

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И АКРИЛАМИДНЫХ ПОРФИРИНПОЛИМЕРОВ**В.А. Бурмистров, В.В. Александрийский, И.В. Новиков, Н.Л. Печникова,
И.В. Шилов, А.В. Любимцев, Т.А. Агеева, О.И. Койфман**

Владимир Александрович Бурмистров (ORCID 0000-0003-320-7819), Виктор Вениаминович Александрийский (ORCID 0000-0002-7986-6573), Игорь Валерьевич Новиков (ORCID 0000-0002-2126-350X), Надежда Леонидовна Печникова (ORCID 0000-0001-7814-6411)*, Алексей Васильевич Любимцев (ORCID 0000-0002-9983-216X), Татьяна Арсеньевна Агеева (ORCID 0000-0001-9445-4262), Оскар Иосифович Койфман (ORCID 0000-0002-1764-0819)

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, НИИ Макрогетероциклических соединений, Ивановского государственного химико-технологического университета, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: burmistrov@isuct.ru, peclin@mail.ru*

Представлен обзор работ в области дизайна, исследования свойств и применения жидкокристаллических материалов и акриламидных порфиринопolyмеров, выполненных на кафедре Химии и технологии высокомолекулярных соединений, в лаборатории супрамолекулярных и жидкокристаллических систем и лаборатории полимерных материалов НИИ Макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета за последние 10 лет. Разработаны методы синтеза, получены и исследованы мезогены и жидкокристаллические композиции на основе классических и супрамолекулярных мезогенов, допированных добавками, содержащими полярные, амфипротонные и хиральные группы. Изучены механизмы хирального транспорта в мезофазе. Представлены результаты по использованию жидких кристаллов в качестве свето-, термостабилизаторов полимерных материалов. Разработаны стационарные фазы для газожидкостной хроматографии на основе супрамолекулярных мезогенов, макрогетероциклических соединений с высокой структурной селективностью по отношению к различным изомерам. Разработаны методики синтеза водорастворимых порфиринопolyмеров и порфиринсодержащих гидрогелей на основе акриламида и синтетических порфириновых мономеров, реализуемые как в условиях термического нагрева, так и в условиях микроволнового излучения. Показано, что изменение соотношения и природы компонентов, а также условий полимеризации в синтезе порфиринопolyмеров позволяет целенаправленно управлять свойствами полученных соединений. Исследованы молекулярно-массовые и спектральные характеристики полученных полимеров, морфология их поверхности и сорбционные свойства порфиринсодержащих акриламидных гидрогелей.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, синтез, свойства, допанты, хиральные индукторы, модификаторы полимеров, стационарные фазы, функциональные материалы, порфиринопolyмеры, водорастворимые полимеры, порфиринсодержащие гидрогели, микроволновой синтез, сорбционные свойства

Для цитирования:

Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Новиков И.В., Печникова Н.Л., Шилов И.В., Любимцев А.В., Агеева Т.А., Койфман О.И. Синтез, свойства и применение супрамолекулярных жидкокристаллических материалов и акриламидных порфиринопolyмеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 31–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6832j.

For citation:

Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pechnikova N.L., Shilov I.V., Lyubimtsev A.V., Ageeva T.A., Koifman O.I. Synthesis, properties, and applications of supramolecular liquid crystal materials and acrylamide porphyrin polymers. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 31–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6832j.

SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS OF SUPRAMOLECULAR LIQUID CRYSTAL MATERIALS AND ACRYLAMIDE PORPHYRIN POLYMERS

V.A. Burmistrov, V.V. Aleksandriiskii, I.V. Novikov, N.L. Pechnikova,
I.V. Shilov, A.V. Lyubimtsev, T.A. Ageeva, O.I. Koifman

Vladimir A. Burmistrov (ORCID 0000-0003-320-7819), Victor V. Aleksandriiskii (ORCID 0000-0002-7986-6573), Igor V. Novikov (ORCID 0000-0002-2126-350X), Nadezhda L. Pechnikova (ORCID 0000-0001-7814-6411)*, Alexey V. Lyubimtsev (ORCID 0000-0002-9983-216X), Tatiana A. Ageeva (ORCID 0000-0001-9445-4262), Oscar I. Koifman (ORCID 0000-0002-1764-0819)

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Research Institute of Macrocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

Email: burmistrov@isuct.ru, peclin@mail.ru*

A review of the work in the field of design, study of properties, and application of liquid crystal materials and acrylamide porphyrin polymers, performed at the Department of Chemistry and Technology of High-molecular Compounds, in the laboratory of Supramolecular and liquid crystal systems and in the laboratory of Polymer materials of the Research Institute of Macrocyclic compounds of the Ivanovo State University of Chemical Technology over the past 10 years, is presented. Synthetic methods were developed, mesogenic compounds and mixed liquid crystal compositions based on classical and supramolecular mesogens doped with additives containing polar, amphiprotic and chiral groups were obtained and studied. The mechanisms of chiral transport in the mesophase were studied. The results on the use of liquid crystals as light and heat stabilizers of polymeric materials are presented. Stationary phases for gas-liquid chromatography based on supramolecular mesogens, macroheterocyclic compounds with high structural selectivity with respect to various isomers were developed. Methods have been developed for the synthesis of water-soluble porphyrin polymers and porphyrin-containing hydrogels based on acrylamide and synthetic porphyrin monomers, realizable both under thermal heating and under microwave radiation. It is shown that a change in the ratio and nature of the components, as well as the polymerization conditions in the synthesis of porphyrin polymers provides targeted control of the properties of the resulting compounds. The molecular-mass and spectral characteristics of the obtained polymers, their surface morphology and sorption properties of porphyrin-containing acrylamide hydrogels are investigated.

Key words: liquid crystals, synthesis, properties, dopants, chiral inductors, polymer modifiers, stationary phases, functional materials, porphyrin polymers, water-soluble polymers, porphyrin-containing hydrogels, microwave synthesis, sorption properties

Синтез, свойства и применение классических и супрамолекулярных жидкокристаллических материалов

Жидкокристаллическое состояние вещества интенсивно изучается начиная с середины 20 в. Это связано с удачным сочетанием высокой ориентационной упорядоченности и подвижности жидких кристаллов (ЖК), благодаря чему открылись широкие возможности их использования в электрооптике, термографии, хроматографии, спектроскопии [1]. Целенаправленный дизайн мезогенных соединений, традиционные и новые области применения ЖК (модификация полимеров,

использование в качестве ориентированных растворителей) требуют всесторонних знаний о молекулярной структуре и влиянии анизотропных межмолекулярных взаимодействий на свойства ЖК.

В последнее время наряду с традиционными подходами к молекулярному дизайну мезогенных соединений все большее значение приобретает направление, связанное с конструированием жидкокристаллических супрамолекулярных систем [2]. Например, самосборка мезогенов за счет специфических взаимодействий позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезо-

морфные и физические свойства с целью использования жидкокристаллических материалов в различных областях. При этом интерес к химически активным мезогенам вызван их способностью к дальнейшей химической модификации с целью направленного синтеза мономеров для жидкокристаллических полимеров, мезогенных стабилизаторов, стационарных фаз для газовой хроматографии, жидких кристаллов с поверхностно-активными свойствами. Особый интерес вызывают новые объекты, образованные полярными термотропными мезогенами. Благодаря наличию в молекулах мезогенов полярных и активных фрагментов, открываются широкие возможности осуществления как обратимой фотоизомеризации, так и необратимой фотоиндуцированной полимеризации, что обуславливает актуальность этих структур и процессов в них происходящих с точки зрения молекулярной электроники. Поиск новых универсальных мезогенных модификаторов полимеров предполагает необходимость оценки состояния инкорпорированных мезогенных молекул как в объеме полимеров, так и в их поверхностных слоях.

Использование ЖК в качестве неподвижных фаз для газо-жидкостной хроматографии позволяет резко повысить структурную селективность сорбентов по сравнению с известными стационарными фазами [3]. При этом уникальные возможности разделения позиционных изомеров различных органических веществ продемонстрировали стационарные фазы на основе супрамолекулярных ЖК, образованных в результате самосборки за счет специфических взаимодействий активных заместителей [4].

