

**ХИМИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИПИРРОЛОВ**

**А.С. Вашурин, А.В. Бобров, А.А. Ботнарь, А.Н. Бычкова, О.В. Горнухина, О.В. Гречин, Д.А. Ерзунов, М.А. Кованова, К.В. Ксенофонтова, В.В. Кузнецов, О.В. Лефедова, А.Р. Латыпова, Н.А. Литова, Ю.С. Марфин, С.Г. Пуховская, И.А. Тарасюк, Т.В. Тихомирова, Е.В. Румянцев, С.Д. Усольцев, Д.В. Филиппов**

Артур Сергеевич Вашурин (ORCID 0000-0003-2239-8753)\*, Александр Валерьевич Бобров (ORCID 0000-0003-1489-7704), Анна Александровна Ботнарь (ORCID 0000-0001-8121-5297), Анна Николаевна Бычкова (ORCID 0000-0002-6350-2679), Ольга Владимировна Горнухина (ORCID 0000-0001-5449-346X), Олег Вячеславович Гречин (ORCID 0000-0002-7923-965X), Дмитрий Андреевич Ерзунов (ORCID 0000-0001-9906-5354), Мария Анатольевна Кованова (ORCID 0000-0003-4599-6959), Ксения Витальевна Ксенофонтова (ORCID 0000-0003-3886-8772), Владимир Васильевич Кузнецов, Адель Ришатовна Латыпова (ORCID 0000-0001-6865-7920), Наталья Александровна Литова, Юрий Сергеевич Марфин (ORCID 0000-0002-1620-7175), Светлана Геннадьевна Пуховская (ORCID 0000-0001-8349-2239), Илья Александрович Тарасюк (ORCID 0000-0003-4331-6657), Татьяна Вячеславовна Тихомирова (ORCID 0000-0002-7920-3921), Евгений Владимирович Румянцев (ORCID 0000-0002-5302-2540), Сергей Дмитриевич Усольцев (ORCID 0000-0003-3590-6171), Дмитрий Вячеславович Филиппов (ORCID 0000-0001-5296-2883)

Кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: vashurin@isuct.ru\*

Ольга Валентиновна Лефедова (ORCID 0000-0001-8385-2732)

Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

*В обзоре представлено обобщение исследований химии растворов и материалов на основе линейных и циклических полипиррольных соединений, проводимых на кафедре неорганической химии Ивановского государственного химико-технологического университета. Основное внимание в обзоре уделяется ключевым направлениям, связанным с синтетическими подходами к получению комплексов бора с производными пиррола, а также комплексов широкого ряда металлов периодической системы с замещенными производными фталоцианинового лиганда. Отдельно рассмотрены спектрально-люминесцентные, кислотно-основные свойства синтезируемых соединений и их практическое применение в сенсорных системах. Также показаны возможности получения гибридных и функциональных материалов, включающих производные бордипирринов и тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, обладающих повышенной каталитической и биологической активностью в жидкофазных процессах.*

**Ключевые слова:** неорганическая химия, координационные соединения, металлопорфирин, металлофталоцианин, бордипиррин, синтез, раствор, спектроскопия, гибридный материал, катализ, сенсорика

**Для цитирования:**

Вашурин А.С., Бобров А.В., Ботнарь А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Тарасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В. Химия жидкофазных систем и функциональных материалов на основе координационных соединений линейных и циклических полипирролов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 76–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j.

**For citation:**

Vashurin A.S., Bobrov A.V., Botnar A.A., Bychkova A.N., Gornukhina O.V., Grechin O.V., Erzunov D.A., Kovanova M.A., Ksenofontova K.V., Kuznetsov V.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Litova N.A., Marfin Yu.S., Pukhovskaya S.G., Tarasyuk I.A., Tikhomirova T.V., Rumyantsev E.V., Usoltsev S.D., Filippov D.V. Chemistry of liquid systems and functional materials based on coordination compounds of linear and cyclic polypyrroles. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 76–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6840j.

**CHEMISTRY OF LIQUID SYSTEMS AND FUNCTIONAL MATERIALS BASED  
ON COORDINATION COMPOUNDS OF LINEAR AND CYCLIC POLYPYRROLES**

**A.S. Vashurin, A.V. Bobrov, A.A. Botnar, A.N. Bychkova, O.V. Gornukhina,  
O.V. Grechin, D.A. Erzunov, M.A. Kovanova, K.V. Ksenofontova, V.V. Kuznetsov,  
O.V. Lefedova, A.R. Latypova, N.A. Litova, Yu.S. Marfin, S.G. Pukhovskaya,  
I.A. Tarasyuk, T.V. Tikhomirova, E.V. Rumyantsev, S.D. Usoltsev, D.V. Filippov**

Arthur S. Vashurin (ORCID 0000-0003-2239-8753) \*, Aleksander V. Boborov (ORCID 0000-0003-1489-7704), Anna A. Botnar (ORCID 0000-0001-8121-5297), Anna A. Bychkova (ORCID 0000-0002-6350-2679), Olga V. Gornukhina (ORCID 0000-0001-5449-346X), Oleg V. Grechin (ORCID 0000-0002-7923-965X), Dmitry A. Erzunov (ORCID 0000-0001-9906-5354), Mariya A. Kovanova (ORCID 0000-0003-4599-6959), Kseniya V. Ksenofontova (ORCID 0000-0003-3886-8772), Vladimir V. Kuznetsov, Adel R. Latypova (ORCID 0000-0001-6865-7920), Natalya A. Litova, Yury S. Marfin (ORCID 0000-0002-1620-7175), Svetlana G. Pukhovskaya (ORCID 0000-0001-8349-2239), Ilya A. Tarasyuk (ORCID 0000-0003-4331-6657), Tatyana V. Tikhomirova (ORCID 0000-0002-7920-3921), Evgeny V. Rumyantsev (ORCID 0000-0002-5302-2540), Sergey D. Usoltsev (ORCID 0000-0003-3590-6171), Dmitry V. Filippov (ORCID 0000-0001-5296-2883)

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave. 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: vashurin@isuct.ru\*

Olga V. Lefedova (ORCID 0000-0001-8385-2732)

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave. 7, Ivanovo, 153000, Russia

*The review presents a generalization of research on the chemistry of solutions and materials based on linear and cyclic polypyrrole compounds carried out at the Department of Inorganic Chemistry of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology. The review focuses on key areas related to synthetic approaches to the preparation of boron complexes with pyrrole derivatives, as well as complexes of a wide range of metals of the periodic system with substituted derivatives of the phthalocyanine ligand. Spectroscopic, luminescent, acid-base properties of synthesized compounds and their practical application in sensor systems are considered separately. In addition, the possibilities of obtaining hybrid and functional materials, including derivatives of borondipyrrens and tetrapyrrole macroheterocyclic compounds, which have increased catalytic and biological activity in liquid-phase processes are shown.*

**Key words:** inorganic chemistry, coordination compounds, metalloporphyrin, metalphthalocyanine, bordipyrrene, synthesis, solution, spectroscopy, hybrid material, catalysis, sensorics

## ВВЕДЕНИЕ

Кафедра неорганической химии берет свое начало с момента основания химического факультета Иваново-Вознесенского политехнического института (нынешнего Ивановского государственного химико-технологического университета) в 1918 году [1]. В разные годы тематика научных исследований кафедры оставалась широкой и

имела практическую направленность. Научная школа химии растворов была сформирована на кафедре неорганической химии в конце 70-х годов XX столетия под руководством чл.-корр. АН СССР (РАН) Г.А. Крестова [1-5]. Одной из основных задач исследований тех лет было определение роли растворителя в фундаментальных химических процессах и химической технологии. Вместе

с тем, природа растворителя играет ключевую роль и в жидкофазных системах и растворных технологиях получения новых материалов на основе производных пиррола, прежде всего макрогетероциклических - порфиринов и фталоцианинов, а также их металлокомплексов. Кафедра неорганической химии стала площадкой, на которой тесно перекликаются научные школы «химии растворов» и «химии макрогетероциклических соединений» [1] В настоящем обзоре представлены направления фундаментальных исследований, выполняемых на кафедре неорганической химии в настоящее время, продолжающие развитие химии растворов и жидкофазных технологий получения функциональных материалов.

*Исследования структуры ближнего окружения катионов металлов в водных растворах*

Изучение структурного устройства неорганических солей *d*- и *f*- металлов в водных растворах охватывает обширный ряд физических и симуляционных методов исследования, основными результатами которых в конечном итоге являлись такие структурные параметры, как межчастичные расстояния и координационные числа в ближнем окружении металлических катионов, рассматривающихся в роли центров структурных единиц растворов. В частности, обобщению структурных параметров ближнего окружения в водных растворах неорганических электролитов была посвящена работа [6]. Удобным методом анализа структуры, в том числе и жидких систем, является дифракция рентгеновских лучей [7-9]. Вместе с тем, специфика этого метода накладывает определенные ограничения как на выбор объектов исследования, так и на диапазон их концентраций. Было установлено, что исследовать образцы, содержащие элементы, генерирующие флюоресценцию (собственное вторичное рентгеновское излучение под действием первичного), практически невозможно. Так, например, в случае применения MoK $\alpha$  – излучения растворы бромидов, иодидов, молибдатов, вольфраматов не поддаются корректному анализу за счет указанных выше вторичных эффектов. Концентрационный же интервал исследуемых растворов ограничивается рамками от насыщенного раствора до мольных соотношений соль : вода, не превышающих 1:80, в силу того, что при большем разбавлении на фоне «собственной» структуры растворителя становятся неразличимы вклады от взаимодействий, определяемых ионами металла в составе соли.

Исследования [10-13] водных растворов хлоридов и нитратов, содержащих в качестве катионов лантаниды и ионы двухзарядных металлов позволили выявить закономерности структурных изменений в ближнем окружении катионов. В частности, выясняется, что структура насыщенных растворов значительно различается от стереотипно предполагаемых структур их кристаллогидратов в плане проявления контактно-ионных пар. В большинстве исследованных систем контактно-ионные взаимодействия наблюдаются лишь в области насыщенных растворов на расстояниях, несколько превышающих теоретически ожидаемые. Уменьшение дефицита растворителя приводит вначале к преобразованию контактно-ионных пар в гидраторазделенные ионные пары, и в дальнейшем к образованию полногидратных окружений ионов [12-14].

*Металлопорфирины как сенсорные системы*

Включение металлов в координационные соединения приводит к кардинальному изменению структурных факторов поведения их в растворе. Например, металлопорфирины широко распространены в природе и имеют большое биологическое и научно-практическое значение в том числе и в сенсорике [15-20].

Известно, что эффективность работы любого химического сенсора определяется физико-химическими свойствами соединений, которые используются в качестве источника аналитического сигнала и обеспечивают распознавание того или иного субстрата [21]. Вместе с тем, важен также способ трансдукции первичного химического сигнала в аналитический сигнал. Представители класса порфиринов могут служить в качестве преобразователей первичного аналитического сигнала в оптический отклик сенсора. Известно, что при образовании металлопорфиринов повышается молекулярная симметрия, что сопровождается существенными изменениями в электронных спектрах поглощения и спектрах флуоресценции [22-23], которые могут быть использованы в качестве источников аналитических сигналов.

Реакция образования координационных соединений порфиринов (MP) из сольватоккомплексов солей ( $[MX_2(Solv)_{n-m}]$ ) и свободных лигандов ( $H_2P$ ) (схема 1) является эффективным инструментом для изучения состава и строения координационных сфер различных солей, относительной устойчивости связи M–Solv, изменчивости состава в зависимости от различных факторов (например, природы, состава растворителя).

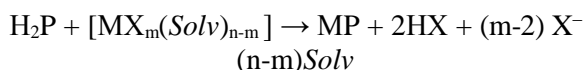
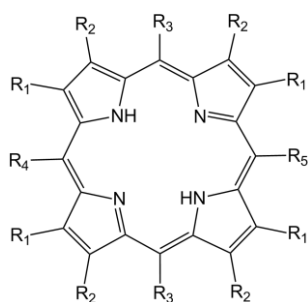


Схема 1. Образование металлопорфирина  
Scheme 1. Metalloporphyrine formation

В работе [24] было показано, что порфирины оказались очень удачными и едва ли не единственными лигандами, с помощью которых можно эффективно изучать комплексообразующую реакционную способность и химическое строение сольваток комплексов d-металлов как в индивидуальных, так и смешанных растворителях, используя индикаторную реакцию (схема 1). С использованием индикаторного метода было определено строение биядерных сольваток комплексов ацетатов меди и никеля в уксуснокислых растворах, что позднее нашло подтверждение при применении других физико-химических методов



- MP1:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Br}$ ;  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{CF}_3$   
 MP2:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Br}$ ;  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{C}_6\text{H}_5$   
 MP3:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ ;  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{CF}_3$   
 MP4:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{NO}_2$   
 MP5:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{NO}_2$ ;  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}_5 = \text{H}$   
 MP6:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{NO}_2$ ;  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_5$   
 MP7:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{NO}_2$ ;  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{p-NO}_2)$   
 MP8:  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_3 = \text{NO}_2$ ;  $\text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{C}_6\text{H}_5$   
 MP9:  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_3 = \text{NO}_2$ ;  $\text{R}_4 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{p-NO}_2)$ ;  $\text{R}_5 = \text{C}_6\text{H}_5$   
 MP10:  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_3 = \text{NO}_2$ ;  $\text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{p-NO}_2)$

Схема 2. Структурные формулы полизамещенных порфиринов  
Scheme 2. Structural formulas of polysubstituted porphyrins

Порфирин является молекулярным лигандом, который в ходе координации катионом металла теряет два протона  $\text{H}^+$ , поэтому реакцию комплексообразования по классификации Лэнгфорда - Грэя относят к  $\text{I}_{a,d}$  типу [30], из которого вытекает, что лиганд  $\text{H}_2\text{P}$  является одновременно и слабой кислотой, и основанием [31].

