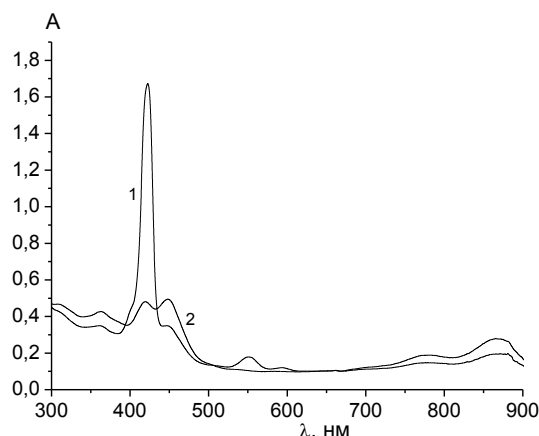


Рис. 3. Изменение ЭСП ZnTPP ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при введении в раствор ПС_{сусп.} (0,022 г в 2 мл хлороформа) через 2 ч (1) и через 1 сут (2)

Fig. 3. The changes in ZnTPP electronic absorption spectra ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l) when it added to the suspension of polystyrene solution (0.022 g in 2 ml of chloroform) after 2 h (1) and after 1 day (2)

Такие спектральные изменения свидетельствуют о том, что, очевидно, порфирина цинка вступает во взаимодействие с остаточным количеством пероксида бензоила, который был использован в качестве инициатора при получении полистирола в суспензии. Аналогичные превращения металлопорфиринов наблюдались при взаимодействии их с органическими пероксидами в растворах [19-21]. Процесс окисления металлопорфирина протекает во времени: через 2 ч после добавле-

ния его к раствору полимера мы наблюдали, что в растворе, приготовленном для формирования полимерной пленки, присутствует смесь двух окрашенных соединений – исходного металлокомплекса и его изопорфириновой формы (рис. 3, кривая 1). Через 1 сут было зафиксировано полное превращение исходного металлокомплекса в изопорфирин: в ЭСП раствора произошло деформирование полосы $Soret$, исчезновение полос поглощения в видимой области, а полосы поглощения в ближней ИК области достигли своего максимума (рис. 3, кривая 2).

При введении порфирина цинка в раствор блочного полистирола, полученного при термическом иницировании, изменения окраски раствора не наблюдалось, и соответственно электронный спектр поглощения оставался неизменным в течении всего времени (рис. 4).

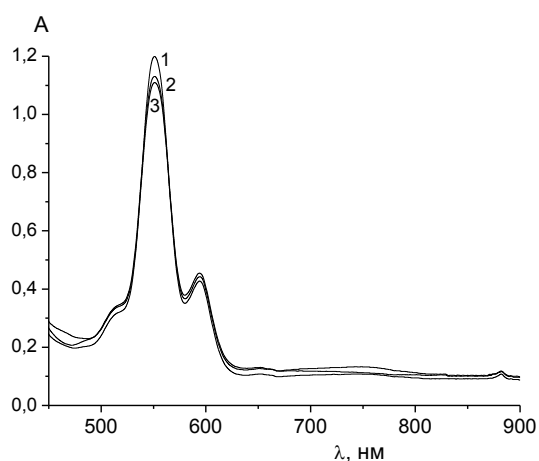


Рис. 4. Электронные спектры поглощения ZnTPP ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при введении в раствор ПС_{блочн.} (0,037 г в 2 мл хлороформа). $T = 25^\circ C$: 1 – 0 мин, 2 – 30 мин 3 – 75 мин
Fig. 4. Electronic absorption spectra of ZnTPP ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) when it added to the block polystyrene solution (0.037 g in 2 ml chloroform). $T = 25^\circ C$: 1 – 0 min, 2 – 30 min, 3 – 75 min

Это свидетельствует о том, что инертная полимерная матрица не оказывает влияния на спектральные свойства вводимых металлопорфиринов, однако дополнительные компоненты системы, такие как остаточный инициатор, способны вызывать различные превращения порфиринов.

Пленки из полистирола и полиметилметакрилата: влияние количества вводимого металлопорфирина

Аналогичные изменения наблюдались при модификации пленок из полистирола или полиметилметакрилата небольшим количеством ZnTPP или CoTPP (менее 6 мг на 1 г полимера): исходный раствор и пленка приобретали желто-зеленую окраску, характерную для образования металлоизопорфиринов.