Кроме индивидуальных мезогенов вызывают интерес смеси на основе классических каламитных ЖК и различного рода добавок, способных к улучшению эксплуатационных характеристик материалов [5]. Например, существенно повысить анизотропию диэлектрической проницаемости без заметного ухудшения вязкоупругих характеристик можно за счет введения небольших количеств сильнополярных немезогенных соединений [6-8]. Среди подобных допантов можно выделить цианозамещенные фенила, бифенила, азобензола и, в особенности, производные фталонитрила [9].

Большой интерес представляют ЖК с хиральными немезогенными добавками, которые позволяют закручивать мезофазу и, как следствие, кардинально менять электрооптические свойства жидкокристаллической матрицы [10]. Помимо электрооптики можно отметить новые примене-

ния специальных допантов, обладающих, помимо высокой способности индуцировать хиральные фазы, и другими особыми свойствами. Примером могут служить переключаемые допанты, хиральность которых можно контролировать внешними полями [11], или хиральные комплексы, которые могут играть как роль индукторов, так и катализаторов в асимметричном синтезе [12].

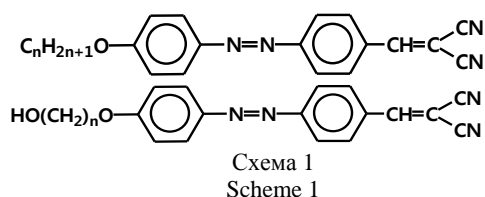
Для целенаправленного дизайна спиральных фаз необходимо выяснение механизма передачи хиральности от допанта к мезофазе и изучение различных свойств ЖК-растворов. Например, известно заметное влияние нематического растворителя (хозяин-эффект) на закручивающую способность допанта, что обусловлено характером и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий [13]. Эффективный хиральный перенос допант - ЖК возможен за счет обеспечения оптимальных ориентационных корреляций компонентов за счет сильных межмолекулярных взаимодействий. В качестве таких взаимодействий могут выступать локальные диполь-дипольные контакты [14] и водородные связи [15]. Поэтому представляет интерес изучение индукции хиральности и физических свойств систем на основе разных классов ЖК.

В Ивановском химико-технологическом институте исследования, связанные с изучением закономерностей модификации ЖК как химическими методами, так и путем легирования известных ЖК другими мезогенами или немезоморфными веществами (НМВ) проводятся с начала 80-х годов. В настоящем обзоре представлены результаты работ «Лаборатории супрамолекулярных и жидкокристаллических систем» НИИ Макрогетероциклов Ивановского государственного химико-технологического университета за последние 10 лет, связанные с синтезом, исследованиями и применением ЖК.

Синтез и свойства мезогенов

Дизайн потенциально мезогенных соединений, близких по геометрической анизотропии к большинству ЖК и содержащих сильнополярные фрагменты, представляет интерес для электрооптики.

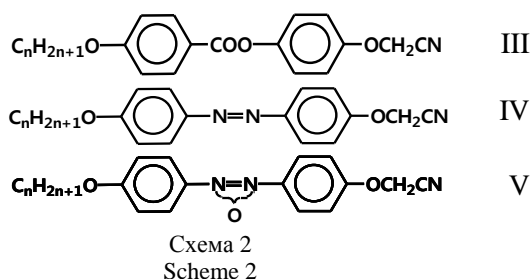
В работе [16] разработаны оптимальные условия синтеза соединений двух гомологических рядов: 4-алкокси- (I $n = 6,7,8,9$) и 4-(n -гидроксиалкокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензолов (II $n = 6,8,9,10$). Предложен очень простой и эффективный метод бескаталитической конденсации мезогенных формилазобензолов (схема 1) с активными производными метилена, а именно малонитрилом, в этаноле.



Методом поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии изучены мезоморфные свойства синтезированных азобензолов, содержащих 2,2-дицианоэтиловый фрагмент. Определены тип проявляемого мезоморфизма, температуры фазовых переходов, температурный интервал существования мезофазы. Проведен термический анализ двух гомологов, определены температуры начала разложения [17].

С использованием квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311G(d,p)) оптимизирована геометрия и рассчитаны дипольные моменты и электронная поляризуемость 4-алкокси- и 4-(n-гидроксиалкилокси)-4'-(2,2-дицианоэтил)азобензолов. Показана устойчивая корреляция между экспериментальными и расчетными (DFT, GIAO) химическими сдвигами ядер углерода ^{13}C и протонов ^1H . Установлены высокие значения дипольных моментов и поляризуемости молекул. Это позволяет рассматривать дицианоэтилазобензолы (I, II) как потенциальные допирующие добавки к жидкокристаллическим смесям, а также в качестве термостабилизаторов в полимерных композициях [18].

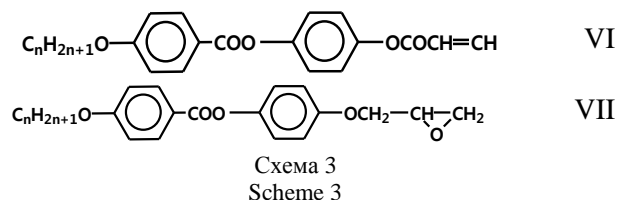
Разработаны методики синтеза гомологов 4-(цианометокси)фениловых эфиров 4'-алкоксибензойных кислот (III С7, С8, С9), 4-(цианометокси)-4'-алкоксиазо- (IV С2, С3, С6) и -азоксибензолов (V С3, С6), строение и состав которых подтверждены методами элементного анализа и спектроскопии ^1H ЯМР [19] (схема 2).



Установлено, что 4-(цианометокси)группа дестабилизирует мезофазу, вследствие чего лишь четыре из полученных соединений проявляют термотропный нематический мезоморфизм. Тер-

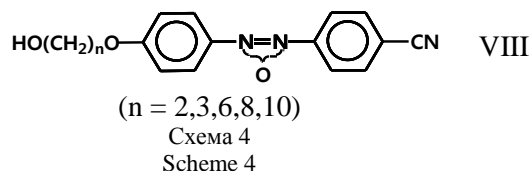
I мостабильность мезофазы в зависимости от типа мостиковой группы понижается в следующей последовательности: $-\text{N}=\text{N}- > -\text{NON}- >> -\text{COO}-$.

II Низкомолекулярные замещенные фенилбензоаты в силу своих специфических свойств являются перспективными для практического применения соединениями. Введение в жесткое ядро фенилбензоата эпокси- и акрилоилоксигрупп и последующая полимеризация позволяют синтезировать жидкокристаллические полимеры гребнеобразного строения для новой области оптоэлектронной техники, связанной с созданием гибких электрооптических устройств, включая дисплеи. В связи с этим были разработаны методики синтеза 4-акрилоилоксифениловых эфиров 4'-алкоксибензойных кислот (VI С3, С5, С7, С8) и 4-(2,3-эпоксипропокси)-фениловых эфиров 4'-алкоксибензойных кислот (VII С5, С7) (схема 3) [20].



Полученные замещенные фенилбензоаты проявляют энантиотропный нематический мезоморфизм в достаточно широком температурном интервале, имеют максимум поглощения в ближней УФ области и высокие температуры начала разложения. Эти соединения перспективны для использования в качестве светотермостабилизаторов полимеров.

В работе [21] представлены результаты исследования физических свойств супрамолекулярных ЖК на основе азоксибензола, содержащие в структуре концевые группы $-\text{CN}$ и $-\text{ROH}$ (схема 4).



Установлено, что введение в структуру концевой углеводородной цепочки гидроксильной группы приводит к изменению типа мезофазы по сравнению с алкоксипроизводными. Эффект, вероятно, обусловлен образованием либо супермолекул, связанных водородными связями $\sim\text{OH}\cdots\text{HO}\sim$, либо линейных супрамолекулярных ансамблей, содержащих связь $\sim\text{OH}\cdots\text{NC}\sim$. Образование такого рода ассоциатов доказано с ис-

пользованием спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов.

Мезоморфные и анизотропные свойства жидкокристаллических цианоазоксибензолов достаточно сильно зависят от расположения атома кислорода в азокси-группе. В работе [22] изучены диэлектрические, оптические, ориентационные свойства 4-(n)алкокси-4'-цианоазоксибензолов (nO-AВ-CN) и 4-(n)алкокси-4'-цианоазоксибензолов (nO-AOB-CN) (n = 4,6).