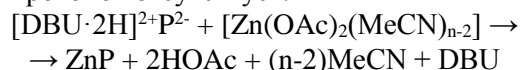
Химическую активность атомов азота NH групп реакционного центра порфиринов можно регулировать изменением архитектуры замещения и/или искажением плоского строения последнего путем структурной модификации молекулы [25-29, 32-33]. Таким образом, изменение числа и природы заместителей на периферии макроцикла оказывает влияние на поляризацию NH связей порфиринов, что является одним из основных факторов, определяющих нелинейность некоторых зависимостей «структура – свойство».

До последнего времени считалось, что основным механизмом координации ионами металлов порфиринового макроцикла является молекулярный механизм, который реализуется при взаи-

[24]. В развитии этих работ и с целью систематического изучения способов управления хелатирующей способностью порфиринов в работах [24-29] исследовано комплексообразование ионов цинка с десятью производными порфиринов P(1-10) (схема 2) различного строения. Показано, что электронные эффекты заместителей можно рассматривать в качестве эффективного способа регулирования скорости реакции образования металлопорфирина (схема 1).

В работах [28-29] на основании анализа данных по кинетике реакции комплексообразования полизамещенных порфиринов, содержащих на периферии макроцикла от 8 до 12 заместителей, показано, что изменение молекулярной структуры способствует как прямым, так и структурно-опосредованным электронным эффектам.

модействии солей металлов со свободными основаниями порфиринов [15]. В этом случае связывание иона металла сопровождается стадия отрыва пиррольных протонов, что приводит к медленному протеканию реакции и, следовательно, понижает чувствительность первичного аналитического сигнала сенсора. Нами обоснована возможность координирования ионами металлов депротонированных тетрапиррольных макроциклов, где вышеуказанная стадия удаления внутрициклических протонов отсутствует.



Измерение кинетики образования цинковых комплексов соединений MP1-10 в присутствии органического депротонирующего агента - 1,8-диазабисцикло-[5.4.0]-ундец-7-ена (DBU) позволило рассчитать константы скорости и энергетические параметры этой реакции. Было обнаружено, что в этом случае константа комплексообразования увеличивается до  $10^4$  раз, что предоставляет возможность соответствующего увели-

чения чувствительности сенсоров [34-37]. При этом также показано, что депротонирование не сопровождается тушением флуоресценции макроцикла [22], поэтому в качестве источника аналитического сигнала могут быть использованы не только электронный спектр поглощения (ЭСП), но и флуоресценция.

*Борфторидные комплексы в молекулярной сенсорике*

Борфторидные комплексы дипиррина (BODIPY) и их производные характеризуются высокой термо-, фото- и хемотройкостью, большими молярными коэффициентами поглощения, высокими квантовыми выходами флуоресценции, относительно небольшими стоксовыми сдвигами, узкими полосами поглощения и испускания [38]. Все эти особенности обуславливают широкое применение производных BODIPY в качестве флуоресцентных маркеров и сенсоров [39-41], органических фотовольтаических и светоизлучающих устройств [42-43], органических лазерных красителей [44], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [45-46], фотокатализаторов [47].

На схеме 3 представлены синтезированные нами флуоресцентные красители на основе BODIPY, которые можно разделить на четыре группы в зависимости от особенностей их химического строения: борфторидные комплексы дипиррина с заместителями различной природы в  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\beta'$ - и/или  $\mu$ -положениях дипирринового остова BODIPY1-20 [48-63], их димерные и тримерные производные BODIPY21-24 [64], а также соединение с расширенной  $\pi$ -системой BODIPY25 [65], и кроме того, аза-замещенные борфторидные комплексы дипиррина с заместителями различной природы в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и/или  $\beta'$ -положениях дипирринового остова аза-BODIPY26-30 [60, 61, 66, 67].

Значительный рост числа структур производных бордипирринов сопровождается активными попытками предсказания их фотофизических характеристик. Два основных подхода к установлению фотофизических характеристик на основе структуры – квантово-химическое моделирование и хемоинформатика.

Методами теории функционала плотности показано, что структурные особенности многократно замещенных производных аза-BODIPY приводят к появлению широкого конформационного многообразия. При этом малые различия в энергиях конформеров и вид профилей поверхностей потенциальной энергии говорит о возможности их совместного существования, что следует учитывать при анализе их спектральных характе-

ристик [68]. Показано, как расчетными методами можно предсказывать электронные спектры поглощения и флуоресценции производных BODIPY, и оценено влияние на них  $\alpha$ - и  $\mu$ -заместителей [69]. Произведено отнесение колебательных спектров фенилзамещенного BODIPY по нормальным компонентам [70].

В части предсказания сольватохромных свойств соединений был предложен полуэмпирический феноменологический подход к характеристике сольватохромизма соединений. Подход разработан на основе математических преобразований функций растворителя в теории Липтэя. Он заключается в линейной регрессии разности и суммы частот поглощаемого и испускаемого флуорофорами света в средах различной полярности. В отличие от широко применяемых шкал для анализа линейных зависимостей свободных энергий сольватации, данный подход не предполагает использования эмпирических параметров полярности растворителей, а потому более универсален. Состоятельность подхода продемонстрирована в ряде работ [67, 71-73].

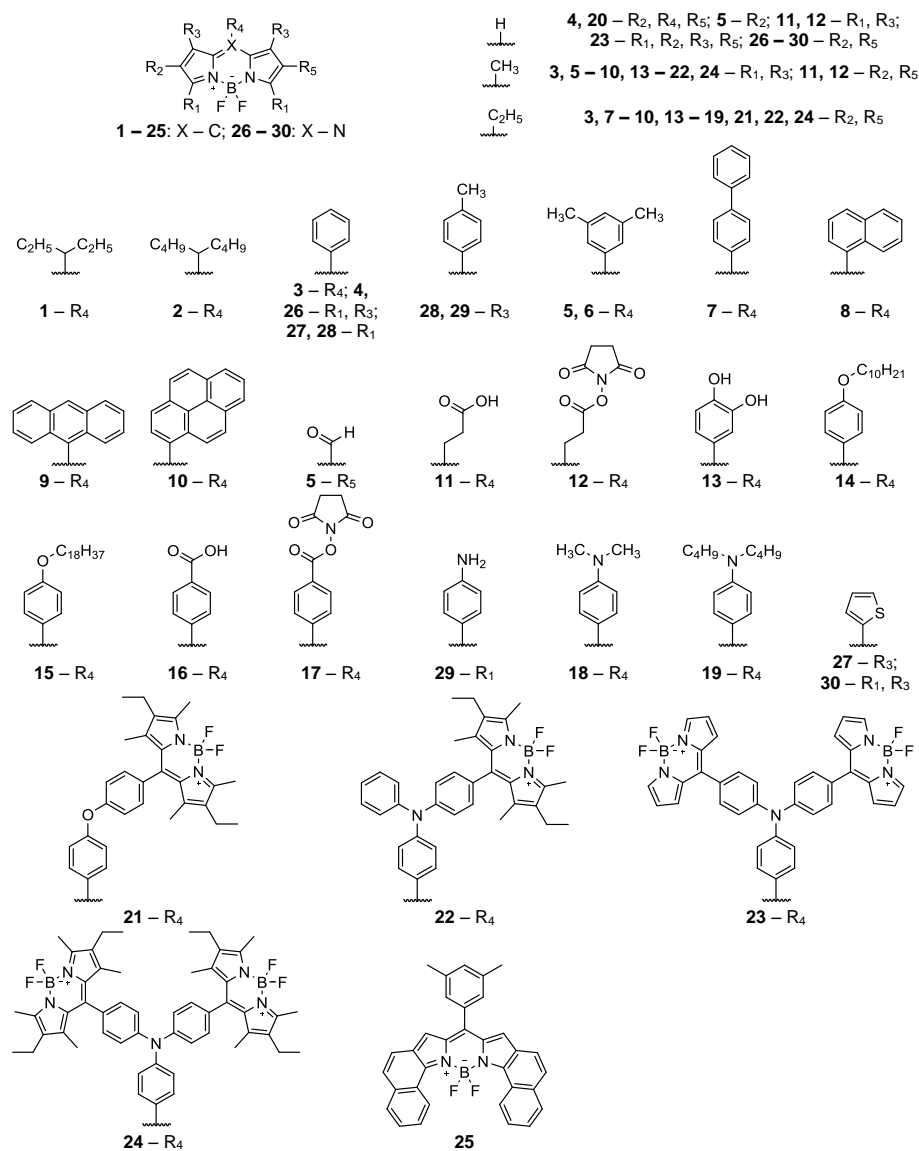
Переход от растворных исследований в органических растворителях к материалам и биологическим средам сопровождается возрастанием вероятности гомомолекулярных взаимодействий. При этом агрегационные процессы влияют на спектральные свойства производных BODIPY по-разному, в зависимости от расположения хромофоров в супрамолекулах и от вероятности их взаимодействия в возбужденном состоянии [56].

В работе [63] показано, как агрегация сложным образом влияет на флуоресцентные характеристики BODIPY15. Предложен новый метод анализа систем с агрегированными флуорофорами – разложение кривых распада возбужденного состояния в виде распределения времен жизни с применением метода максимальной информационной энтропии Шеннона.

Тонкие пленки Ленгмюра – Шеффера на основе производных BODIPY проявляют агрегационные эффекты как в спектрах поглощения, так и в спектрах флуоресценции [48, 56]. Однако, поскольку в таком случае полностью исключены гетеромолекулярные взаимодействия, изменения в спектрах флуоресценции вызваны образованием эксимеров. Доля эксимерной формы флуорофора растет по мере увеличения числа монослоев, нанесенных на поверхность твердой подложки, что напрямую указывает на превалирование межслоевых взаимодействий над латеральными в объеме образца и открывает удобный канал контроля флуоресцентных характеристик системы.

В работе [62] предложен протокол расчета структурных и спектральных характеристик агрегатов производных BODIPY, основанный на переборе возможных взаимных расположений молекул в одномерном агрегате с дальнейшим распределением их по энергиям и расчетом спектральных характеристик с применением полуэмпирических методов квантовой химии. С помощью расчетов показано, как структура молекул влияет на рас-

пределения вероятностей существования различных конфигураций. Усредненные по ансамблям полосы вертикальных возбуждений молекул воспроизводят вид спектров поглощения при их агрегации в системах ацетонитрил – вода, при сжатии молекул в монослой на поверхности раздела фаз вода – воздух и в материалах, полученных методом Ленгмюра – Шеффера.



ния их в мицеллярные координационные кластеры (МКК) на основе тритона X-100 и тритона X-114 [60, 61]. Особенности структуры флуорофоров, во-первых, позволяют использовать их в качестве «посредников», стабилизирующих заранее собранные мицеллярные супраструктуры. Во-вторых, бордипиррины могут использоваться в качестве собственной основы МКК, без применения хелаторов и ионов металлов. Изученные красители в кластерах сохраняют свои фотофизические характеристики, находясь при этом в водных средах в концентрациях, сильно превышающих лимит их растворимости, без проявления ярко выраженных агрегационных эффектов или кристаллизации.

Особый интерес представляют исследования, посвященные изучению особенностей взаимодействия флуоресцентных красителей на основе BODIPY с биомолекулами. В рамках работы [50] было проведено исследование взаимодействия флуоресцентных красителей BODIPY3,7-10,16,18 с модельным глобулярным белком бычьим сывороточным альбумином (БСА). Было установлено, что добавка БСА к BODIPY3,7-10,16,18 в каждом случае ведет к увеличению интенсивности поглощения и флуоресценции красителя, а также гипсохромному сдвигу его основной полосы поглощения. Это объясняется связыванием молекулы флуорофора в гидрофобной области субдомена ПА белка за счет различных типов нековалентных взаимодействий (неспецифические взаимодействия,  $\pi$ -стэкинг, водородное связывание). Конъюгаты BODIPY12 с рядом протеиногенных аминокислот [51, 54], в которых биомолекула связана с остовом флуорофора через аминокислотную группу, были получены в ходе направленного одностадийного синтеза с близкими к количественным выходам. Было показано, что при переходе от BODIPY12 к его конъюгатам с аминокислотами в спектрах поглощения и флуоресценции появляются дополнительные полосы в ультрафиолетовой области, а также происходит батохромный сдвиг основных полос в видимой области. Кроме того, конъюгация ведет к уменьшению квантового выхода флуоресценции, что объясняется как повышением вероятности безызлучательных переходов, так и реализацией механизма фотоиндуцированного переноса электрона. Подходы к конъюгации флуоресцентных красителей на основе BODIPY с биомолекулами были развиты в [58]. BODIPY17 был использован для маркировки ряда белков, а именно: БСА, РII-подобного белка и PotA субъединицы АВС-транспортера полиаминов из

*Lentilactobacillus hilgardii*, глутаминсинтетазы из *Bacillus subtilis*. Было установлено, что конъюгация BODIPY17 с БСА ведет к спектральным изменениям, аналогичным тем, что наблюдались в случае конъюгации BODIPY12 с аминокислотами. Кроме того, проведенная оценка возможности использования BODIPY17 для исследования белков показала, что флуоресцентный маркер не оказывает влияния на физико-химические свойства биомолекул, а его чувствительность к их присутствию при использовании метода SDS-PAGE (электрофорез в полиакриламидном геле в присутствии додецилсульфата натрия) как минимум сравнима с той, что демонстрирует коммерчески доступный краситель кумасси бриллиантовый синий.