Электронные спектры поглощения полученных пленок приведены на рис. 5. На спектрах присутствуют полосы поглощения в ближней ИК области (от 750 нм до 950 нм), которые характерны для соответствующих металлоизопорфиринов [19-21].

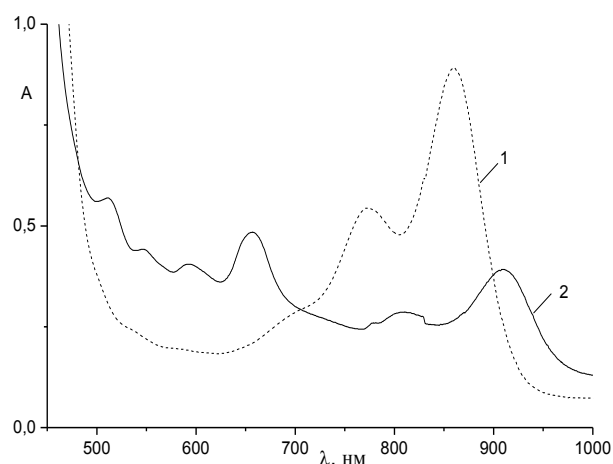


Рис. 5. ЭСП пленки из полистирола суспензионного, модифицированной ZnTPP (1) и CoTPP (2) (1 мг металлопорфирина на 1 г полимера)

Fig. 5. Electronic absorption spectra of suspension polystyrene film modified with ZnTPP (1) and CoTPP (2) (1 mg metalloporphyrin per 1 g polymer)

Проведенные ранее исследования показывают, что соотношение реагентов влияет на процесс окисления металлопорфиринов пероксидом бензоила [19]. Увеличение массы вводимого металлопорфирина уменьшает вероятность побочного процесса. На рис. 6 представлены ЭСП полистирольных пленок, модифицированных мезо-тетрафенилпорфирином цинка (количество вводимого модификатора варьировалось от 0,05 до 5 мг).

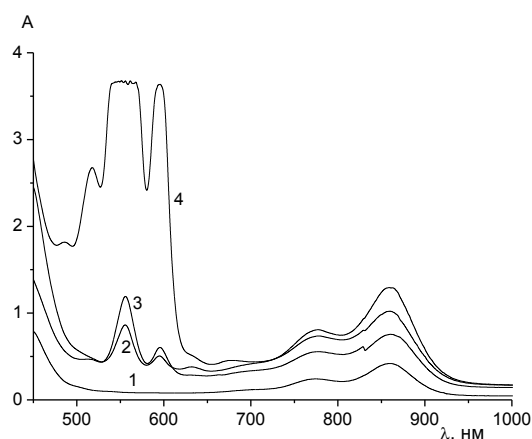


Рис. 6. ЭСП пленок из полистирола суспензионного, модифицированных ZnTPP: 1 – 0,1 г полимера : 0,05 мг ZnTPP; 2 – 0,1 г полимера:0,5 мг ZnTPP; 3 – 0,1 г полимера:1,5 мг ZnTPP; 4 – 0,1 г полимера:5 мг ZnTPP

Fig. 6. Electronic absorption spectra of suspension polystyrene films modified with ZnTPP: 1 – 0.1 g of polymer:0.05 mg of ZnTPP; 2 – 0.1 g of polymer:0.5 mg of ZnTPP; 3 – 0.1 g of polymer:1.5 mg of ZnTPP; 4 – 0.1 g polymer: 5 mg ZnTPP

Из ЭСП видно, что при минимальном содержании металлопорфирина остаточное количество инициатора окисляет его до металлоизопорфирината полностью. В электронном спектре поглощения пленки отсутствуют полосы в видимой области и присутствуют полосы поглощения в ближней ИК области (рис. 6, кр. 1). При увеличении массы вводимого модификатора в электронных спектрах поглощения пленки проявляются полосы поглощения как в видимой (560 нм), так и в ближней ИК области (БИК-области), а именно на 776 и 860 нм. Из этого следует, что в пленке присутствует смесь соединений – исходного металлопорфирина и изопорфирина. Соотношение интенсивностей полос поглощения на различных длинах волн ($A_{560}:A_{776}:A_{860}$) меняется в зависимости от концентрации вводимого металлопорфирина. Так, для спектра 2 (рис. 6) $A_{560}:A_{776}:A_{860} = 1:1,01:1,62$, а для спектра 3 – $A_{560}:A_{776}:A_{860} = 1:0,5:0,69$. Чем больше металлопорфирина мы вводим в полимерную матрицу, тем больше в пленке остается неокисленной формы металлокомплекса. Этот факт свидетельствует о сравнительно небольшом количестве остаточного инициатора в полимере, полученном суспензионным способом с применением пероксида бензоила.