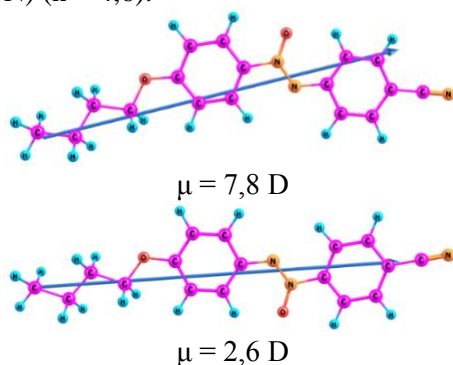


Рис. 1. Оптимизированная структура изомеров 4O-AOB-CN
Fig. 1. Optimized structure of 4O-AOB-CN isomers

Исследованные ЖК обладают достаточно высокими значениями диэлектрической и оптической анизотропии. Установлено, что для азокси-производных, представляющих собой смесь позиционных изомеров с разной ориентацией нитрильной и азокси- групп, диэлектрическая анизо-

тропия существенно зависит от состава. Анализ молекулярных дипольных моментов (рис.1), определенных квантово-химическими расчетами, показывает, что преобладание изомера, в котором атом кислорода присоединен к азоту со стороны алкоксизаместителя, приводит к значительному увеличению диэлектрической анизотропии.

Таким образом, изменение изомерного состава (nO-AOB-CN) может рассматриваться как инструмент влияния на диэлектрические свойства ЖК композиций.

Еще одним фактором, определяющим такое поведение, может быть склонность цианпроизводных азо- и азоксибензола к антипараллельной ориентации соседних молекул, характерной для большинства цианпроизводных ЖК (рис. 2) [23].

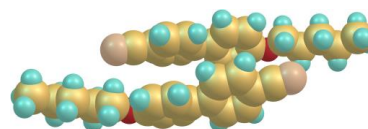


Рис. 2. Димер 4-пентилокси-4'-цианобифенила
Fig. 2. Dimer of 4-pentyloxy-4'-cyanobiphenyl

В случае супрамолекулярных ЖК антипараллельная ассоциация конкурирует с возможным образованием супермолекул за счет водородных связей (рис. 3).

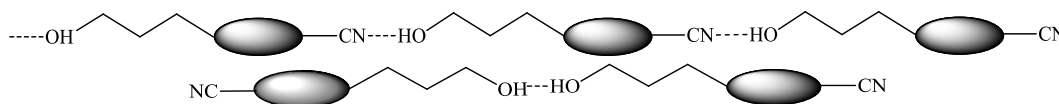
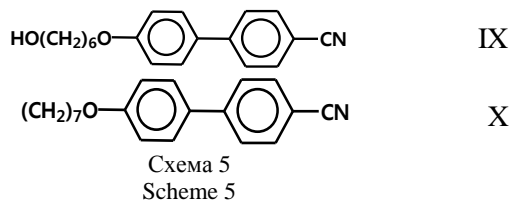


Рис. 3. Ассоциация за счет водородных связей для 4-(ω) гидрокси-n-алкокси-4'-цианобифенилов
Fig. 3. Association via hydrogen bonds for 4-(ω)hydroxy-n-alkoxy-4'-cyanobiphenyls

В работе [24] на основе метода молекулярной динамики было проведено теоретическое исследование для двух аналогичных цианобифенильных нематогенов HO 6OCB (IX) и 7OCB (X) (схема 5).



Сопоставимая длина этих двух молекул дает очевидные результаты о влиянии водородных связей на ассоциативное поведение. Анализ радиальной и цилиндрической функций распределения

ясно показывает различия в локальной структуре двух мезогенов. Моделирование показало, что антипараллельное выравнивание предпочтительнее для HO-6OCB.

В работе [25] получены фрагменты фазовых диаграмм бинарных систем, содержащих 4-пентилокси-4'-цианобифенил (5OCB) и 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенил (НО3OCB, НО6OCB и НО9OCB) (рис. 4). Установлено расширение температурного диапазона нематической фазы при смешении компонентов. Исследованы диэлектрические и оптические свойства бинарных смесей.

Показано значительное увеличение диэлектрической анизотропии при смешивании «классического» жидкого кристалла (ЖК) с супрамолекулярным НOnOCB (рис. 5). Из данных

по двулучепреломлению и спектров ^1H ЯМР получены температурные зависимости параметра ориентационного порядка систем «классические» ЖК + супрамолекулярные ЖК. Наблюдается неизменность параметра порядка при смешении 5OCB с HO3OCB и HO9OCB и некоторый рост в системах, содержащих HO6OCB. На основе квантово-химических расчетов проведен анализ наиболее вероятных типов ассоциации компонентов в системах 5OCB + HO n OCB. Из анализа факторов корреляции Кирквуда была выявлена основная роль конкуренции между двумя механизмами межмолекулярного взаимодействия.

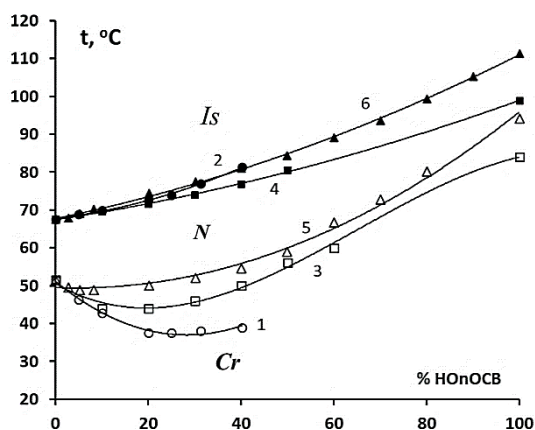


Рис. 4. Фрагмент фазовых диаграмм систем 5OCB + HO n OCB
 ○-1 ●-2 (HO3OCB), △-5 ▲-6 (HO6OCB), 3-□ 4-■ (HO9OCB) [25]
 Fig. 4. Fragments of phase diagrams for the systems 5OCB + HO n OCB
 ○-1 ●-2 (HO3OCB), △-5 ▲-6 (HO6OCB), 3-□ 4-■ (HO9OCB) [25]

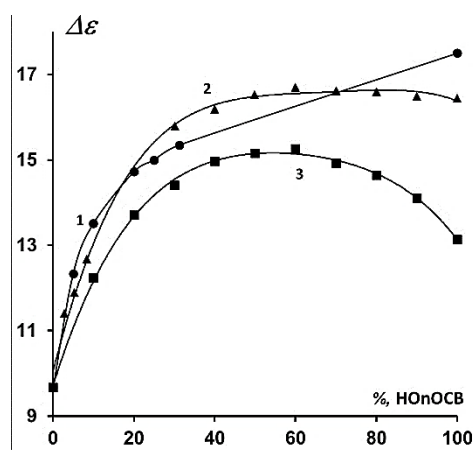
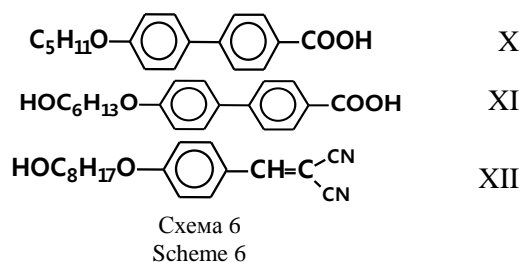


Рис. 5. Концентрационные зависимости диэлектрической анизотропии систем 5OCB+HO n OCB при Tприв. = -10 °C.
 (1 -●- 5OCB+HO3OCB; 2 -▲- 5OCB+HO6OCB; 3 -■- 5OCB+HO9OCB) [25]
 Fig. 5. Concentration dependences of dielectric anisotropy of the systems 5OCB+HO n OCB at Tприв. = -10 °C.
 (1 -●- 5OCB+HO3OCB; 2 -▲- 5OCB+HO6OCB; 3 -■- 5OCB+HO9OCB) [25]

В работе [26] получены температурные и концентрационные зависимости статической диэлектрической проницаемости и показателей преломления жидкокристаллических растворов 4-(ω)-гидрокси-(n)-алкилокси-4'-цианобифенилов ($n = 3,4$) в смеси на основе алкилоксицианобифенилов ЖК-807. Показано, что добавление гидроксизамещенных соединений сопровождается увеличением термостабильности мезофазы и ростом диэлектрической анизотропии смесей. Обнаружено существование двух зон нематической фазы для системы HO-4OCB+ЖК-807, связанное с характером ассоциативного состояния.