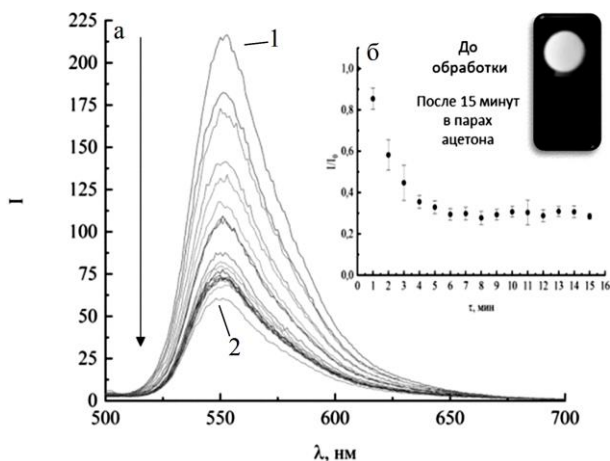


Рис. 1. а – Спектры флуоресценции BODIPY19 в этилцеллюлозе от времени обработки парами ацетона (1 – до обработки, 2 – после 15 мин обработки ацетоном), б – зависимость изменения интенсивности флуоресценции BODIPY19 в этилцеллюлозе от времени обработки парами ацетона [57]  
 Fig. 1. а – Fluorescence spectra of BODIPY19 in ethyl cellulose in dependence on time of acetone vapor treatment (1 – before treatment, 2 – after 15 min treatment with acetone), б – dependence of fluorescence intensity of BODIPY19 in ethyl cellulose from processing time in acetone [57]

В работах [49, 52] была показана возможность получения рН-сенсорных функциональных гибридных материалов путем закрепления BODIPY16 и BODIPY18 в матрицах чистого и аминпропилмодифицированного оксида кремния, а также в матрицах поливинилхлорида и полисульфона. В зависимости от природы матрицы и флуорофора существует возможность контроля диапазона проявления и вида (тушение/разгорание) сенсорного отклика. Кроме того, в рамках работы [52] был получен ряд сенсоров полярности окружения: BODIPY10 и BODIPY19 в матрицах аминпропил- и фенилмодифицированного окси-





ков на циклических вольтамперограммах сформулирована гипотеза о механизме электроосаждения изучаемых объектов на золотых электродах и установлено, что реагирующие частицы адсорбируются на поверхности электрода без специфической диффузии. На основании этого сделано предположение, что в случае металлокомплексов, являющихся структурными аналогами, даже наличие сильной агрегации существенно не изменит общую картину электрохимического поведения этих объектов.

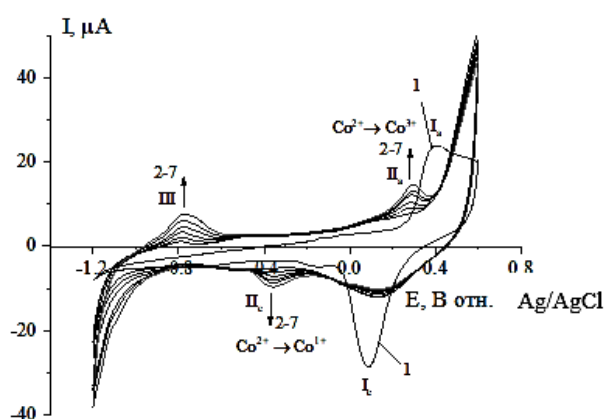


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на золотом дисковом электроде в растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$  буфера с pH 12 в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривые 2-7)  $10^{-3}$  моль/л  $\text{CoPc1}$  при скорости сканирования 100 мВ/с ( $25^\circ\text{C}$ )

Fig 2. Current-potential curves recorded at a gold disc electrode in a pH 12  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$  buffer solution in the absence (curve 1) and presence (curve 2-7) of  $10^{-3}$  mol/L  $\text{CoPc1}$  at a scan rate of 100 mV/s ( $25^\circ\text{C}$ )

Процесс электроосаждения в целом не зависит от природы заместителя во фталоцианиновом макрокольце: окислительно-восстановительные процессы, происходящие на периферии макроцикла фталоцианина, не участвуют (или участвуют слабо) в электрохимических процессах. Это согласуется с механизмами каталитического действия металлофталоцианинов как в гомогенном, так и гетерогенном процессе сочетания тиолов в дисульфиды [89, 92-94].

Поскольку апротонные органические растворители имеют гораздо более высокую электрохимическую устойчивость, чем водные растворы, в работе [95] методом циклической вольтамперометрии определена область электрохимической устойчивости электролитной системы ( $\text{CoPc1}$  – ДМФА). Установлено, что в катодной области потенциалов при сканировании потенциала рабочего электрода до  $-2,0$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$   $0,01$  М в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) изучаемый металлокомплекс является

стабильным. При более катодных значениях потенциала рабочего электрода происходит восстановление используемого фонового электролита (ТВАР,  $0,1$  М). Анодный предел разложения раствора исследуемой электролитной системы, в свою очередь, определен реакцией окисления фонового электролита. С увеличением скорости сканирования морфология ЦВА-кривых в целом не изменялась.

#### Синтез и спектральные свойства феноксизамещенных металлофталоцианинов

Как было показано для водорастворимых фталоцианинатов металлов удаление функциональной группы от макроцикла с помощью фенильных, феноксильных и нафтильных фрагментов позволяет варьировать эффекты ее взаимодействия с макроциклическим остовом. В этой связи разработка подходов к синтезу таких соединений является ключевым направлением химии металлофталоцианинов и перспективных материалов на их основе [96]. Металлокомплексы фталоцианинов магния, кобальта, меди и цинка получают путем сплавления соответствующего нитрила с солью металла (схема 5) [97-107].

Для комплексов (схема 5) проанализированы электронные спектры поглощения. Положение полос зависит как от центрального иона металл-комплексобразователя, так и от природы растворителя, а также от периферийных заместителей. Стоит отметить, что положение основной полосы для R-феноксизамещенных комплексов (а-к) незначительно меняется (1-3 нм) в зависимости от заместителя, введенного в *para*-положение к гидроксильному спейсеру. Однако наличие в феноксильном фрагменте электроноакцепторных атомных галогенов (хлор, бром) (л-н) приводит к гипсохромному смещению основной полосы.

В свою очередь, ион металла существенно влияет на спектральные характеристики. Практически во всех органических растворителях наблюдается последовательное батохромное смещение полос поглощения в ряду:  $\text{Co} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Mg}$ . Изучение влияния природы органического растворителя показало, что в ряду тетрагидрофуран – ДМФА – хлороформ максимум поглощения смещается батохромно. Следует подчеркнуть, что в исследованных растворах полярных апротонных растворителей (ТГФ, ДМФА) положение Q-полосы не изменяется или изменяется незначительно (1-2 нм). В ЭСП соединений в серной кислоте обнаружен значительный батохромный сдвиг полосы поглощения около 150 нм, обусловленный протонированием одного из мезоатомов азота макрокольца фталоцианина. Для определения вли-

яния местоположения заместителя в металлокомплексе на физико-химические свойства были синтезированы фталоцианины цинка и магния, содержащие циклогексилфеноксигруппы (схема 6) [100].

При переходе от периферически замещенных комплексов 3б, 4б (схема 5) к соответствующим

периферически замещенным 5, 6 (схема 6) наблюдается значительный батохромный сдвиг (около 20 нм) основной полосы поглощения, а также появление дополнительного поглощения батохромно смещенного относительно Q-полосы в хлороформе.

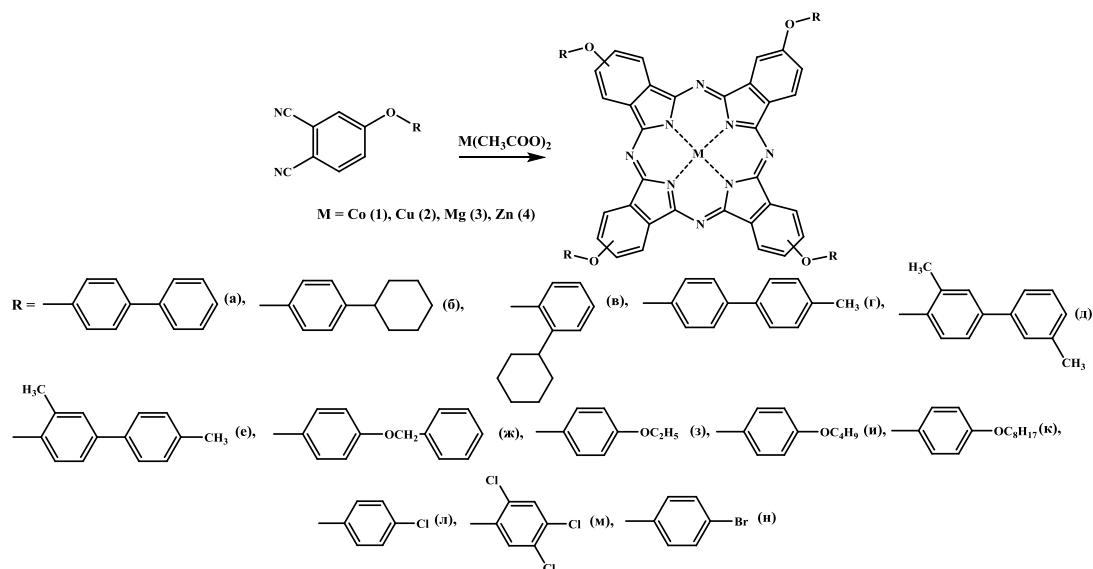


Схема 5. Структура замещенных комплексов фталоцианина 1–4 (а–н)  
Scheme 5. Structural formulas of substituted phthalocyanine complexes 1–4 (a–n)

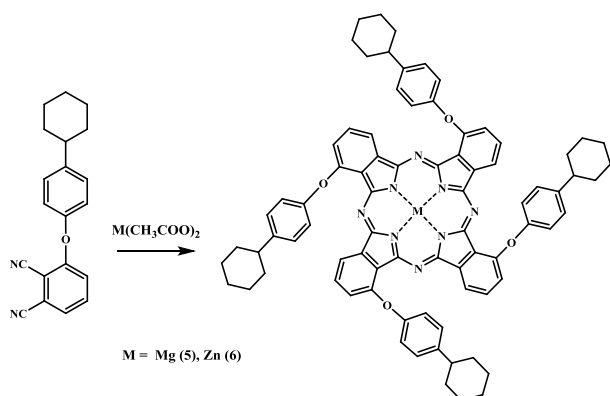


Схема 6. Структурные формулы замещенных комплексов фталоцианина 5–6  
Scheme 6. Structural formulas of substituted phthalocyanine complexes 5–6

Ранее нами было отмечено также появление дополнительной полосы поглощения для комплекса цинка, содержащего на периферии трихлорфеноксигруппы (4м) [106]. При рассмотрении ЭСП в литературе в ранних работах отмечаются противоречивые взгляды по интерпретации полосы поглощения в области 740–750 нм, тогда как в настоящее время принято считать, что изменение ЭСП таких комплексов в хлороформе связано с протонированием следами HCl, а не с самосборкой. Обобщение собственных экспериментальных

данных позволило систематизировать природу сдвинутой батохромно относительно мономера полосы в электронных спектрах поглощения для фталоцианиновых комплексов в хлороформе.

Так, для соединения 4м в хлороформе спектрально регистрируется поглощение при 744 нм, не характерное для типичного вида спектра мономера. Поглощение в данной области фиксируется даже при концентрации раствора комплекса 4м  $c = 3,45 \cdot 10^{-6}$  М. Очевидно, что в растворе кроме мономерных присутствуют и формы более высокого порядка. Наблюдаемые спектральные изменения происходят в результате эффекта самоассоциации. Наиболее возможным в данном случае является координационное взаимодействие трихлорфеноксигруппы одной макромолекулы с центральным катионом металла другой макромолекулы. Управлять ассоциативным равновесием мономер–агрегат возможно за счет процессов аксиальной координации малых органических лигандов, имеющих электронодонорный атом. При увеличении концентрации пиридина (Py) в растворе комплекса 4м в хлороформе наблюдается увеличение интенсивности В- и Q-полос с батохромным сдвигом на 3 нм, при этом максимум поглощения при 744 нм вырождается при  $c_{Py} = 0,025$  М (рис. 3).