Таким образом, при модификации пленок из полистирола или полиметилметакрилата необходимо учитывать возможность окисления вводимых металлопорфиринов остаточным количеством пероксида бензоила. Для устранения побочных процессов необходимо тщательно освобождаться от остаточного инициатора в исходных полимерах.

Для полиметилметакрилатных пленок было проведено исследование спектрофлуориметрических свойств (рис. 7).

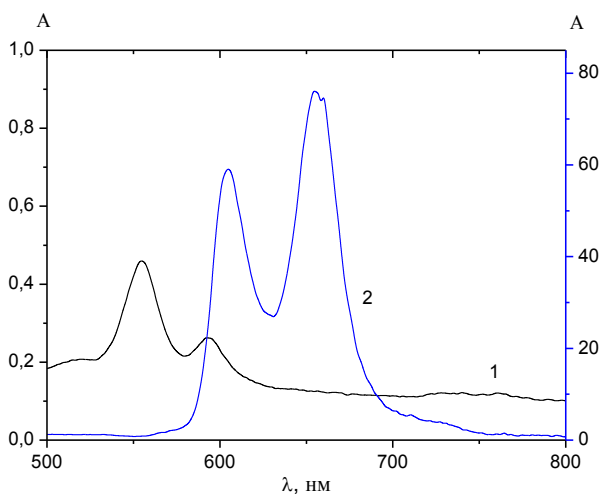


Рис. 7. 1 – ЭСП пленки из ПММА с ZnTPP, 2 – спектр флуоресценции пленки из ПММА с ZnTPP

Fig. 7. 1 – Electronic absorption spectra of PMMA film with ZnTPP, 2 – fluorescence spectrum of PMMA film with ZnTPP

Из рис. 7 следует, что *мезо*-тетрафенилпорфиринат цинка, внедренный в полимерную матрицу, сохраняет свою способность к флуоресценции. Таким образом, введение металлопорфиринов в матрицу ПС и ПММА в целом не влияет на спектральные и флуоресцентные свойства модификаторов.

Пленки из поливинилхлорида

Исследование спектральных свойств металлопорфиринов, введенных в пленку из ПВХ, показало, что инертная полимерная матрица не влияет на спектральные свойства металлопорфиринов. Исходные растворы полимера с добавками металлопорфиринов, приготовленные для формирования пленок, стабильны во времени. Электронные спектры поглощения *мезо*-тетрапорфиринатов цинка и кобальта в растворах и пленках ПВХ идентичны спектрам исходных металлопорфиринов в хлороформе (рис. 8).

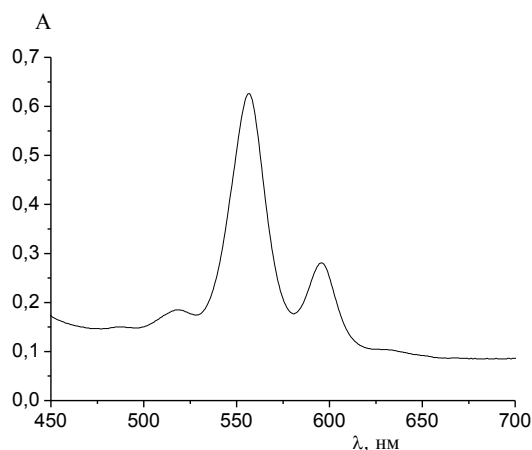


Рис. 8. ЭСП поливинилхлоридной пленки, модифицированной ZnTPP (6 мг на 1 г полимера)

Fig. 8. Electronic absorption spectra of polyvinyl chloride film modified by ZnTPP (6 mg per 1 g of polymer)

Таким образом, при модификации полимерных пленок металлопорфиринами важно учитывать возможность окисления модификаторов органическими пероксидами, которые часто используются в качестве инициаторов радикальной полимеризации.

ВЫВОДЫ

В работе изучено влияние полимерной матрицы на спектральные свойства порфиринов цинка и кобальта с применением спектроскопии в видимой и БИК-областях. Установлено, что как таковая полимерная матрица практически не влияет на спектральные свойства вводимых металлопорфиринов. Однако, введение порфиринов цинка и кобальта в пленку из полистирола и метилметакрилата может вызвать спектральные из-

менения в случае наличия большого количества остаточного инициатора – пероксида бензоила.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0008). Исследование спектрофлуориметрических свойств выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00986).