В работе [27] исследовано влияние полярных добавок 4-(пентилокси)бифенил-4'-карбоновой кислоты (X), 4-(6-гидроксигексилокси)-бифенил-4'-карбоновой кислоты (XI) и 4-(8-гидроксиоктилокси)-1-(2,2-дицианоэтил)бензола (XII) (схема 6) на мезоморфные и диэлектрические свойства 5OCB, 4'-(гептилокси)бифенил-4-карбонитрила 7OCB и HO6OCB.



На основании определения диэлектрических характеристик установлено, что допирование мезогенных нитрилов полярными немезогенами, способными к образованию H-связей, приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости.

В случае линейных ассоциатов водородная связь ведет к удлинению стержнеобразного мезогена и возникновению (индуцированию) нового супрамолекулярного ЖК. В то же время наличие в структуре мезогенных единиц латеральных комплементарных групп может являться причиной образования ассоциатов с параллельным расположением или T-образных димеров [28]. При этом водородная связь, приводящая к образованию супрамолекулярных ЖК, может быть одинарной, двойной, тройной и т.д., если относить количество локальных связываний на одну молекулу субстрата.

С целью выяснения особенностей жидкокристаллического поведения в работе [29] исследованы мезоморфные и диэлектрические свойства 3,5-диамино-1-додecil-1,2,4-триазола (схема 7).

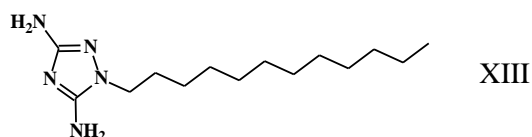


Схема 7
Scheme 7

В зависимости от режимов нагрева и охлаждения показаны переходы между разными типами слоевых упаковок, подтверждаемые при измерении диэлектрических свойств. С использованием квантово-химических расчетов установлено, что причиной мезоморфизма производных 1,2,4-триазола является образование супермолекул (рис. 6а) с увеличенной, по сравнению с мономером, анизотропией геометрии и поляризуемости.

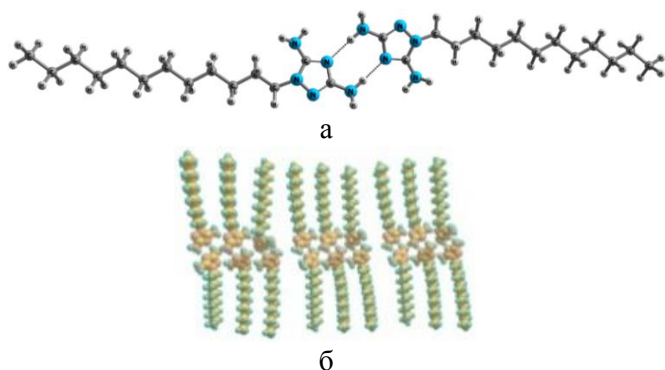


Рис. 6. Димер 3,5-диамино-1-додecil-1,2,4-триазола (а); слоевая упаковка ассоциатов (б)

Fig. 6. 3,5-diamino-1-dodecyl-1,2,4-triazole dimer (а); layer packing of associates (б)

Анализ ассоциатов различного состава показывает возможность образования латеральных водородных связей, способствующих возникновению слоевой упаковки смектического типа (рис. 6б).

В работе [30] исследовано влияние водородных связей на поведение ЖК в ленгмюровских слоях, отличное от поведения большинства исследованных к настоящему времени соединений из-за специфики молекулярной структуры и образования водородных связей в слоях на поверхности воды.

Показано, что 4(4'-нонилоксифенилазо)коричная кислота (NOPCA) образует плавающие монослои на поверхности воды при начальном покрытии поверхности с $\leq 22,8\%$; их структурные элементы имеют двумерное строение в М-наноагрегатах. Показано, что это соединение проявляет специфическое поведение в ленгмюровских слоях, отличное от большинства исследованных к настоящему времени соединений из-за особенно-

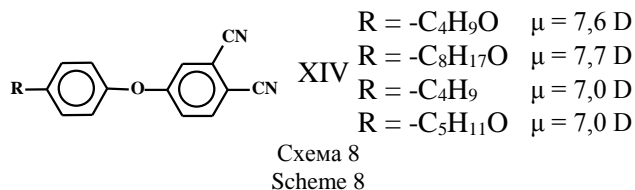
стей молекулярной структуры и образования водородных связей в слоях на поверхности воды. Наблюдается образование двух типов плавающих монослоев NOPCA и исследуется изменение их характеристик в последовательных циклах «сжатие-декомпрессия».

В работе [31] изучено изменение основных структурных характеристик наноструктурированных плавающих монослоев NOPCA на границе раздела воздух-вода при воздействии УФ-света. Показано, что при облучении ($\lambda = 365$ нм) монослоя с расположением молекул «лицом к лицу» в М-наноагрегатах переход из *транс*- в *цис*-конфигурацию сопровождается уменьшением плотности агрегатов, снижением сжимаемости слоев и числа агрегации. Пленки Ленгмюра-Шефера NOPACA на кремнии были получены осаждением плавающих монослоев с ориентацией молекул «лицом к лицу» в М-наноагрегатах и исследованы методом РСА. Наблюдается наклонная двухслойная упаковка NOPACA за счет образования димеров, стабилизированных водородными связями в пленках ЖК.

Модификация жидких кристаллов

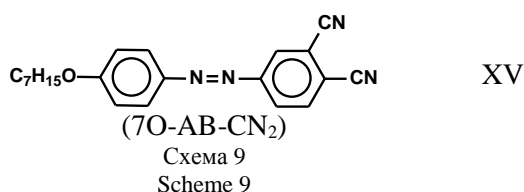
Задача поиска оптимальных ЖК материалов для электрооптики может быть решена как средствами дизайна новых соединений, так и путем целенаправленного допирования специальными добавками, способными к увеличению диэлектрической анизотропии и не приводящими к росту вязкости. Среди возможных допантов можно выделить цианозамещенные фенила, бифенила, азо- азоксибензола, а также п-нитроанилин [32, 33] имидазол [34]. Допирование полярными добавками, за исключением имидазола, сопровождается ростом диэлектрической анизотропии мезоморфной композиции. Проанализировано влияние водородных связей и структуры Н-комплексов мезоген-немезоген на свойства бинарных систем [35]. В работе [36] показано, что добавление немезогенной 4-аллилоксибензойной кислоты может сопровождаться как уплотнением так и «разрыхлением» молекулярной упаковки, связанными с изменением соотношения гомо- и гетероассоциатов производных бензойных кислот.

Особый интерес вызывают производные фталонитрила, которые благодаря наличию в структуре двух сильнополярных групп оказывают заметное влияние на диэлектрическую анизотропию жидкокристаллической матрицы. Так, в работе [37] изучено влияние 4-(n)-алкил- и 4-(n)-алкокси-3',4'-дицианодифенилоксидов (схема 8).



Добавление в мезоморфную композицию СВ-6 полярных дицианодифенилдиксидов приводит к увеличению диэлектрических постоянных. Установлено повышение диэлектрической анизотропии жидкокристаллических смесей при росте концентрации добавки, наиболее эффективное для гомологов с короткими алкильными фрагментами. Показано, что рост анизотропии проницаемости может быть связан как с увеличением эффективного дипольного момента мезофазы при введении сильнополярных допантов, так и с изменением характера диполь-дипольной антипараллельной ассоциации цианпроизводных соединений.

Алкилоксипроизводные азобензола с одним или двумя нитрильными заместителями в фенольном кольце представляют интерес не только как потенциально мезогенные соединения, а также как дихроичные красители и допирующие агенты для мезоморфных материалов. В работе [38] изучено влияния 4-((E)-гептил-оксифенил)-дiazенилфталонитрила (схема 9) на мезоморфные и анизотропные свойства жидкокристаллической смеси алкилоксизамещенных цианобифенилов.



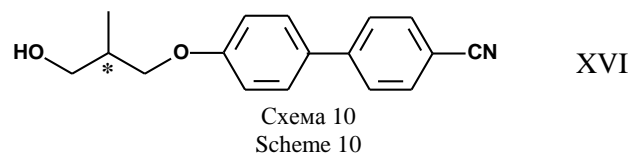
Показано, что 7O-AB-CN₂ повышает диэлектрическую анизотропию мезоморфной композиции за счет высокой полярности и эффективно встраивания в матрицу жидкого кристалла.