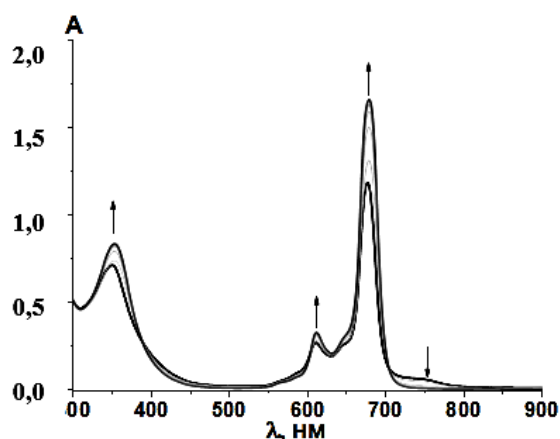


Рис. 3. Изменения ЭСП для комплекса 4M в хлороформе при добавлении пиридина  $c_{нач. Py} = 0,005 M$ ,  $c_{кон. Py} = 0,025 M$   
 Fig. 3. UV-vis changes for 4M complex in chloroform when pyridine is added  $c_{first. Py} = 0.005 M$ ,  $c_{final. Py} = 0.025 M$

Полученные изменения демонстрируют процесс диссоциации агрегатов и образование в растворе монолигандных аксиальных комплексов. То есть в растворе образуются J-ассоциаты. Рассчитанный квантовый выход флуоресценции ( $\Phi_f = 0,22$ ) для раствора, содержащего J-агрегаты, превосходит таковой для раствора при добавлении координирующего агента ( $\Phi_f = 0,09$ ). Также было обнаружено усиление агрегации при выдерживании раствора в хлороформе в течение 19 ч [106]. Для непериферически замещенных фталоцианиновых комплексов 5,6 спектральная картина зависит от природы растворителя. Так, для координирующих основных растворителей (ДМФА, ацетон, ТГФ) наблюдается одна узкая Q-полоса, отвечающая мономерному состоянию. При переходе к некоординирующим растворителям (хлороформ, толуол) наряду с Q-полосой при 699-702 нм появляется новая полоса поглощения при 743-749 нм [100].

Известно, что в хлороформе могут находиться следовые количества хлороводорода вследствие его окисления при стоянии. При этом возможно протонирование мезо-атомов азота фталоцианинового макрокольца. Поскольку очистка комплексов магния и цинка колоночной хроматографией проводилась на силикагале элюированием хлороформом, макроциклы в своем составе могли иметь остаточный протон.

Для исключения данного фактора вновь был проведен дополнительный эксперимент по синтезу комплекса цинка путем сплавления ацетата цинка и соответствующего замещенного нит-

рила. В ЭСП полученной массы в толуоле, где исключаются процессы координации растворителя и протонирования макроциклов наблюдается отсутствие максимума поглощения в области 750 нм, т.е. появление данного максимума в спектрах связано с процессами протонирования комплексов. Это подтверждает и сравнение спектров приготовленного раствора в хлороформе для комплекса 6 и добавления к такому раствору карбоната калия, который имеет выраженные щелочные свойства, что способствует процессу депротонирования макроцикла (рис. 4б). Следует отметить, что для трихлорфеноксизамещенного фталоцианината цинка 4M аналогичные манипуляции не приводят к вырождению поглощения в области 750 нм.

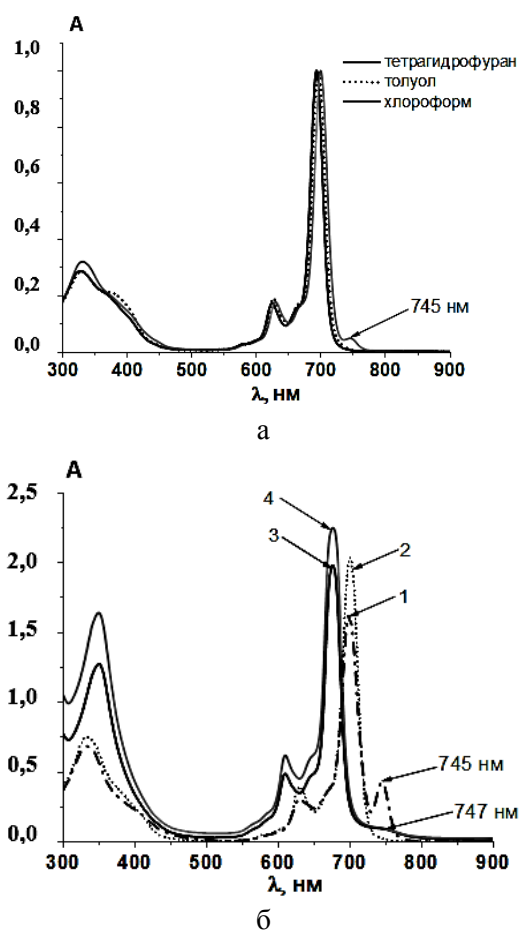


Рис. 4. а) Нормированные спектры поглощения реакционной массы 6, б) ЭСП раствора в хлороформе для 6 (1) и при добавлении карбоната калия (2), для 4M (3) и при добавлении карбоната калия (4)  
 Fig. 4. а) Normalized absorption spectra for 6, б) UV-vis for 6 solution in chloroform (1) and with the addition of potassium carbonate (2), for 4M (3) and with the addition of potassium carbonate (4)

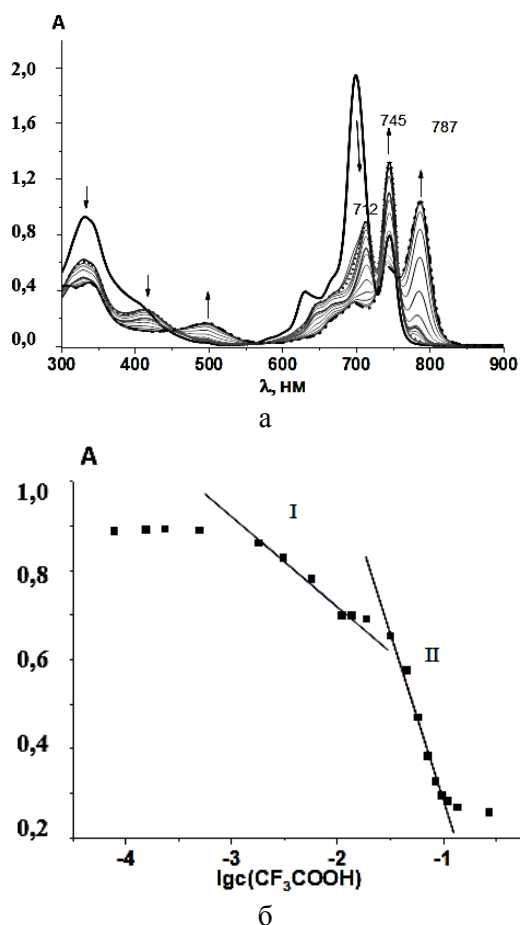


Рис. 5. а) Изменения ЭСП раствора для 6 в хлороформе при  $c_6 = 1,81 \cdot 10^{-5}$  М при титровании  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , б) кривая титрования при  $\lambda = 712$  нм (уравнение для I ступени:  $R_2 = 0,9612$ , уравнение для II ступени:  $R_2 = 0,9810$ )

Fig. 5. а) UV-vis changes for the 6 solution in chloroform at  $c_6 = 1.81 \cdot 10^{-5}$  M with  $\text{CF}_3\text{COOH}$  titration, б) titration curve at  $\lambda = 712$  nm (equation for the I stage:  $R_2 = 0.9612$ , equation for the second stage:  $R_2 = 0.9810$ )

При добавлении кислоты к раствору 6 в спектрах поглощения наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 702 нм и ее bathochromный сдвиг на 10 нм, при этом полоса при 745 нм монотонно возрастает (рис. 5а). Данная спектральная картина, исходя из кривой титрования (рис. 5б), соответствует первой ступени протонирования комплекса процесса:  $\text{MPC}_6 + \text{H}^+ \xrightarrow{K_{b1}} \text{MPC}_6\text{H}^+$ . Рассчитанное значение константы основности для данного равновесия составило  $\lg K_{b1} = 2,09$ , что значительно превышает величину ( $\lg K_{b1} = 0,43$ ), полученную для незамещенного фталоцианината цинка.

В работах [98, 106, 108, 109] представлены данные по синтезу металлокомплексов с редкоземельными элементами. Синтез преимущественно проводили темплатной конденсацией замещенных фталонитрилов с солями лантанидов (Lu, Er, Gd,

Nd) в кипящем растворителе в присутствии DBU (схема 7). Анализируя данные по синтезу комплексов с лантанидами, следует отметить, что преимущественно в результате синтеза получается смесь, содержащая монокомплекс, двухпалубный комплекс и лиганд. Отмечено, что с увеличением ионного радиуса металла преимущественно в результате синтеза получается двухпалубный комплекс. Кроме того, установлено, что при замене темплата с хлорида на ацетат также увеличивается содержание двухпалубного комплекса.

Наиболее интересное поведение в растворах зафиксировано для непериферически замещенных фталоцианиновых комплексов f-металлов [109]. Как и в случае комплексов цинка и магния в хлороформе для монокомплексов эрбия наряду с основной полосой поглощения появляется новая bathochromно смещенная полоса, вызванная протонированием макроцикла HCl. В ЭСП растворов непериферически замещенных сэндвичевых макроциклов в хлороформе, толуоле и ТГФ регистрируется уширение Q-полосы, которое происходит из-за вклада полосы при 655 нм. Указанный факт связан с присутствием в растворе небольшого количества «синих», а также протонированных форм макроциклов. Спектр 8в в растворе в ДМФА представляется нетипичным, поскольку длинноволновая компонента при 693 нм является более интенсивной, чем в спектре для аналогичного периферически замещенного комплекса. В данном случае в растворе в малых количествах присутствуют «зеленые» формы сэндвича.

Вместе с тем, нами впервые изучено влияние природы лантанида на примере фенилфеноксизамещенных двухпалубных комплексов 7–10б на кинетику процесса восстановления в присутствии гидразин-гидрата. При этом рассчитанные значения эффективной константы скорости процесса коррелируют с ионным радиусом лантанидов. Наибольшее значение величины характерно для макроцикла 10б. Увеличение расстояния между фталоцианиновыми лигандами благоприятствует контакту реакционного центра внутри полости макроцикла и восстановителя гидразин-гидрата.

#### *Металлофталоцианины с циано-группировками на периферии*

В цикле работ [110–114], посвященных получению и исследованию циано-замещенных фталоцианиновых комплексов молекулы были декорированы цианофеноксифеноксильными структурными единицами. Цианозамещенные фталоцианинаты представляют большой интерес как исходные соединения для получения макроструктур полифталоцианинов, ковалентно связанных по

периферии [115-116]. Такие соединения используются в оптике благодаря наличию у них нелинейно-оптических свойств третьего порядка. За счет введения различных центральных атомов металлов возможно получение как гомо-, так и гетерополиядерных структур, благодаря чему становится возможной тонкая настройка свойств получаемого соединения, исходя из заданных требований. Тетракис-4-[3/4-(3,4-дицианофенокси)фенокси]фталоцианинаты получали при помощи тетрамеризации исходных 4,4'-[1,3/4-фениленбис(окси)]дифталонитрилов в присутствии соли соответствующего металла [110-114]. Отмечено, что при проведении синтеза при помощи наиболее распространенного метода получения комплексов данного класса, а именно, кипячения в высококипящем растворителе, наблюдается интенсивное протекание полимеризационных процессов, что приводит к образованию сетчатых полимеров фталоцианинового типа. Таким образом, соединения получались при более жестких условиях, а именно, с использованием метода сплавления в отсутствие растворителя (схема 8). Данный подход открыл принци-

альную возможность получения соединений данного класса с подобным типом замещения на периферии. Оптимизацией же условий проведения синтеза были увеличены выходы целевых объектов вплоть до 69% (в случае комплексов кобальта).

Стоит отметить что наряду с ожидаемыми тетракис-4-[3/4-(3,4-дицианофенокси)фенокси]фталоцианинатами в ходе реакции наблюдается также повсеместное образование комплексов биядерного или так называемого clam-shell типа, а также, предположительно, структур олигомерного и полимерного составов. Однако, ввиду сильной разницы в поведении образующихся моноядерных и олигомерных фталоцианинатов как при растворении их в том или ином растворителе, так и при хроматографировании, выделение целевых продуктов из реакционной массы не вызывало проблем. Ввиду известной тенденции фталоцианинатов кобальта и цинка к образованию в растворе агрегатов, ожидалось некоторое снижение их полезных свойств, например каталитических, в сравнении с известными фталоцианинами.