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2014. V. 12, 32, 33.
2. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД. 2019. 848 с.
3. **Liu Y., Qin R., Zaat S.A.J., Breukink E., Hege M.** Antibacterial photodynamic therapy: overview of a promising approach to fight antibiotic-resistant bacterial infections. *J Clin Transl Res.* 2015. V. 1(3). P. 140-167. DOI: 10.18053/jctres.201503.002.
4. **Kalyanasundaram K.** Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes. San Diego, London, UK: Academic Press. 1992.
5. **Nevin A.W., Chamberlain G.A.** Photovoltaic properties of iodine-doped magnesium tetraphenylporphyrin sandwich cells. II. Properties of illuminated cells. *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 4324-4332. DOI: 10.1063/1.348407.
6. **Norwood R.A., Sounik J.R.** Third-order nonlinear optical response in polymer thin films incorporating porphyrin derivatives. *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. P. 295-297. DOI: 10.1063/1.106690.
7. **Imahori H., Hayashi S., Hayashi H., Oguro A., Eu S., Umeyama T., Matano Y.** Effects of porphyrin substituents and adsorption conditions on photovoltaic properties of porphyrin-sensitized TiO₂ cells. *Phys. Chem. C.* 2009. V. 113(42). P. 18406-18413. DOI: 10.1021/jp907288h.
8. **Liu C.Y., Bard A.J.** Addressing of optoelectronic memory of thin film zinc porphyrin with crossed 5 μm indium tin oxide arrays. *Electrochem. Solid State Lett.* 2001. 4. E39. DOI: 10.1149/1.1397975.
9. **Campbell I.H., Smith D.L., Tretiak S., Martin R.L., Neef C.J., Ferraris I.P.** Excitation transfer processes in a phosphor-doped poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diode. *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65(8). P. 85210. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.085210.
10. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers. *Macroheterocycles.* 2011. V. 4(2). P. 97-105. DOI: 10.6060/mhc2011.2.06.
11. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** Порфиринопolyмеры. Синтез, свойства, применение. М.: ЛЕНАНД. 2018. 300 с.
12. **Юданова Т.Н., Алешина Е.Ю., Гальбрайх Л.С., Крестьянова И.Н.** Фармакокинетические свойства поливинилспиртовых пленок с комбинированным биологическим действием. *Хим.-фарм. журн.* 2003. Т. 37(11). С. 26-28.
13. **Зайцев С.Ю., Тюрина Т.Г., Зайцева В.В.** Полимерные пленки на основе сополимеров N-винилпирролидона как перспективные медицинские препараты. *Ветеринария, зоотехния и биотехнология.* 2015. № 8. С. 70-76.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "ISUCT", within the framework of the State Task (project No. FZZW-2020-0008). The study of spectrofluorimetric properties was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-03-00986).

REFERENCES

1. Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2014. V. 12, 32, 33.
2. Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds. Ed. By O.I. Koifman. M.: LENAND. 2019. 848 p. (in Russian).
3. **Liu Y., Qin R., Zaat S.A.J., Breukink E., Hege M.** Antibacterial photodynamic therapy: overview of a promising approach to fight antibiotic-resistant bacterial infections. *J Clin Transl Res.* 2015. V. 1(3). P. 140-167. DOI: 10.18053/jctres.201503.002.
4. **Kalyanasundaram K.** Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes. San Diego, London, UK: Academic Press. 1992.
5. **Nevin A.W., Chamberlain G.A.** Photovoltaic properties of iodine-doped magnesium tetraphenylporphyrin sandwich cells. II. Properties of illuminated cells. *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 4324-4332. DOI: 10.1063/1.348407.
6. **Norwood R.A., Sounik J.R.** Third-order nonlinear optical response in polymer thin films incorporating porphyrin derivatives. *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 60. P. 295-297. DOI: 10.1063/1.106690.
7. **Imahori H., Hayashi S., Hayashi H., Oguro A., Eu S., Umeyama T., Matano Y.** Effects of porphyrin substituents and adsorption conditions on photovoltaic properties of porphyrin-sensitized TiO₂ cells. *Phys. Chem. C.* 2009. V. 113(42). P. 18406-18413. DOI: 10.1021/jp907288h.
8. **Liu C.Y., Bard A.J.** Addressing of optoelectronic memory of thin film zinc porphyrin with crossed 5 μm indium tin oxide arrays. *Electrochem. Solid State Lett.* 2001. 4. E39. DOI: 10.1149/1.1397975.
9. **Campbell I.H., Smith D.L., Tretiak S., Martin R.L., Neef C.J., Ferraris I.P.** Excitation transfer processes in a phosphor-doped poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diode. *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65(8). P. 85210. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.085210.
10. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers. *Macroheterocycles.* 2011. V. 4(2). P. 97-105. DOI: 10.6060/mhc2011.2.06.
11. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** Porphyrin polymers. Synthesis, properties, application. M.: LENAND. 2018. 300 p. (in Russian).
12. **Yudanov T.N., Aleshina E.Yu., Gal'braikh L.S., Krest'yanova I.N.** Pharmacokinetic properties of PVA films with combined biological action. *Khim-Farm. zhurn.* 2003. V. 37(11). P. 591-593 (in Russian).
13. **Zaitsev S.Yu., Tiurina T.G., Zaitseva V.V.** Polymer film based on a copolymer N-vinylpyrrolidone as advanced medicinal. *Veterinariya, Zootekhnika Biotekhnol.* 2015. N 8. P. 70-76 (in Russian).