Одним из перспективных современных направлений в химии жидких кристаллов является индукция спиральных мезофаз путем инкорпорирования хиральных допантов в матрицу нематиков. Этот процесс связан с уникальным явлением – усилением молекулярной хиральности в жидкокристаллических фазах. В обзоре [39] представлен анализ современных представлений о процессах переноса молекулярной хиральности на ориентационно упорядоченные системы с участием допантов как с конформационной, так и с конфигу-

рационной хиральностью. Особое место уделено анализу результатов исследования механизмов хирального транспорта за счет различных межмолекулярных взаимодействий: диполь-дипольных, водородной связи, аксиальной координации и образования соединений включения.

В работе [40] представлен оптически активный 4-(4-{4-[(2s)-(2-метилбутокс)]бензоил-окси}-фенилдиазенил)бензальдегид, который индуцирует хиральную нематическую фазу в мезофазе супрамолекулярного жидкого кристалла 4-[4-(3-гидроксипропокси)фенилдиазенил]бензальдегида в достаточно широком диапазоне температур.

В работе [41] установлено образование хиральной нематической мезофазы при допировании жидкокристаллической смеси 4-алкилокси-4'-цианобифенилов оптически активным 4-[(s)-2-метил-3-гидрокси-пропилокси]-4-цианобифенилом (XVI схема 10).



Измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости смесей. Показано снижение диэлектрической анизотропии при увеличении концентрации хирального допанта, связанное с изменением ассоциативного состояния в мезофазе и индукцией хиральной мезофазы.

Исследованы свойства растворов 4-(2-S(+)-метилбутилокси)бензойной кислоты в жидкокристаллической смеси алкоксицианобифенилов (СВ-6) [42] и нематическом 4-бутил-4'-октаноилоксиазобензоле [43]. Показано стабилизирующее воздействие хирального допанта на термостабильность мезофазы СВ-6. Установлено уменьшение оптической и диэлектрической анизотропии жидкокристаллических смесей при увеличении концентрации добавки, связанное со снижением параметра порядка и компенсацией дипольных моментов полярных мезогенов. В то же время, в результате индукции хиральной мезофазы в ЖК на основе азобензола наблюдается снижение температур просветления и незначительный рост оптической и диэлектрической анизотропии, связанный с образованием супермолекул жидкий кристалл – допант за счет водородных связей – COOH...OCO–.

Исследованы мезоморфные, оптические [44], диэлектрические и ориентационные [45] свойства растворов оптически активного (2R,3R)-

(-)-2,3-бутандиола и его рацемической смеси в жидкокристаллической композиции алкоксицианобифенилов (CB-6). Введение хирального диола приводит к образованию спиральной нематической мезофазы с образованием текстуры «отпечатков пальцев». Показано, что введение допантов сопровождается снижением двулучепреломления и диэлектрической анизотропии мезофазы при увеличении концентрации допанта. По данным спектроскопии ЯМР наблюдается увеличение упорядоченности нематической фазы в процессе модификации. На основе анализа корреляционных параметров Кирквуда показано изменение ассоциативного состояния рассматриваемой мезофазы с образованием Н-комплексов алкоксицианобифенил-бутандиол. Путем квантово-химических расчетов получены оптимизированные структуры супермолекул 1:1 и 2:1 (рис. 7), рассчитаны их дипольные моменты и спектры ^{13}C ЯМР. Путем сравнения этих данных с экспериментальными спектрами сделан вывод о преобладании тримолекулярных комплексов с водородной связью.



Рис. 7. Супермолекула 2:1 4-пропилокси-4-цианобифенил-бутандиол
Fig. 7. Supermolecule 2:1 4-propyloxy-4-cyanobiphenyl-butanediol

В работе [46] изучена индукция хиральной нематической фазы в смеси замещенных цианобифенилов (CB6), легированной (1S, 2R, 5S)-(+)-ментолом (+M) и его ацетатом (+Mac).

Измерены температуры фазовых переходов, шаг спирали и значения энергии закручивания β . Показано, что диэлектрическая анизотропия спиральной фазы сильно зависит от степени закручивания мезофазы и интенсивности магнитного поля, приложенного к образцу. Аналогичные эффекты были показаны при исследовании кинематической вязкости. На основании результатов анализа параметров корреляции Кирквуда и квантово-химических расчетов было показано, что введение хирального ментола и ментилацетата приводит к изменению ассоциативного состояния матрицы ЖК за счет образования водородной связи ментола и диполь-дипольного контакта ментилацетата с молекулами хозяина (рис. 8).

В работе [47] методом поляризационной микроскопии обнаружено образование хиральной нематической фазы при допировании нематической смеси замещенных цианобифенилов (CB6)

1R(+)-1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-[2,3,b]-2,3-дицианопиразином (R(+)-CDCP) (схема 11).

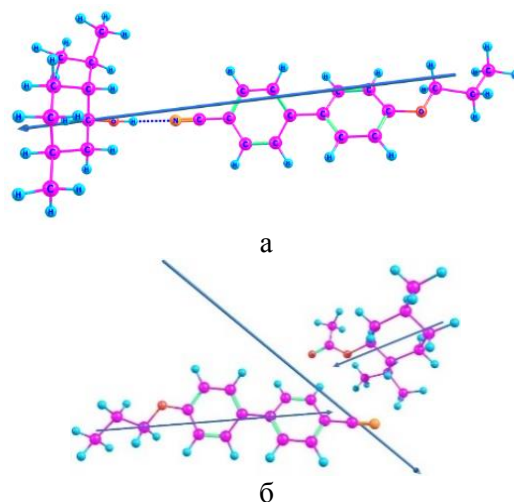


Рис. 8. Структура ассоциатов 3OCB - (+)M (а) и 3OCB - (+)Mac (б)
Fig. 8. Structure of associates 3OCB - (+)M (a) and 3OCB - (+)Mac (б)

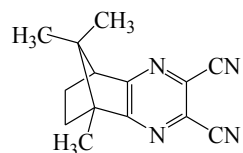


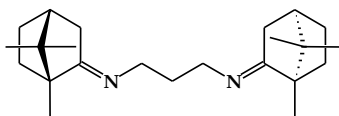
Схема 11
Scheme 11

R(+)-CDCP

Показано, что степень дестабилизирующего воздействия рацемической смеси (\pm)-CDCP на мезофазу выше, чем у хирального R(+)-CDCP. При исследовании двулучепреломления и расщеплений сигналов в спектре ^1H ЯМР широких линий показано, что ориентационный порядок в нематике и хиральном нематике на основе CB6 локально совпадают. Установлено, что диэлектрическая анизотропия ахиральной смеси CB6 + (\pm)-CDCP слабо зависит от концентрации легирующей примеси, тогда как в случае спиральной мезофазы CB6 + R(+)-CDCP наблюдается существенное уменьшение анизотропии с ростом содержания CDCP.

Роль локальных межмолекулярных контактов в физических свойствах индуцированных спиральных фаз на основе нематического дисубstituted азобензола изучена в [48].

В работах [49,50] проведено экспериментальное и теоретическое исследование влияния конформационного состояния и ассоциации на хиральность стереохимически нежестких биологически активных бис-камфорилиденэтилен (CEDA) и пропилендиаминов (CPDA):



и их способности индуцировать спиральную мезофазу жидкокристаллической бинарной смеси алкоксицианобифенилов СВ-2.

Особый интерес представляют макроциклические допанты. Наряду с применением макрогетероциклов в жидкокристаллических (ЖК) системах в качестве дихроичных красителей и индукторов спиральных фаз, они привлекают внимание в качестве компонентов неподвижных фаз и разделительных мембран с высокой структурной и хиральной селективностью. В обзоре [51] представлен анализ научных результатов, полученных в последние годы в области изучения макрогетероциклов как индукторов спиральных ЖК-фаз и селекторов в составе стационарных фаз для газовой хроматографии.

В работе [52] показано образование хиральной нематической фазы смеси 4-(*n*)-алкокси-4'-цианобифенилов ($n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$) (СВ6) под действием симметричного камфорзамещенного гемипорфирина. При высоких концентрациях хиральной легирующей примеси обнаружены скачки температурных зависимостей компонент диэлектрической проницаемости в мезофазе и немонотонное изменение кинематической вязкости.