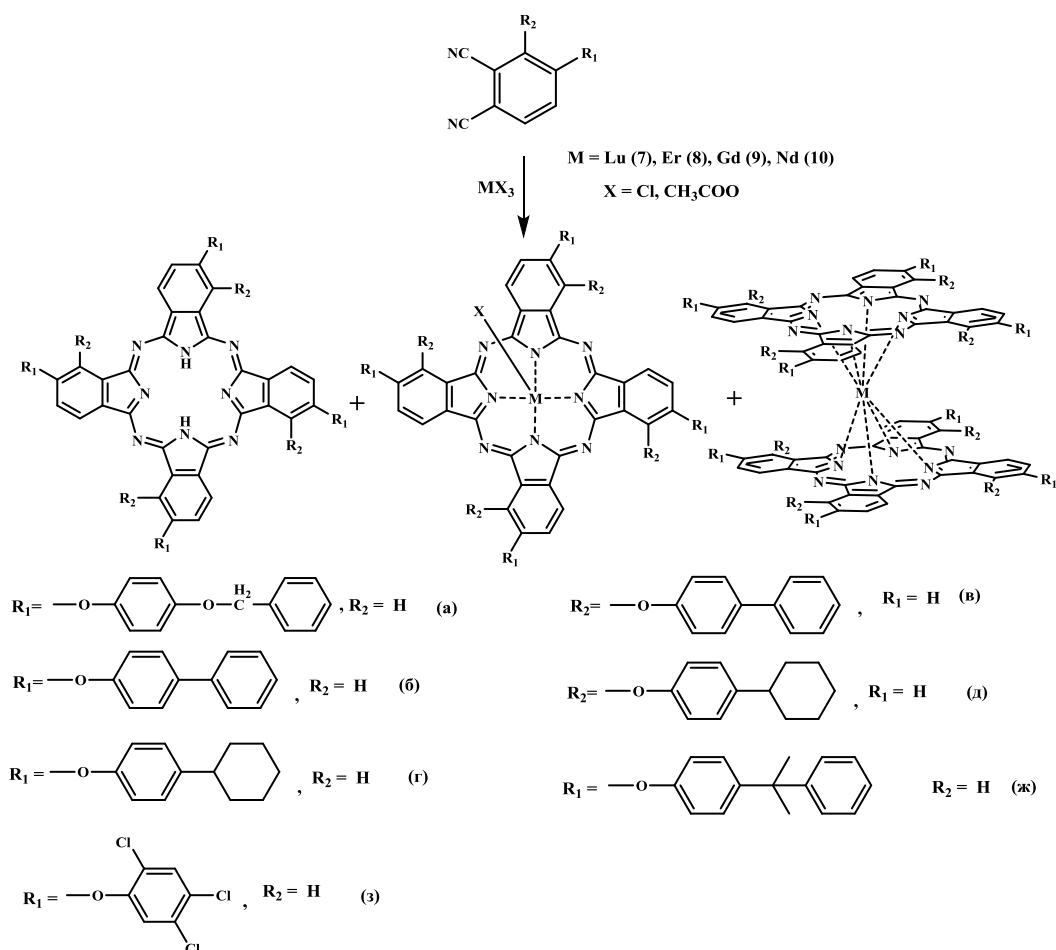


Схема 7. Структура замещенных комплексов фталоцианина 7–10 (а–з)  
 Scheme 7. Structural formulas of substituted phthalocyanine complexes 7–10 (a–z)

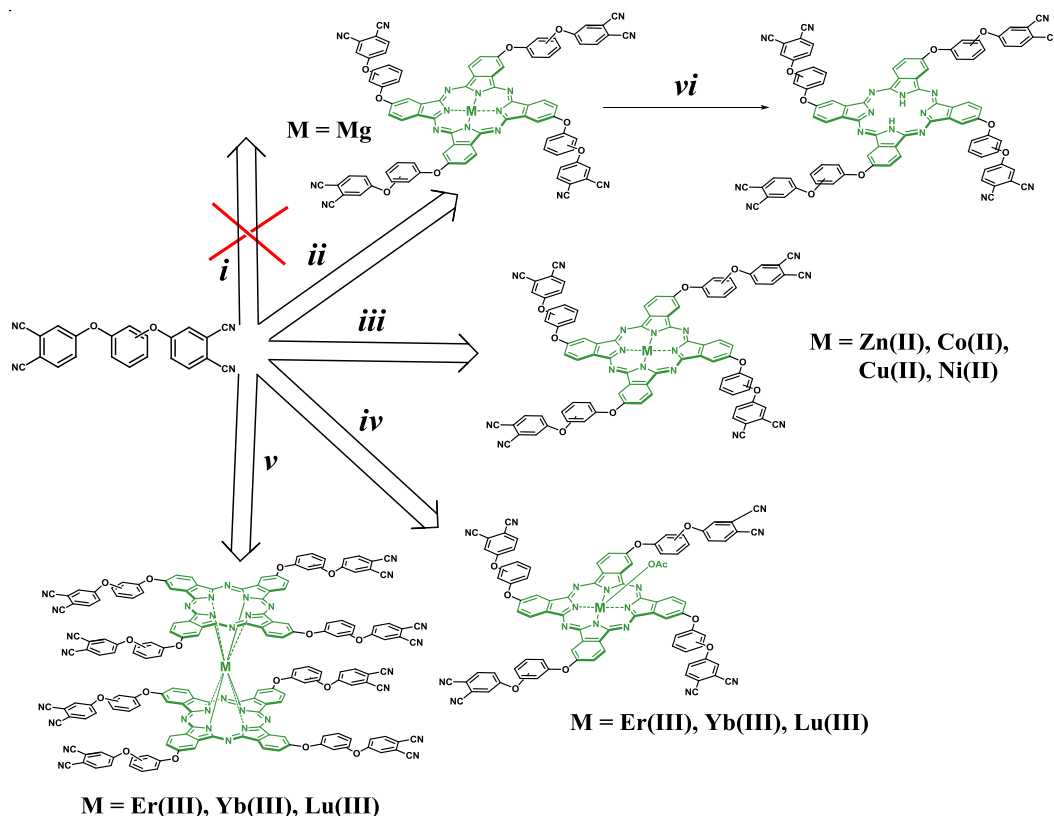


Схема 8. Общий путь получения комплексов тетраakis-4-[3/4-(3,4-дицианофеноксифенокси)фталоцианинов различного строения с металлами s- (ii), d- (iii), f- (iv, v) групп, а также лигандов (vi)

Scheme 8. A general strategy to synthesys complexes of tetrakis-4-[3/4-(3,4-dicyanophenoxy)phenoxy]phthalocyanines with metals of s-(ii), d-(iii), f-(iv, v) groups, ligands (vi)

Комплексы меди и никеля начинали агрегировать при гораздо меньших концентрациях. Хорошей агрегативной устойчивостью характеризовались также комплексы магния, а также f-элементов. При рассмотрении свободных лигандов с тетраakis-4-[3/4-(3,4-дицианофеноксифенокси)-замещением, напротив, наблюдалась сильная тенденция к агрегации во многих органических средах. Данный факт позволяет сделать вывод о том что переход от тетраakis-4-[3/4-(3,4-дицианофеноксифенокси) феноксифталоцианиновых лигандов к производным металлокомплексам сопровождается значительным увеличением агрегационной устойчивости молекулы [114].

В [112] показано, что при координации пиридина рассматриваемыми металлофталоцианинами образуется классическая структура с составом фталоцианин : лиганд 1:1, в то время как при координации пиразина наблюдается bathochromное смещение основной полосы поглощения в спектре, что в совокупности с составом структуры два к двум позволяет судить об образовании димера, схожего по строению с фталоцианиновыми агрегатами J-типа. При координации 1,4-диазабикло[2.2.2]октана (DABCO), наоборот,

наблюдается гипсохромный сдвиг Q-полосы с составом два к трем, и таким образом, в данном случае наблюдается образование димера, близкого по строению к агрегату H-типа. Для полученных молекулярных комплексов тетраakis-4-[3/4-(3,4-дицианофеноксифенокси) фталоцианинов цинка были определены флуоресцентные характеристики [112]. Показано что при переходе от фталоцианината цинка к его димеру с DABCO, а затем к димеру с пиразином наблюдается последовательное увеличение квантовых выходов флуоресценции, что, в целом, коррелирует с представленными предположениями о строении образующихся димеров т.к. известно, что образование фталоцианиновых агрегатов J-типа сопровождается разгоранием флуоресценции. Показано что наиболее люминесцентно активными являются комплексы магния и цинка. Обнаружено, что при переходе от пара-замещенных в центральном фрагменте периферического заместителя комплексов к мета-аналогам наблюдается некоторое увеличение значений как квантовых выходов флуоресценции и времен ее жизни, так и значений констант Штерна-Фольмера, а также увеличение квантового выхода синглетного кислорода в 3 раза. Для

сэндвичевых бистетраakis-4-[3/4-(3,4-дицианофенокси)фенокси]фталоцианинатов f-элементов были изучены окислительно-восстановительные свойства [111]. Так, при добавлении раствора брома в раствор фталоцианината в ТГФ наблюдалось мгновенное окисление комплекса с образованием окисленной формы, и кинетику процесса отследить не удалось, однако, при добавлении фенилгидразина к нейтрально-радикальной форме фталоцианина было обнаружено, что процесс восстановления протекает во времени и, тем самым, удалось отследить его кинетику и определить эффективные константы скорости восстановления бисфталоцианинатов. Помимо этого, было обнаружено, что при добавлении фенилгидразина к растворам бистетраakis-4-[3-(3,4-дицианофенокси)фенокси]фталоцианината лютеция происходит полный переход из нейтрально-радикальной формы в восстановленную, в то время как для фталоцианинатов эрбия и иттербия – частичный, тогда как окисление бромом всех исследованных макроциклов приводит к образованию смеси нейтрально-радикальных и окисленных форм.

*Гибридные материалы на основе органических полимерных матриц и неорганических соединений*

Развитие новых технологий в медицине и фармакологии предполагает разработку новых гибридных (функциональных) материалов, принцип действия которых основан на реализации многоцентровых координационных взаимодействий. Подобные материалы могут быть получены, в частности, на основе бионеорганических соединений (БНС) (ди- и полипиррольные структуры и др.) и полимерных матриц.

Модификация полимерных волокон, таких как полипропилен и лавсан, фталоцианиновыми микроциклами позволяет получать эффективные катализаторы процессов сочетания тиолов в дисульфиды, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [117-120]. Вместе с тем, кроме металлофталоцианинов особое значение приобретают координационные соединения с d-металлами в целом, так как они выступают в качестве сильных комплексообразователей, что обусловлено наличием в их атомах свободных орбиталей для образования связи с полидентатными лигандами. К тому же, координационное насыщение превращает токсичные формы таких 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. [121-123].

Гибридные материалы, подобные тем, которые рассматриваются в данной работе, относятся к статистическим сополимерам. Круг таких материалов достаточно широк, и одно из важных мест среди них занимают полипропилен и полиэтилентерефталат. Однако сами по себе эти полимеры являются био- и хемоинертными, поэтому становится необходимым предварительная активация их поверхности для изменения химической структуры надмолекулярного слоя [124]. Поэтому для создания на поверхности полимерных матриц активных центров для иммобилизации БНС были использованы различные методы химической активации, такие как: термощелочное окисление 20% водным раствором химически чистого гидроксида натрия [125]; активация 20% или 37% растворами пероксида водорода в присутствии соли Fe(II) [126]; методами бромирования и бромирования с последующим гидролизом связи C-Hal [127].

Как показали многочисленные исследования [117-130], наиболее эффективным способом иммобилизации БНС на поверхность полимерных матриц при разработке гибридных материалов – это метод химической сорбции. Этот метод характеризуется образованием относительно прочных химических связей (водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, ковалентные связи) БНС с полимерами за счет взаимодействия реакционноспособных групп иммобилизата и полимера.

Согласно принципу Флори, реакции по функциональным группам полимера подчиняются тем же закономерностям, что и в случае низкомолекулярных соединений аналогичного типа, поэтому количество полимерсвязанных БНС, которые можно получить данным методом, практически безгранично. Отличительной особенностью данного метода является то, что присущие полимеру-носителю основные характеристики сохраняются и передаются модифицированному полимеру. Реакцию иммобилизации эффективнее проводить в гомогенных условиях в среде органических растворителей, что создает более мягкие условия и позволяет равномерно распределить БНС по макромолекуле полимера. Причем наличие спейсера (например, в виде привитого на поверхность поливинилового спирта или акриламида) увеличивает степень свободы присоединенного БНС. Изменением полярности спейсера можно регулировать микроокружение иммобилизованного соединения, подавляя или повышая активность иммобилизата за счет снижения или увеличения сорбции реагента на носителе [117-130]. Структура получаемого гибридного материала, который

должен быть сконструирован оптимальным образом, отвечает модели физиологически активных полимеров «прививочного типа», предложенной Рингсдорфом. В этих системах полимер определяет главным образом физико-химические характеристики системы, а каталитические, фотофизические, фармакологические определяют входящие в эту систему БНС.

Число порфириновых фрагментов или БНС, приходящихся на одно элементарное звено полимера, может меняться в значительных пределах, но оно всегда значительно ниже единицы [127]. Такая модель связывания БНС с химически активированной поверхностью полимерной матрицы характерна для всех нами полученных гибридных материалов, единственным исключением являются материалы с иммобилизованными ионами меди и серебра. Здесь реализуется связывание БНС с матрицей за счет хелатообразования [122]. Свойства полученных таким образом гибридных материалов наглядно подтверждаются данными каталитических и биоцидных исследований [117-130]. Результаты наших исследований [117-130] позволяют говорить о том, что образующиеся на поверхности полимера функциональные группы являются активными центрами, по которым становится возможной иммобилизация БНС, как, впрочем, и других химически активных соединений. Так как в конечном итоге именно от природы химического взаимодействия между иммобилизатором и поверхностью полимера-носителя зависит успешное применение описанных выше модифицированных материалов, немаловажными являются иммобилизационные процессы БНС на химически активированную поверхность полимерных матриц.