14. Справочник по электротехническим материалам. Под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. М.: Энергоатомиздат. 1987. Т. 2. 464 с.
15. **Кестинг Р.Е.** Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия. 1991. 336 с.
16. **Funes M.D., Caminos D.A., Alvarez M.G., Fungo F., Otero L.A., Durantini E.N.** Photodynamic properties and photoantimicrobial action of electrochemically generated porphyrin polymeric films. *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 902-908. DOI: 10.1021/es802450b.
17. **Hiroyuki N., Yukihiro T., Eishun T.** Highly selective oxygen permeation through a poly(vinylidene dichloride)-cobalt porphyrin membrane: hopping transport of oxygen via the fixed cobalt porphyrin carrier. *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102(44). P. 8766-8770. DOI: 10.1021/jp9816317.
18. **Венедиктов Е.А., Можжухин В.В., Семейкин А.С.** Термоокислительная деструкция пластифицированного поливинилхлорида в присутствии тетра(4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенил)порфина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 89-90.
19. **Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румянцева Ю.В., Коифман О.И.** Взаимодействие цинкового комплекса мезо-тетрафенилпорфина с органическими пероксидами в растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 104-108.
20. **Bhuyan J.** Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* 2015. V. 44(36). P. 15742-15756. DOI: 10.1039/c5dt01544h.
21. **Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Родина Ю.С., Коифман О.И.** Спектральные исследования взаимодействия порфиринов кобальта с инициаторами радикальной полимеризации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 91-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.6029.
14. Handbook of electrical materials. Ed. By Yu.V. Koritsky, V.V. Pasyukov, B.M. Tareev. M.: Energoatomizdat. 1987. V. 2. 464 p. (in Russian).
15. **Kesting R.E.** Synthetic polymer membranes. M.: Khimiya. 1991. 336 p. (in Russian).
16. **Funes M.D., Caminos D.A., Alvarez M.G., Fungo F., Otero L.A., Durantini E.N.** Photodynamic properties and photoantimicrobial action of electrochemically generated porphyrin polymeric films. *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 902-908. DOI: 10.1021/es802450b.
17. **Hiroyuki N., Yukihiro T., Eishun T.** Highly selective oxygen permeation through a poly(vinylidene dichloride)-cobalt porphyrin membrane: hopping transport of oxygen via the fixed cobalt porphyrin carrier. *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102(44). P. 8766-8770. DOI: 10.1021/jp9816317.
18. **Venediktov Ye.A., Mozhzhukhin V.V., Semeikin A.S.** Thermooxidative destruction of plasticized polyvinylchloride in the presence of tetra-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl) porphin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 5. P. 89-90 (in Russian).
19. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I., Rumyantseva Yu.V., Koifman O.I.** Interaction of zinc complex of meso-tetraphenylporphyrin with organic peroxides in solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 3. P. 104-108 (in Russian).
20. **Bhuyan J.** Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications. *Dalton Trans.* 2015. V. 44(36). P. 15742-15756. DOI: 10.1039/c5dt01544h.
21. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Rodina Yu.S., Koifman O.I.** Spectral investigations of cobalt porphyrinates interaction with radical polymerization initiators. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 5. P. 91-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.6029.

Поступила в редакцию 13.04.2020
Принята к опубликованию 13.07.2020

Received 13.04.2020
Accepted 13.07.2020