Хиральный октазамещенный тетрафенилпорфиринат никеля (Ni-S(+))TPP изучен в качестве допанта нематических смесей на основе алкоксицианобифенилов (СВ-6) и оснований Шиффа (SB-2) [53]. Были получены высокие значения энергии закручивания спирали (НТР) ($126,5 \text{ мкм}^{-1}$ для СВ-6 и $63,5 \text{ мкм}^{-1}$ для SB -2) и аномальные температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости растворов ЖК, связанные с конкуренцией между хиральной легирующей примесью, закручивающей мезофазу, и магнитным полем, стремящимся раскрутить спираль ЖК. На основе квантово-химических расчетов установлено образование стабильных сольватов Ni-S(+))ТФП с одной и двумя молекулами алкоксицианобифенила за счет аксиальной координации и инклюзии в полость, образованную хиральными заместителями. Эти выводы подтверждены анализом сдвига резонансных сигналов ароматических протонов алкоксицианобифенила в результате аксиального легирования и откликов прямых нековалентных взаимодействий сольватных компонентов, зарегистрированных с помощью двумерной корреляционной спектроскопии ROESY.

Для поиска новых эффективных индукторов спиральных жидкокристаллических фаз были изучены хлорин е6 13 (N)-метиламид-15,17-диметиловый эфир (MADMECl) [54] и его металлокомплексы (Ni, Zn, Cu). Методами спектроскопии кругового дихроизма и квантовой химии установлено увеличение оптической активности производного хлорина е6 при комплексообразовании с никелем, связанное с искажением структуры макроцикла.

Показано, что введение данных допантов в бинарные ЖК-смеси на основе цианобифенилов (СВ-2) и оснований Шиффа (SB-2) вызывает образование спиральных ЖК-фаз с высокой энергией спирального закручивания (максимальный НТР = 409 мкм^{-1} для смеси СВ-2 + Ni-MADMECl). В работе [55] проведено экспериментальное и теоретическое исследование влияния комплексообразования металлов на геометрию, ароматичность, хиральность и способность закручивать нематическую фазу комплексами на основе модифицированного природного хлорина е6.

Мезогенные модификаторы полимерных материалов

Макроскопическим проявлением анизотропии мезогенов является образование термодинамически устойчивых жидкокристаллических фаз. Между тем существует класс органических соединений, обладающих значительной геометрической анизотропией – высокомолекулярные соединения (полимеры). Молекулярная анизотропия предполагает возможность эффективных ориентационных корреляций макромолекул и стержнеобразных мезогенов и, тем самым, воздействия последних на полимерную матрицу во время фазовых и релаксационных переходов.

В обзоре [56] представлены основные подходы и достижения в стабилизации полиолефинов и поливинилхлорида (ПВХ) мезогенными добавками. Представлены анизотропные (мезогенные) структуры в качестве свето-термостабилизаторов полимерных композиций. Обсуждено влияние мезогенов на надмолекулярную структуру полиэтилена, деформационные и релаксационные свойства полимеров, их термические параметры, текучесть расплава и иные свойства.

Получены пластифицированные поливинилхлоридные пленочные образцы, содержащие анизотропные азобензолы и фенилбензоаты с терминальными заместителями, одним из которых являлся 2,2-дицианоэтениловый фрагмент [57], 4-(2,3-эпоксипропоксипропилокси)-4-цианоазобензол, 4-(3-акрилокси)октилокси-4-цианоазобензол,

4-гидроксицецилокси-4-цианоазоксибензол, 4-гидроксигексилокси-4-формилазобензол [58], производные фенилбензоата [59]. Установлено, что пластифицированные поливинилхлоридные образцы, модифицированные мезогенами, обладают термической устойчивостью, превышающей аналогичные показатели для пленок, содержащих промышленный стабилизатор, а также хорошими физико-механическими характеристиками.

В работе [60] изучено влияние малых добавок 4-(4-алкилоксибензоил)коричных кислот на свойства полиэтилена низкой плотности. Определены показатели текучести расплава полиэтилена, модифицированного промышленными и мезогенными добавками. Измерены краевые углы смачивания водой и глицерином, оценены их трибологические характеристики.

В обзоре [61] обобщены литературные данные и наши результаты по применению углеродных наночастиц – нанотрубок и фуллеренов – как наполнителей в полимерных ПВХ-композитах. Технология производства ПВХ нанокомпозита основана на использовании стеариновой кислоты и мезогенных расплавов в качестве среды распада нанотрубок, что позволяет добиться однородного распределения наномодификатора в матрице полимера и повысить уровень технологических параметров и эксплуатационных характеристик пленок ПВХ. Экспериментальные данные иллюстрируют влияние многостенных нанотрубок и фуллеренов на технологические и эксплуатационные процессы и свойства пленок ПВХ.

Хроматографические стационарные фазы на основе жидких кристаллов

Одной из основных задач исследований в области сильнополярных и химически активных ЖК являлся поиск перспективных направлений их практического использования. К традиционным областям относится применение ЖК как селективных стационарных фаз в газожидкостной хроматографии в основном для аналитического разделения пространственных изомеров.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены термодинамические характеристики сорбционного перераспределения углеводов (n-алканов C10–C14, терпенов C10H16, изомеров ксилола) и спиртов (алканолов и изоалканолов C4–C7) в системе газ – супрамолекулярный нематический жидкий кристалл 4-(2-гидроксиэтокси)-4'-цианоазоксибензол (ГЭОЦАБ) [62], представляющий собой смесь изомеров с различающимися температурами плавления. Низкотемпературная смешанная нематика, обладает

высокой селективностью по отношению к *para*- и *meta*-ксилолам ($\alpha_{n/m} = 1,164$ при 115 °C).

Термодинамические характеристики сорбционного перераспределения углеводов (n-алканы C8–C12, терпены C10H16, изомеры ксилола) и спиртов (алканолы C3–C5, бутандиол 2,3, ментол) в системе газ – 4(3-гидроксипропилокси) 4'-формилазобензол (НОЗОФАВ) получены в [63]. Методом обращенной газовой хроматографии исследована полиморфная супрамолекулярная жидкокристаллическая система. Установлено, что сорбционная емкость НОЗОФАВ по отношению к немезогенным сорбатам сильно снижена из-за ассоциации, особенно в смектической А-фазе. Большие положительные отклонения от закона Рауля в исследованных системах наблюдаются не только в мезофазах, но и в изотропной фазе, обладающей высокой селективностью к *para*- и *meta*-ксилолам, в отличие от изотропных фаз классических ЖК. В работе [64] методом инверсионной газовой хроматографии изучена адсорбция паров органических соединений различного строения и полярности на углеродном адсорбенте, модифицированном монослоем НОЗОФАВ.

В работе [65] проанализированы сорбционные и селективные свойства неподвижной фазы на основе супрамолекулярного 4-(2-гидроксиэтилокси)-4'-цианоазоксибензола. Мезоген проявляет высокую структурную селективность по отношению к различным изомерам, недостижимую при использовании «обычных» нематических азоксибензолов, что это связано с самосборкой цепочечных ассоциатов. Преобладающим фактором высокой структурной селективности надмолекулярного мезогена является энтропийный вклад, обусловленный ограниченной подвижностью концевых групп после самосборки мезогена.

Сорбенты на основе супрамолекулярных ЖК (4-(ω)гидроксиалкилокси-4-цианофенилы и формилазобензолы) показали высокую структурную селективность по отношению к изомерам различных органических соединений [66]. Термодинамические проявления выявили специфические взаимодействия мезоген – немезоморфный сорбат.

Проведена оценка перспективности использования прекурсора макрогетероциклов R(-) 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина в качестве компонента смешанной стационарной фазы для газовой хроматографии [67]. Показано, что стационарная фаза мезоген – камфорозамещенный 2,3-дицианопиразин проявляет и структурную, и энантиоселективность.

Стационарную фазу на основе синтезированного комплекса Ni(II)5,10,15,20-тетракис[3',5'-ди(2"-метилбутилокси)фенил]порфина [68] использовали для хроматографического разделения изомерных метил- и диметилпиридинов. Высокая структурная селективность этого сорбента была объяснена приведенными результатами расчета аксиальных комплексов производных пиридина с комплексами порфирина Ni(II) методом DFT.

Разработан способ анализа структурных и оптических изомеров [69], при котором анализируемую смесь разделяют методом газо-жидкостной хроматографии на бинарном сорбенте, содержащем жидкий кристалл с хиральной добавкой гептакис-(2,3,6-три-О-ацетил)-β-циклодекстрин в количестве 10% от массы жидкого кристалла, причем в качестве жидкого кристалла используют супрамолекулярный жидкий кристалл 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол. При решении поставленной задачи создается технический результат, заключающийся в повышении энантиоселективности и селективности универсального бинарного сорбента, что позволяет разделять структурные и оптические изомеры в одном цикле газохроматографического анализа.