#### *Гетерогенные системы с участием неорганических полимерных носителей*

Безусловно, кроме органических полимеров тетрапиррольные макрогетероциклические соединения могут быть успешно закреплены и на поверхности неорганических материалов [131-136]. Так при иммобилизации ряда сульфокислот на поверхность органомодифицированного диоксида кремния было показано, что эффективность катализа окисления RSH такими материалами уменьшается в ряду остаточного концевой фрагмента полимерной матрицы  $-\text{NH}_2 < -\text{SH} \leq -\text{OH} < -\text{Cl}$  и хорошо согласуется с координирующей способностью катиона кобальта по отношению к данным группам [131-136]. Кроме процессов окислительного сочетания тиолов в дисульфиды интересными представляются процессы гидрогенизации, где неорганические носители могут вы-

ступать в качестве эффективных подложек для катализаторов. Кроме того, очевидно, что вопросу гидрогенизации соединений с несколькими реакционно-способными группами в литературе уделяется значительно меньше внимания, чем гидрогенизации монозамещенных соединений. Замещенные 2-нитро- и 4-нитроазобензолы, имеющие о- или п-сопряженные нитро- и азогруппы, представляют особый интерес. Во многом это связано с тем, что промежуточные продукты восстановления нитро- и азогрупп в замещенных 2-нитроазобензолах могут образовывать триазольный цикл.

В работах [137-139] проведено изучение кинетики гидрогенизации 4-нитроанилина (4НА), азобензола (АБ) и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБ) на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах как в водных растворах 2-пропанола, так и в системах с добавками кислоты и основания. В качестве катализаторов использованы нанесенные на уголь палладиевые катализаторы: Pd/C<sub>АРД</sub>, Pd/C<sub>норит</sub>, Pd/C<sub>сибунит</sub>, а также скелетный никель и сделан вывод о том, что при гидрогенизации 4НАБ присоединение водорода осуществляется как по нитро-, так и азогруппам. Восстановление 4НА и промежуточных соединений протекало по гидрогенизационному механизму без накопления продуктов конденсации в объеме раствора. Активность катализаторов, отвечающая наблюдаемой скорости поглощения водорода, для 4НА и АБ изменяется в однотипных рядах: для 4НА: 4% Pd/C<sub>АРД</sub> < 4% Pd/C<sub>сибунит</sub> < 2% Pd/C<sub>норит</sub>, для АБ: 4% Pd/C<sub>АРД</sub> < < 4% Pd/C<sub>сибунит</sub> ≈ 2% Pd/C<sub>норит</sub>.

Введение кислоты в водный раствор 2-пропанола приводит к росту скорости гидрирования азогруппы, напротив скорость восстановления нитрогруппы резко возрастает в присутствии гидроксида натрия. Это связано с изменением содержания активных форм водорода при изменении рН растворителя. При гидрогенизации 4НАБ на нанесенных на уголь палладиевых катализаторах в объеме раствора фиксируются лишь «следовые» количества как 4НА, так и 4ААБ. Это дает все основания полагать, что при заданных начальных количествах 4НАБ отсутствует конкурирующий характер адсорбции между исходным соединением и промежуточными продуктами восстановления нитро- и азогруппы.

В работах [139-141] особое внимание уделяется состоянию поверхностных слоев гетерогенных катализаторов и его зависимости от природы и состава растворителя. На поверхности скелетного никеля содержатся молекулярные и ато-



марные формы адсорбированного водорода, находящиеся в состоянии динамического равновесия. В качестве исходного соединения были выбраны 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ), 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (4НАБ), 4-нитроанилин (4НА) и 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (4ААБ) для проведения сравнительной оценки скоростей превращения нитро- и азогрупп в исследуемых растворителях.

Увеличение начального количества 4НАБ приводит к росту скорости превращения нитрогруппы в исходном соединении и к снижению скорости превращения азогруппы. Влияние вводимого гидроксида натрия в водный раствор 2-пропанола на скорость превращения нитро- и азогруппы в 4НАБ аналогично изменению скоростей пригидрогенизации индивидуальных соединений – 4-нитроанилина и 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола. Полученные результаты не противостоят представлениям о параллельно-последовательной схеме превращений. К завершению реакции все промежуточные соединения восстанавливаются до 2-амино-4-метилфенола и 1,4-фенилендиамина.

Ряд работ [140-142] посвящен исследованию влияния природы растворителя и катализатора на кинетические закономерности протекания гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенных палладиевых и платиновых катализаторах в различных растворителях. Известно, что восстановление галогензамещенных нитробензолов может сопровождаться побочной стадией гидрогенолиза. В этих работах детально обсуждено влияние природы растворителя и катализатора на выход хлорзамещенного амина. Следует отметить, что вид кинетических кривых по водороду при гидрировании в этилацетате и 2-пропаноле свидетельствует о значительном влиянии природы растворителя и сложной взаимосвязи структура катализатора – растворитель. Установлено, что побочным процессом, снижающим селективность реакции по отношению к 2-хлор-1,4-фенилендиамину, является его дегалогенирование. В случае использования в качестве растворителя этилацетата отмечено отсутствие в гидрогенизате продукта дегалогенирования 2-хлор-1,4-фенилендиамина при реализации процесса как на палладиевом, так и на платиновом катализаторах. В 2-пропаноле для платиновых и палладиевых катализаторов кинетические кривые имеют один и тот же тип, и реакция протекает в нулевом порядке по водороду. При переходе от 2-пропанола к этилацетату наблюдаемые показатели значительно снижаются.

Это может быть связано с низкой взаимной смешиваемостью этилацетата и воды, образующихся при восстановлении нитрогруппы. В этом случае происходит разделение жидкой фазы этилацетат-вода и, как следствие, увеличивается вклад диффузионного торможения на водороде в наблюдаемую скорость реакции. Из-за снижения растворимости исходного соединения увеличивается его концентрация в поверхностном слое, что приводит к увеличению скорости десорбции получаемого хлорамина.

Результаты всех работ [137-142] дают возможность сделать обоснованный вывод, что катализаторы на носителях являются очень перспективными. Они отличаются универсальностью, достаточной износостойкостью, относительно высокой активностью и селективностью. Однако раскрытие взаимосвязи "структурные характеристики катализатора - активность и селективность в реакции" пока невозможно из-за разнообразия катализаторов и отсутствия научно обоснованных принципов их выбора. Чтобы решить эту проблему, целесообразно провести аналогичные исследования с катализаторами, которые имеют более длительный срок службы, меньшую скорость дезактивации и большую активность по сравнению с традиционными осажденными.

Большой интерес представляют способы синтеза новых типов катализаторов и носителей для них [143-145]. В исследовании [143] предложены способы получения новых никелевых катализаторов методом поверхностного осаждения многоядерных гидроксокомплексов никеля (II) на порошкообразных носителях с последующим восстановлением до металла. Данная методика является экологически чистой, безопасной и безотходной технологией. При использовании таких катализаторов в промышленности сточные воды таких производств будут содержать только раствор хлорида и карбоната натрия. Катализаторы на различных носителях, таких как  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , были получены через осаждение полиядерных гидроксокомплексов (ПГС) никеля (II) на порошкообразные носители, суспендированные в водном растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с последующим восстановлением соли в токе водорода при 300 °С до металла. Каталитическую активность определяли в условиях реакции гидрирования п-нитроанилина при 240 °С и давлении водорода 40 бар. Результаты показали, что катализатор дополнительно активируется под давлением водорода в течение получаса и полностью превращает нитробензол в анилин в течение следующих 1,5 ч. Это быстрее, чем гидрирование на том же катализаторе при температуре 493 К и

давлении 40 атм. По результатам исследования можно сделать вывод, что различные модификации и разновидности оксида алюминия широко используются для приготовления катализаторов, тогда как аналогичные модификации оксидов и гидроксидов никеля еще не нашли своего применения в катализе. Согласно полученным данным, при осаждении никеля на носители  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  каталитическая фаза состоит из нескольких оксидов никеля и его гидроксидных модификаций. Исходя из информации об изменениях в содержании различных компонентов, мы можем предположить, какие из них участвуют в катализе, а какие нет. Вероятно, что катализатор  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  может ускорить процесс с помощью соединений  $\text{NiO}$ ,  $\gamma\text{-NiOOH}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , в то время как для  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  это  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-NiOOH}$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Однако следует учитывать необходимость предварительной обработки катализаторов водородом под давлением. Решением этой проблемы может быть активация катализатора в газовой атмосфере под давлением водорода, но при более низкой температуре около 250 °С. Изменения содержания металла в катализаторах до и после использования могут быть связаны с взаимными превращениями модификаций, которые могут зависеть, а могут и не зависеть от катализа процесса гидрирования.

Работы [144-145] посвящены изучению влияния носителей катализаторов на их каталитическую активность и физико-химические свойства получаемого материала. Для экспериментов используются такие носители, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и углерод, содержащий 3%, 4% или 5% палладия. Гидрирование п-нитроанилина выбрано в качестве модельной реакции для тестирования синтезированных катализаторов. Было обнаружено, что для катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  происходит образование оксида палладия(II), в то же время углеродный носитель характеризуется присутствием как оксида палладия (II), так и оксида палладия (IV). Такое различие показывает природу носителя, влияющего на степень окисления активного металла. Нанесение катализатора на углеродную матрицу обеспечивает более низкую степень окисления активного металла за счет смещения электронной плотности в сторону носителя. Программируемая температурой десорбция  $\text{NH}_3$  демонстрирует, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  содержит слабые, средние и сильные кислотные центры, в то время как активированный уголь содержит только средние и слабые кислотные центры. Диоксид кремния имеет только слабые кислотные центры. Каталитические эксперименты показали, что катализаторы на основе оксида алюминия проявляют самую

высокую каталитическую активность по сравнению с катализаторами на основе кремнезема и активированного угля. Катализаторы на основе кремнезема демонстрируют наименьшую активность, однако стабильность образцов на основе кремнезема выше по сравнению с другими. Корреляция между активностью катализатора и кислотно-щелочными свойствами носителя катализатора показывает увеличение активности катализаторов при повышении кислотности поверхности. Вопреки ожиданиям, уменьшение содержания палладия в случае  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и активированного угля приводит к снижению их каталитической активности, несмотря на то, что увеличение дисперсности активного металла должно повышать активность. Таким образом, можно предположить, что каталитическая активность частиц палладия, нанесенных на поверхность оксида алюминия и активированного угля, слабо зависит от структуры катализатора. Катализаторы на основе кремнезема демонстрируют повышение каталитической активности с увеличением дисперсности металла и увеличением удельной поверхности.

*Анализ и обработка результатов исследований выполнены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*Analysis and processing of research results were carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, N. 075-15-2021-671).*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Койфман О.И., Ганюшкина В.В., Малясова А.С.** Научные школы Ивановского Химтеха: сквозь призму истории. Иваново: ИГХТУ. 2020. 496 с. **Koifman O.I., Ganyushkina V.V., Malyasova A.S.** Scientific schools of the Ivanovo Khimtekh: through the prism of history. Ivanovo: ISUCT. 2020. 496 p.
2. **Крестов Г.А.** Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с. **Krestov G.A.** Thermodynamics of ionic processes in solutions. L.: Khimiya. 1984. 272 p.
3. **Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С., Колкер А.М., Сафонова Л.П.** Проблемы химии растворов. М.: Наука. 1987. 320 с. **Krestov G.A., Novoselov N.P., Perelygin I.S., Kolker A.M., Safonova L.P.** Problems of solution chemistry. M.: Nauka. 1987. 320 p.