Синтез и свойства акриламидных порфиринполимеров

Активное использование мезо-арилзамещенных порфиринов в конструировании гибридных органических соединений обусловлено их доступностью, усовершенствованными методами синтеза, позволяющими получать самые разнообразные тетрапиррольные макрогетероциклические соединения с хорошими выходами [70]. Порфирины и родственные соединения благодаря своей структуре обладают уникальными фотофизическими, каталитическими, биологическими свой-

ствами, поэтому получили широкое распространение в различных областях науки, в медицине, фармакологии и промышленности [51, 71]. В свою очередь, объединение порфиринов и высокомолекулярных соединений позволяет получить на их основе так называемые порфиринполимеры – новые композиционные функциональные материалы с заданными свойствами. На основе полимеров и порфиринов, могут быть получены уникальные биосовместимые молекулярные устройства, каталитические системы, антимикробные, сенсорные материалы [72-74]. Особый интерес представляют водорастворимые полимеры и гидрогели на основе акриламида, поливинилового спирта, производных акриловой кислоты. Благодаря своей гигроскопичной природе, сорбционной способности, восприимчивости к различным внешним раздражителям подобные соединения, особенно гидрогели, активно используются в фармацевтике, косметологии, сельском хозяйстве, в инкапсулировании и лекарственной доставке биоактивных веществ [75-80]. Комбинация гидрогелей с порфиринами перспективна для получения супрамолекулярных сетчатых структур, которые могут быть использованы в качестве платформы для пролонгированного высвобождения химиотерапевтических препаратов, в фотодинамической терапии, регенерации тканей [81-84].

Методология синтеза порфиринсодержащих полимеров и гидрогелей

Реактивы, необходимые для синтеза порфиринполимеров, способы их очистки, условия синтеза, а также оборудование, используемое для исследования физико-химических свойств полученных соединений, подробно представлены в работах [85, 86].

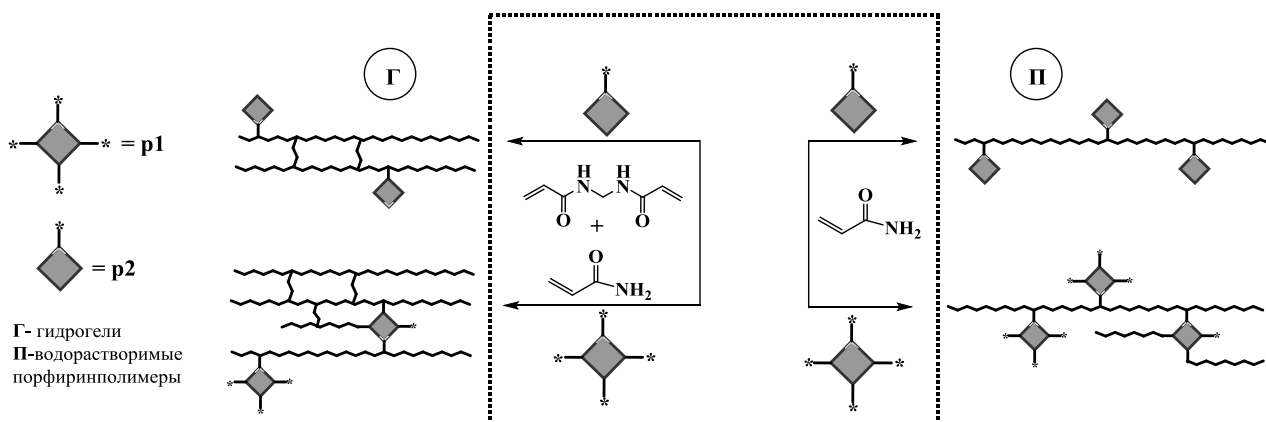


Рис. 9. Схема реакции синтеза порфиринполимеров на основе акриламида и порфириновых мономеров **p1** или **p2**
 Fig. 9. Reaction scheme for the synthesis of porphyrin polymers based on acrylamide and porphyrin monomers **p1** or **p2**

Синтез водорастворимых порфириносодержащих полимеров и гидрогелей. Для получения порфириносодержащих полимеров и гидрогелей была проведена реакция радикальной сополимеризации акриламида (АА) с 5,10,15,20-тетраakis-(4'-аллилоксифенил)-порфином (**p1**) или 5-(4'-аллилоксифенил)-10,15,20-трифенилпорфином (**p2**) в 1,4-диоксане (рис. 9). В качестве инициатора полимеризации использовали динитрил азобисизомасляную кислоту (ДАК). Условия загрузки исходных компонентов и степень конверсии синтезированных соединений приведены в табл. 1. В качестве сшивающего агента для получения гидрогелей использовали N,N-метилен-бис-акриламид (МБА). Массовое отношение МБА к АА определяет пористость гидрогелей, а также величину гель-фракции (GF, %) синтезированных соединений. Полностью сшитые порфириносодержащие гидрогели получают только при массовом соотношении МБА : АА \geq 1:10. Соотношение исходных компонентов для синтеза порфириносодержащих гидрогелей, а также степень конверсии полученных соединений приведены в табл. 2, 3. Максимально возможное количество порфирина в исходной реакционной смеси будет определяться его растворимостью в используемом растворителе. При этом необходимо учитывать, что при увеличении массового соотношения р : АА, наблюдается тенденция к уменьшению выхода порфиринопolyмеров и гидрогелей.

Таблица 1

Соотношение исходных компонентов для синтеза порфиринопolyмеров
Table 1. The ratio of the original components for the synthesis of porphyrin polymers

Порфиринопolyмер*	р : АА, мас. ч.	Степень конверсии, %
П1.1'	1 : 20	86
П1.2'	1 : 10	86
П1.3'	3 : 20	82,2
П2.1'	1 : 20	90
П2.2'	1 : 10	86,5
П2.3'	3 : 20	82,6
П1.1	1 : 20	91,2
П1.2	1 : 10	89,9
П1.3	3 : 20	86,5
П2.1	1 : 20	93,7
П2.2	1 : 10	90,5
П2.3	3 : 20	84,9

Примечание: * П1.1'- П1.3', П2.1'- П2.3' – порфиринопolyмеры, полученные в условиях МВИ

П1.1- П1.1, П2.1- П2.3 – порфиринопolyмеры, полученные в условиях термического нагревания

Note: * П1.1'-П1.3', П2.1'-П2.3' are porphyrin polymers obtained under MWR conditions П1.1-П1.1, П2.1-П2.3 - porphyrin polymers obtained under thermal heating conditions

Синтез проводили как в условиях термического нагревания, так и с использованием микроволнового излучения (МВИ).

Микроволновой синтез порфиринопolyмеров позволяет в несколько раз сократить время реакции по сравнению с термическим нагреванием и получить необходимые соединения с достаточно высокими выходами.

Выход водорастворимых порфиринопolyмеров и гидрогелей, полученных как в условиях МВИ, так и в условиях термического нагревания, уменьшается по мере увеличения содержания порфирина в соотношении р : АА.