4. **Крестов Г.А., Абросимов В.К., Колкер А.М., Виноградов В.И., Кessler Ю.М.** Современные проблемы химии растворов. М.: Наука. 1986. 261 с. **Krestov G.A., Abrosimov V.K., Kolker A.M., Vinogradov V.I., Kessler Yu.M.** Modern problems of solution chemistry. M.: Nauka. 1986. 261 p.
5. **Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В., Гольдштейн И.П.** Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука. 1989. 256 с. **Krestov G.A., Afanasiev V.N., Agafonov A.V., Goldstein I.P.** Complex formation in non-aqueous solutions. M.: Nauka. 1989. 256 p.
6. **Смирнов П.Р., Тростин В.Н.** Структурные параметры ближнего окружения в водных растворах неорганических электролитов. Иваново: Изд-во «Иваново». 2011. 400 с. **Smirnov P.R., Trostin V.N.** Structural parameters of the near environment in aqueous solutions of inorganic electrolytes. Ivanovo: Institute of Solution Chemistry. 2011. 400 p.
7. **Smirnov P.R., Grechin O.V.** // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. N 11. P. 2213–2217. DOI: 10.1134/S0036024419110281.
8. **Smirnov P.R., Grechin O.V.** // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 281. P. 385–388. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.099.
9. **Smirnov P.R., Grechin O.V.** // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. N 1. P. 67–70. DOI: 10.1134/S0036024420010306.
10. **Smirnov P.R., Grechin O.V.** // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. N 10. P. 2065–2069 DOI: 10.1134/S003602442110023X.
11. **Smirnov P.R., Grechin O.V.** // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. N 7. C. 1020–1026. DOI: 10.1134/S0022476621070052.
12. **Smirnov P.R., Grechin O.V.** // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. N 6. P. 914–922. DOI: 10.1134/S0022476622060087.
13. **Smirnov P.R., Grechin O.V.** // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. N 4. P. 743–747. DOI: 10.1134/S0036024422040288.
14. **Smirnov P.R., Grechin O.V., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. N 3. P. 382–387. DOI: 10.1134/S0036023622030111.
15. **Berezin B.D.** Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines. N. Y.: Wiley. 1981. 286 p.
16. **Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.** Handbook of porphyrin science. N. Y.: World Scientific. 2010–2019. DOI: 10.1142/7752-vol6.
17. **Березин Б.Д., Ениколопан Н.С.** Металлопорфирины. М.: Наука. 1988. 160 с. **Berezin B.D., Yenikolopyan N.S.** Metalloporphyrin M.: Nauka. 1988. 160p.
18. **Figueira F., Pereira P.M.R., Silva S., Cavaleiro J.A.S., Tome J.P.C.** // *Curr. Org. Chem.* 2014. V. 11. N 1. P. 110–126. DOI: 10.2174/15701794113106660089.
19. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** Порфириноподобные полимеры: синтез, свойства, применение. М.: Красанд. 2018. 300 с. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** Porfirinopolymers: synthesis, properties, application. M.: Krasand. 2018. 300 p.
20. **Койфман О.И., Агеева Т.А., Базанов М.И., Березин Д.Б., Березина Н.М., Борисов А.В., Бурмистров В.А., Бутина Ю.В., Вашурин А.С.** Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. М.: Ленанд. 2019. 838 с. **Koifman O.I., Ageeva T.A., Bazanov M.I., Berezin D.B., Berezina N.M., Borisov A.V., Burmistrov V.A., Butina Yu.V., Vashurin A.S.** Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds. M.: Lenand. 2019. 838 p.
21. **Waluk J.** // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. N 4. P. 2447–2280. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00328.
22. **Крук Н.Н.** Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ. 2019. 216 с. **Kruk N.N.** Structure and optical properties of tetrapyrrole compounds. Minsk: BGТУ. 2019. 216 p.
23. **Vlascici D., Fagadar Cosma E., Pica E. M., Cosma, V., Bizerea O., Mihailescu G., Olenic L.** // *Sensors.* 2008. V. 8. P. 4995–5004. DOI: 10.3390/s8084995
24. **Березин Б.Д., Голубчиков О.А.** Координационная химия сольватоконплексов солей переходных металлов. М.: Наука. 1992. 236 с. **Berezin B.D., Golubchikov O.A.** Coordination chemistry of solvatocomplexes of transition metal salts. M.: Nauka. 1992. 236 p.
25. **Ivanova Y.B., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I., Kruk M.M.** // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 491–498. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.107.
26. **Nam D.T., Ivanova Yu.B., Puhovskaya S.G., Kruk M.M., Syrбу S.A.** // *RSC Advances.* 2015. V. 5. P. 26125–26131 DOI: 10.1039/c5ra01323b.
27. **Kruk M.M., Pukhovskaya S.G., Koifman O.I., Ivanova Y.B.** // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2020. V. 69. N 6. P. 1072–1075. DOI: 10.1007/s11172-020-2868-6.
28. **Pukhovskaya S., Ivanova Y., Nam D. T., Vashurin A., Golubchikov O.** // *J. Porph. Phthalocyanines.* 2015. V. 19. P. 858–864. DOI: 10.1142/S1088424615500649.
29. **Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Semeikin A.S., Golubchikov O.A.** // *Macroheterocycles.* 2018. V. 11. N 1. P. 73–78. DOI: 10.6060/mhc180167p.
30. **Туб М., Берджесс Дж.** Механизмы неорганических реакций. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2012. 678 с. **Toub M., Burgess J.** Mechanisms of inorganic reactions. M.: BIN. Laboratoriya znaniy. 2012. 678 p.
31. **Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Nam D.T., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. N 10. P. 1670–1676. DOI: 10.1134/S0036024414100288.
32. **Berezin D.B., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B.** // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 81. N 12. P. 1986–1991. DOI: 10.1134/S003602440712014X.
33. **Березин Д.Б.** Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд. 2010. 421 с. **Berezin D.B.** Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins. M.: Krasand. 2010. 421 p.
34. **Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Ерзунов Д.А., Семейкин А.С., Сырбу С.А.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 17–28. **Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Erzunov D.A., Semeikin A.S., Syrбу S.A.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 6. P. 17–28. DOI: 10.6060/tcct.20186106.5655.
35. **Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Z., Semeikin A.S., Pukhovskaya S.G.** // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. N 6. P. 764–771. DOI: 10.1134/S003602361806013X.
36. **Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Ivanova Y.B., Liulkovich L.S., Semeikin A.S., Syrбу S.A., Kruk M.M.** // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2017. V. 89. N 3–4. P. 325–332. DOI: 10.1007/s10847-017-0758-9.
37. **Pukhovskaya S.G., Ivanova Y.B., Razumov M.I., Plotnikova A.O., Shelekhova D.A., Vashurin A.S., Syrбу S.A.** // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2020. V. 97. N 1–2. P. 43–50. DOI: 10.1007/s10847-020-00981-4.
38. **Loudet A., Burgess K.** // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4891–4932. DOI: 10.1021/cr078381n.
39. **Boens N., Leen V., Dehaen W.** // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 1130–1172. DOI: 10.1039/c1cs15132k.
40. **Ni Y., Wu J.** // *Org. Biomol. Chem.* 2014. V. 12. P. 3774–3791. DOI: 10.1039/C3OB42554A.
41. **Kowada T., Maeda H., Kikuchi K.** // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 4953–4972. DOI: 10.1039/c5cs00030k.

42. Bessette A., Hanan G.S. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 3342-3405. DOI: 10.1039/C3CS60411J.
43. Poddar M., Misra R. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 421. A.N. 213462. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213462.
44. Jiang Y., Liu Y.-Y., Liu X., Lin H., Gao K., Lai W.-Y., Huang W. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 5885-5944. DOI: 10.1039/D0CS00037J.
45. Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B., Kiew L.V., Chung L.Y., Burgess K. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 77-88. DOI: 10.1039/c2cs35216h.
46. Kue C.S., Ng S.Y., Voon S.H., Kamkaew A., Chung L.Y., Kiew L.V., Lee H.B. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2018. V. 17. P. 1691-1708. DOI: 10.1039/c8pp00113h.
47. Baudron S.A. // *Dalton. Trans.* 2020. V. 49. P. 6161-6175. DOI: 10.1039/d0dt00884b.
48. Marfin Yu.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Rumyantsev E.V., Molchanov E.E., Kuznetsov V.V., Chumakov A.S., Glukhovskoy E.G. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 424. P. 228-238. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.014.
49. Bobrov A.V., Usoltsev S.D., Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V. // *J. Fluoresc.* 2018. V. 28. P. 277-284. DOI: 10.1007/s10895-017-2190-3.
50. Vodyanova O.S., Kochergin B.A., Usoltsev S.D., Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V., Aleksakhina E.L., Tomilova I.K. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2018. V. 350. P. 44-51. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2017.09.049.
51. Ksenofontova K.V., Ksenofontov A.A., Khodov I.A., Rumyantsev E.V. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 283. P. 695-703. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.148.
52. Shipalova M.V., Bobrov A.V., Usoltsev S.D., Marfin Yu.S., Rumyantsev E.V. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 283. P. 688-694. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.099.
53. Goncharenko A.A., Tarasyuk I.A., Marfin Yu.S., Grzhegorzhevskii K.V., Muslimov A.R., Bondarenko A.B., Lebedev M.D., Kuz'min I.A., Vashurin A.S., Lepik K.V., Timin A.S., Rumyantsev E.V. // *Molecules.* 2020. V. 25. N 17. A.N. 3802. DOI: 10.3390/molecules25173802.
54. Ксенофонтова К.В., Ксенофонтгов А.А., Ходов И.А., Румянцев Е.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 5. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.2020.6305.6101. Ksenofontova K.V., Ksenofontov A.A., Khodov I.A., Rumyantsev E.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 5. P. 4-11.
55. Marfin Yu.S., Banakova E.A., Merkushev D.A., Usoltsev S.D., Churakov A.V. // *J. Fluoresc.* 2020. V. 30. P. 1611-1621. DOI: 10.1007/s10895-020-02622-y.
56. Marfin Yu.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Vodyanova O.S., Novikova N.E., Verin I.A., Rumyantsev E.V., Kholodkov I.V., Merkushev D.A. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 19046-19053. DOI: 10.1039/D0NJ02855J.
57. Bobrov A.V., Kishalova M.V., Ksenofontov A.A., Usoltsev S.D., Marfin Yu.S. // *J. Fluoresc.* 2021. V. 31. P. 1627-1635. DOI: 10.1007/s10895-021-02792-3.
58. Ksenofontova K.V., Kerner A.A., Ksenofontov A.A., Shagurin A.Yu., Bocharov P.S., Lukanov M.M., Kayumov A.R., Zhuravleva D.E., Iskhakova Z.I., Molchanov E.E., Merkushev D.A., Khodov I.A., Marfin Yu.S. // *Molecules.* 2022. V. 27. N 22. A.N. 7911. DOI: 10.3390/molecules27227911.
59. Макшанова А.О., Усольцев С.Д., Райтман О.А. // *Усп. в химии и хим. технологии.* 2022. Т. 36. С. 87-89. Makshanova A.O., Usoltsev S.D., Raitman O.A. // *Adv. Chem. Chem. Technol.* 2022. V. 36. P. 87-89.
60. Solomonov A.V., Marfin Yu.S., Tesler A.B., Merkushev D.A., Bogatyreva E.A., Antina E.V., Rumyantsev E.V., Shimanovich U. // *Colloids Surf. B.* 2022. V. 216. a.n. 112532. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2022.112532.
61. Solomonov A.V., Marfin Yu.S., Tesler A.B., Merkushev D.A., Bogatyreva E.A., Antina E.V., Rumyantsev E.V., Shimanovich U. // *Data Brief.* 2022. V. 43. a.n. 108464. DOI: 10.1016/j.dib.2022.108464.
62. Usoltsev S., Shagurin A., Marfin Yu. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. a.n. 10955. DOI: 10.3390/ijms231810955.
63. Usoltsev S.D., Raitman O.A., Shokurov A.V., Marfin Yu.S. // *J. Mol. Liq.* 2023. V. 375. a.n. 121380. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121380.
64. Banakova E., Marfin Yu., Molchanov E., Shipalova M., Rumyantsev E., Fomina N. // *J. Fluoresc.* 2019. V. 29. P. 41-51. DOI: 10.1007/s10895-018-2308-2.
65. Молчанов Е.Е., Марфин Ю.С., Ксенофонтгов А.А., Румянцев Е.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 13-18. Molchanov E.E., Marfin Yu.S., Ksenofontov A.A., Rumyantsev E.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. P. 13-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.6017.
66. Merkushev D., Kokurina T., Marfin Yu. // *Molbank.* 2022. V. 2022. N 4. a.n. M1530. DOI: 10.3390/M1530.
67. Merkushev D., Vodyanova O., Telegin F., Melnikov P., Yashtulov N., Marfin Yu. // *Designs.* 2022. V. 6. N 2. a.n. 21. DOI: 10.3390/designs6020021.
68. Pogonin A.E., Shagurin A.Yu., Savenkova M.A., Telegin F.Yu., Marfin Yu.S., Vashurin A.S. // *Molecules.* 2020. V. 25. N 22. a.n. 5361. DOI: 10.3390/molecules25225361.
69. Shagurin A.Yu., Pogonin A.E., Ivanova M.A., Postnikova D.A., Marfin Yu.S. // *Comput. Theor. Chem.* 2022. V. 1212. a.n. 113719. DOI: 10.1016/j.comptc.2022.113719.
70. Pogonin A.E., Postnikova D.A., Shagurin A.Yu., Belov D.V., Usoltsev S.D., Marfin Yu.S. // *Macromolecules.* 2021. V. 14. P. 240-248. DOI: 10.6060/mhc213973p.
71. Telegin F.Yu., Marfin Yu.S. // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2021. V. 255. a.n.119683. DOI: 10.1016/j.saa.2021.119683.
72. Telegin F.Yu., Marfin Yu.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 362-374. DOI: 10.1134/S0036023622030135.
73. Telegin F.Yu., Karpova V.S., Makshanova A.O., Astrakhantsev R. G., Marfin Yu.S. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. a.n. 1217. DOI: 10.3390/ijms24021217.
74. Vashurin. A.S. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2016. V. 65. P. 2220. DOI: 10.1007/s11172-016-1572-z.
75. Voronina A.A., Kuzmin I.A., Vashurin A.S., Shaposhnikov G.P., Pukhovskaya S.G., Golubchikov O.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. V. 84. P. 1777. DOI: 10.1134/S1070363214090230.
76. Voronina A., Litova N., Kuzmin I., Razumov M., Vashurin A., Shepelev M., Pukhovskaya S. // *Eur. Chem. Bull.* 2014. V. 3. N 1. P. 2-12. DOI: 10.17628/ECB.2014.3.2-12.
77. Filippova A., Voronina A., Litova N., Razumov M., Vashurin A., Pukhovskaya S. // *Eur. Chem. Bull.* 2014. V. 3. P. 1055-1059. DOI: 10.17628/ECB.2014.3.55.
78. Voronina A., Filippova A., Razumov M., Kuzmin I., Shepelev M., Vashurin A., Golubchikov O. // *Eur. Chem. Bull.* 2015. V. 4. P. 335-339. DOI: 10.17628/ECB.2015.4.335.
79. Voronina A.A., Filippova A.A., Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Shaposhnikov G.P., Golubchikov O.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 1713-1720. DOI: 10.1134/S1070363215070245.
80. Voronina A.A., Filippova A.A., Znoiko S.A., Vashurin A.S., Maizlish V.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1407-1414. DOI: 10.1134/S0036023615110236.

81. **Vashurin A., Filippova A., Znoyko S., Voronina A., Lefedova O., Kuzmin I., Maizlish V., Koifman O.** // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2015. V. 19. P. 983-996. DOI: 10.1142/S1088424615500753.
82. **Filippova A.A., Voronina A.A., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. P. 777-782. DOI: 10.1134/S0036023617060067.
83. **Vashurin A.S., Voronina-Chernova A.A., Maizlish V.E., Koifman O.I.** // *Mend. Comm.* 2017. V. 27. P. 16-18. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.004.
84. **Filippova A.A., Kerner A.A., Znoiko S.A., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 247-254. DOI: 10.1134/S0036023620020047.
85. **Vashurin A., Kuzmin I., Razumov M., Golubchikov O., Koifman O.** // *Macroheterocycles*. 2018. V. 11. P. 11-20. DOI: 10.6060/mhc180168v.
86. **Filippova A., Vashurin A., Znoyko S., Kuzmin I., Razumov M., Chernova A., Shaposhnikov G., Koifman O.** // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1149. P. 17-26. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.07.086.
87. **Vashurin A., Maizlish V., Kuzmin I., Znoyko S., Morozova A., Razumov M., Koifman O.** // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2017. V. 21. P. 37-47. DOI: 10.1142/S108842461750002X.
88. **Vashurin A., Maizlish V., Pukhovskaya S., Voronina A., Kuzmin I., Futerman N., Golubchikov O., Koifman O.** // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2015. V. 19. P. 573-581. DOI: 10.1142/S1088424614501028.
89. **Vashurin A., Kuzmin I., Mayzlish V., Razumov M., Golubchikov O., Koifman O.** // *J. Serbian Chem. Soc.* 2016. V. 81. P. 1025-1036. DOI: 10.2298/JSC160105048V.
90. **Morozova A.P., Znoiko S.A., Vashurin A.S., Zavyalov A.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. V. 87. P. 3063-3070. DOI: 10.1134/S1070363217120544.
91. **Kovanova M.A., Derbeneva P.D., Postnov A.S., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S.** // *Macroheterocycles*. 2022. V. 15. N 1. P. 34-39. DOI: 10.6060/mhc224233k.
92. **Vashurin A.S., Kuzmin I.A., Litova N.A., Petrov O.A., Pukhovskaya S.G., Golubchikov O.A.** // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. P. 2064-2067. DOI: 10.1134/S0036024414120395.
93. **Vashurin A., Maizlish V., Kuzmin I., Petrov O., Razumov M., Pukhovskaya S., Golubchikov O., Koifman O.** // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2017. V. 87. P. 37-43. DOI: 10.1007/s10847-016-0674-4.
94. **Vashurin A., Maizlish V., Tikhomirova T., Nemtseva M., Znoyko S., Aleksandriiskii V.** // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1160. P. 440-446. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.02.040.
95. **Kovanova M.A., Kuz'mina I.A., Postnov A.S., Korneva A.O., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2023. V. 97. N 3. P. 101-105. DOI: 10.1134/S0036024423030147.
96. **Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T. V., Tsivadze A.Y., Gorbunova Y.G.** // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. P. 311-467. DOI: 10.6060/MHC200814K.
97. **Tikhomirova T.V., Meledina A.A., Maizlish V.E., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 4. P. 742-750. DOI: 10.1134/S1070363218040199.
98. **Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Govorova D.K., Shaposhnikov G.P., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 6. P. 1188-1193. DOI: 10.1134/S1070363218060221.
99. **Tikhomirova T.V., Meledina A.A., Znojko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Abramova M.B.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. N 8. P. 1641-1647. DOI: 10.1134/S1070363218080157.
100. **Botnar A., Tikhomirova T., Kazaryan K., Bychkova A., Maizlish V., Abramov I., Vashurin A.** // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1238. a.n. 130438. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130438.
101. **Botnar A.A., Znoko S.A., Domareva N.P., Kazaryan K.Yu., Tikhomirova T.V., Gornukhina O.V., Koshel S.G., Vashurin A.S.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 67. N 3. P. 306-312. DOI: 10.1134/S0036023622030044.
102. **Erzunov D., Tikhomirova T., Vashurin A., Fedotova A., Maizlish V.** // *Eur. Chem. Bull.* 2021. V. 10. N 2. P. 128-133. DOI: 10.17628/ecb.2021.10.128-133.
103. **Erzunov D., Tikhomirova T., Botnar A., Znoyko S., Abramov I., Mayzlish V., Marfin Yu., Vashurin A.** // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. P. 1807-1816. DOI: 10.1007/s10973-020-10025-1.
104. **Erzunov D., Botnar A., Tikhomirova T., Maizlish V., Aleksandriiskii V., Abramov I., Marfin Yu., Vashurin A.** // *Macroheterocycles*. 2021. V. 14. N 4. P. 348-356. DOI: 10.6060/mhc214025v.
105. **Erzunov D., Tikhomirova T., Filippov D., Maizlish V., Abramov I., Vashurin A.** // *Eur. Chem. Bull.* 2019. V. 8. N 10. P. 376-382. DOI: 10.17628/ecb.2019.8.376-382.
106. **Botnar A., Tikhomirova T., Nalimova K., Erzunov D., Razumov M., Vashurin A.** // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1205. a.n. 127626. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127626.
107. **Vashurin A.S., Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Futerman N.A., Maizlish V.E., Marfin Yu.S.** // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2020. V. 69. P. 1349-1354. DOI: 10.1007/s11172-020-2909-1.
108. **Tikhomirova T.V., Filippova A.A., Govorova D.K., Shaposhnikov G.P., Vashurin A.S.** // *Macroheterocycles*. 2018. V. 11. P. 35-40. DOI: 10.6060/mhc180170t.
109. **Botnar A.A., Domareva N.P., Kazaryan K.Yu., Tikhomirova T.V., Abramov M.B., Vashurin A.S.** // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2022. V. 71. P. 953-961. DOI: 10.1007/s11172-022-3496-0.
110. **Erzunov D., Sarvin I., Belikova A., Vashurin A.** // *Molecules*. 2022. V. 27. N 13. a.n. 4050. DOI: 10.3390/molecules27134050.
111. **Erzunov D.A., Botnar A.A., Domareva N.P., Tikhomirova T.V., Vashurin A.S.** // *Molecules*. 2021. V. 26. N 8. a.n. 2181. DOI: 10.3390/molecules26082181.
112. **Vashurin A., Erzunov D., Kazaryan K., Tonkova S., Tikhomirova T., Filippova A., Koifman O.** // *Dyes Pigments*. 2020. V. 174. a.n. 108018. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108018.
113. **Erzunov D.A., Vashurin A.S., Koifman O.I.** // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2018. V. 67. P. 2250-2252. DOI: 10.1007/s11172-018-2364-4.
114. **Erzunov D., Tonkova S., Belikova A., Vashurin A.** // *Chemosensors*. 2022. V. 10. N 12. a.n. 503. DOI: 10.3390/chemosensors10120503.
115. **Waters M., Moro F., Krivokapic I., Mc Master J., Van Slageren J.** // *Dalt. Trans.* 2012. V. 41. P. 1128-1130. DOI: 10.1039/C1DT11880C.
116. **Govan J., Abarca G., Aliaga C., Sanhueza B., Orellana W., Cárdenas-Jirón G., Tasca F.** // *Electrochem. Commun.* 2020. V. 118. a.n. 106784. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106784.
117. **Vashurin A.S., Badaukaite R.A., Futerman N.A., Pukhovskaya S.G., Shaposhnikov G.P., Golubchikov O.A.** // *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. N 3. P. 197-200. DOI: 10.1134/S0965544113030122.
118. **Vashurin A., Kuzmin I., Pukhovskaya S., Razumov M., Golubchikov O., Titov V., Koifman O.** // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8. N 4. P. 351-357. DOI: 10.6060/mhc150248v.
119. **Vashurin A., Kuzmin I., Razumov M., Pukhovskaya S., Golubchikov O., Voronina A., Koifman O.** // *J. Porphyr-*

- rins Phthalocyanines. V. 19. N 11. P. 1159-1167. DOI: 10.1142/S1088424615500911.
120. Vashurin A.S., Kuzmin I.A., Kuzmicheva L.A., Pukhovskaya S.G., Titova Y.V., Titov V.A., Golubchikov O.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. P. 2203-2208. DOI: 10.1134/S1070363216090358.
  121. Горнухина О.В., Вершинина И.А., Киселев А.Н., Кувшинова Е.М., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 49-54. Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Kiselev A.N., Kuvshinova E.M., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 1. P. 49-54. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5715.
  122. Razumov M., Gornukhina O., Golubchikov O., Vershinina I., Vashurin A. // *Iran. Polym. J.* 2018. V. 27. N 9. P. 629-634. DOI: 10.1007/s13726-018-0639-0.
  123. Gornukhina O., Tikhomirova T., Philippova A., Vashurin A. // *Eur. Chem. Bul.* 2019. V. 8. N 10. P. 322-327. DOI: 10.17628/ecb.2019.8.322-3274.
  124. Вершинина И.А., Горнухина О.В., Голубчиков О.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 84-91. Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Golubchikov O.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 11. P. 84-91. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5445.
  125. Горнухина О.В., Вершинина И.А., Голубчиков О.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 59. Вып. 1. С. 68-74. Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Golubchikov O.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 1. P. 68-74.
  126. Gornukhina O.V., Vershinina I.A., Golubchikov O.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 4. P. 680-684. DOI: 10.1134/S1070427209040259.
  127. Вашурин А.С., Вершинина И.А., Горнухина О.В., Пуховская С.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 60-62. Vashurin A.S., Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Pukhovskaya S.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 9. P. 60-62.
  128. Kuzmicheva L.A., Titova Yu.V., Maksimov A.I., Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2013. V. 49. N 6. P. 485-487. DOI: 10.3103/S1068375513060100.
  129. Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Garasko E.V., Voronina A.A., Golubchikov O.A. // *Macroheterocycles.* 2014. V. 7. N 3. P. 272-275. DOI: 10.6060/mhc140491v.
  130. Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Golubchikov O.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. P. 1515-1519. DOI: 10.1134/S1070363216060499
  131. Grzhegorzhevskii K., Haouas M., Lion M., Vashurin A., Denikaev A., Marfin Y., Kim G., Falaise C., Cadot E. // *Chem. Comm.* 2023. V. 59. P. 86. DOI: 10.1039/D2CC05193A.
  132. Latypova A.R., Lebedev M.D., Tarasyuk I.A., Sidorov A.I., Rummyantsev E.V., Vashurin A.S., Marfin Yu.S. // *Catalysts.* 2021. V. 11. a.n. 1175 DOI: 10.3390/catal11101175.
  133. Marfin Y.S., Vashurin A.S., Rummyantsev E.V., Puhovskaya S.G. // *J. Solgel. Sci. Technol.* 2013. V. 66. P. 306-311 DOI: 10.1007/s10971-013-3009-6.
  134. Voronina A.A., Tarasyuk I.A., Marfin Y.S., Vashurin A.S., Rummyantsev E.V., Pukhovskaya S.G. // *J. Non. Cryst. Solids.* 2014. V. 406. P. 5-10. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.009.
  135. Tarasyuk I.A., Kuzmin I.A., Marfin Y.S., Vashurin A.S., Voronina A.A., Rummyantsev E.V. // *Synth. Met.* 2016. V. 217. P. 189-196. DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.03.037.
  136. Vashurin A., Marfin Y., Tarasyuk I., Kuzmin I., Znoyko S., Goncharenko A., Rummyantsev E. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. a.n. e4482. DOI: 10.1002/aoc.4482.
  137. Thu Ha N.T., Latypova A.R., Efremov E.V., Lefedova O.V., Filippov D.V. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. V. 91. N 4. P. 615-619. DOI: 10.1134/S0036024417040197.
  138. Лефедова О.В., Калашникова В.А., Хоанг Ань, Филиппов Д.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 66-72. Lefedova O.V., Kalashnikova V.A., Hoang An, Filippov D.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 8. P. 66-72. DOI: 10.6060/ivkkt.20186108.5752.
  139. Хоанг Ань, Белова А.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 3. С. 50-56. Lefedova O.V., Hoang Anh, Belova A. V., Filippov D.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 3. P. 50-56. DOI: 10.6060/ivkkt.20196203.5942.
  140. Филиппов Д.В., Климушин Д.М., Краснов А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 30-35. Filippov D.V., Klimushin D.M., Krasnov A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 9-10. P. 30-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5758.
  141. Лефедова О.В., Хоанг Ань, Филиппов Д.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 65-71. Lefedova O.V., Hoang Anh, Filippov D.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 6. P. 65-71. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6057.
  142. Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В., Долуда В.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 86-91. Lefedova O.V., Latypova A.R., Filippov D.V., Doluda V.Y. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 1. P. 86-91. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.5983.
  143. Lefedova O.V., Latypova A.R., Filippov D.V., Doluda V.Y. // *Catalysts.* 2020. V. 10. N 4. a.n. 375. DOI: 10.3390/catal10040375.
  144. Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Филиппов Д.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 46-52. Lefedova O.V., Latypova A.R., Filippov D.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 9. P. 46-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.6065.
  145. Latypova A.R., Tarasyuk I.A., Lefedova O.V., Filippov D.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2019. V. 127. P. 741-755. DOI: 10.1007/s11444-019-01590-0.

Поступила в редакцию 13.03.2023

Принята к опубликованию 20.03.2023

Received 13.03.2023

Accepted 20.03.2023