Таблица 2

Соотношение исходных компонентов для синтеза гидрогелей в условиях МВИ
Table 2. The ratio of initial components for the synthesis of hydrogels under MWR conditions

Гидрогель	р : АА, мас. ч.	МБА : АА, мас. ч.	Степень конверсии, %
Г1.1'	1 : 20	1 : 10	90,1
Г1.2'	1 : 10		89,8
Г1.3'	3 : 20		85,2
Г1.4'	1 : 20	3 : 20	94,8
Г1.5'	1 : 10		91,3
Г1.6'	3 : 20		90,6
Г1.7'	1 : 20	1 : 5	91,6
Г1.8'	1 : 10		89,7
Г1.9'	3 : 20		82,5
Г2.1'	1 : 20	1 : 10	91,0
Г2.2'	1 : 10		85,6
Г2.3'	3 : 20		83,6
Г2.4'	1 : 20	3 : 20	94,3
Г2.5'	1 : 10		90,2
Г2.6'	3 : 20		85,9
Г2.7'	1 : 20	1 : 5	92,5
Г2.8'	1 : 10		90,0
Г2.9'	3 : 20		88,0

Таблица 3

Соотношение исходных компонентов для синтеза гидрогелей в условиях термического нагревания
Table 3. The ratio of initial components for the synthesis of hydrogels under conditions of thermal heating

Гидрогель	р : АА, мас. ч.	МБА : АА, мас. ч.	Степень конверсии, %
Г2.1	1 : 20	1 : 10	95,5
Г2.2	1 : 10		91,5
Г2.3	3 : 20		86,2
Г2.4	1 : 20	3 : 20	93,0
Г2.5	1 : 10		89,8
Г2.6	3 : 20		86,4
Г2.7	1 : 20	1 : 5	93,8
Г2.8	1 : 10		92,9
Г2.9	3 : 20		86,8

Спектрофотометрическое исследование порфиринопolyмеров

Все синтезированные порфириносодержащие полимеры были исследованы с помощью методов электронной спектроскопии и спектрофлуориметрии. По характеру и положению полосы поглощения в ЭСП всех синтезированных порфиринопolyмеров идентичны. На рис. 10 показаны ЭСП растворов порфиринопolyмеров, полученных с использованием в качестве второго сомономера порфирина **p1**. На основании ЭСП водных растворов синтезированных соединений можно утверждать, что чем больше содержание порфирина в соотношении $r : AA$ в реакционной смеси, тем выше его содержание в образующемся порфиринопolyмере. При этом как в условиях термического нагрева, так и в условиях микроволнового излучения при синтезе порфириносодержащих полимеров интенсивность полос ЭСП водных растворов соединений **П1.1**, **П1.2** и **П1.1'**, **П1.2'** отличается незначительно. Существенное увеличение интенсивности полос поглощения в ЭСП синтезированных порфиринопolyмеров, а, следовательно, и увеличение содержания порфириновых фрагментов в порфириносодержащих полимерах наблюдается только при массовом соотношении $r : AA = 3 : 20$.

Качественное сравнение ЭСП водных растворов синтезированных порфиринопolyмеров показывает, что содержание порфирина в порфиринопolyмерах, полученных в условиях МВИ выше, чем содержание порфирина в порфириносодержащих полимерах, полученных в условиях термического нагрева при одинаковых массовых соотношения исходных мономеров. Аналогичные результаты получаются при сравнении ЭСП водных растворов порфиринопolyмеров на основе AA и 5-(4'-аллилоксифенил)-10,15,20-трифенилпорфина **p2**: при увеличении содержания порфирина в соотношении $r : AA$ интенсивность полос в ЭСП водных растворов также увеличивается, соответственно, увеличивается содержание порфиринового мономера в полимерной цепи.

При сравнительном анализе ЭСП водных растворов всех порфиринопolyмеров, полученных при одинаковом массовом соотношении исходных компонентов, но с различными порфириновыми мономерами, было обнаружено, что содержание тетра-аллилокси-замещенного порфирина в полученных порфиринопolyмерах больше, чем содержание моно-аллилокси-замещенного порфирина в макромолекуле.

Все синтезированные порфиринопolyмеры в отличие от исходных гидрофобных порфиринов,

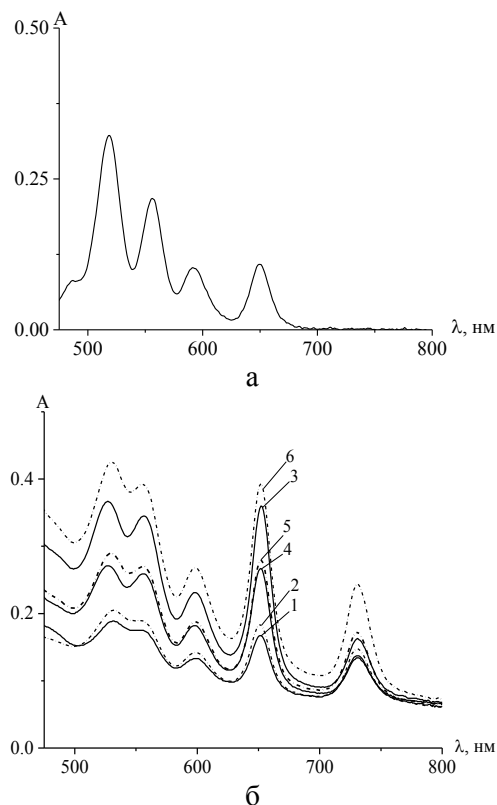


Рис. 10. Сравнительные спектральные данные: а – ЭСП исходного порфиринового мономера **p1** в хлороформе; б – ЭСП водных растворов порфириносодержащих полимеров на основе AA и порфирина **p1**: 1-3 – порфиринопolyмеры **П1.1-П1.3**, полученные в термических условиях; 4-6 – порфиринопolyмеры **П1.1'-П1.3'**, полученные в условиях МВИ

Fig. 10. Comparative spectral data: a – UV / vis spectrum of initial porphyrin monomer **p1** in chloroform; б – UV / vis spectra of aqueous solutions of porphyrin-containing polymers based on AA and porphyrin **p1**: 1-3 – porphyrin polymers **П1.1-П1.3** obtained under thermal conditions; 4-6 – porphyrin polymers **П1.1'-П1.3'** obtained under MWR conditions

являются водорастворимыми. Однако ЭСП порфиринопolyмеров в видимой области существенно отличаются от ЭСП исходных порфириновых мономеров (рис. 10): в области 650 нм наблюдается значительное увеличение интенсивности полосы поглощения и в области 730 нм – формирование новой интенсивной полосы поглощения, то есть в синтезированных порфиринопolyмерах происходит образование новых хромофоров. Для обоснования данного предположения был проведен анализ объектов исследования с использованием метода спектрофлуориметрии. Все полученные порфиринопolyмеры обладают флуоресценцией. Главная полоса флуоресценции проявляется в области 653 нм и 736 нм (рис. 11), что указывает на присутствие в полученных соединениях двух новых хромофоров, то есть в порфиринопolyмерах присутствуют звенья хлорина и бактериохлорина [85, 87].

Вследствие схожести спектрального контура порфирина и хлорина дополнительно были исследованы спектры синхронного сканирования порфиринполимеров для доказательства наличия в синтезированных соединениях исходного порфиринового мономера. Присутствие в спектрах двух полос доказывает наличие в системе не только хлорина, но также исходного порфирина. Таким образом, было установлено, что в процессе синтеза порфиринполимеров происходит не только встраивание порфириновых фрагментов в боковую полимерную цепь, но и образование двух новых хромофоров хлориновой и бактериохлориновой природы.

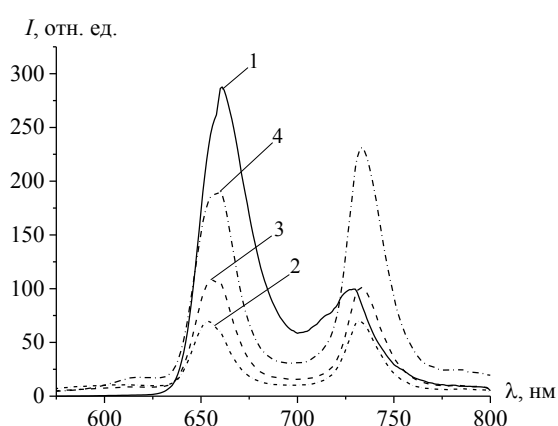


Рис. 11. Спектры флуоресценции: 1 – исходного порфиринового мономера **p1** в хлороформе; 2-4 – водных растворов порфиринполимеров **П1.1'-П1.3'**

Fig. 11. Fluorescence spectra of: 1 – initial porphyrin monomer **p1** in chloroform; 2-4 – aqueous solutions of porphyrin polymers **П1.1'-П1.3'**

Спектрофотометрическое исследование синтезированных гидрогелей было проведено с использованием электронных спектров отражения. Для этого порошкообразные гидрогели наносили равномерным слоем на подложку и регистрировали спектры отражения. Контур полос в ЭСО всех синтезированных гидрогелей качественно идентичен контуру полос в ЭСП водорастворимых порфиринполимеров, полученных на основе АА с различными порфириновыми мономерами. ЭСП водорастворимых фракций синтезированных гидрогелей также повторяют характер полос поглощения в ЭСП водорастворимых порфиринполимеров. В связи с этим, все наблюдения, описанные ранее относительно порфиринполимеров на основе АА и порфириновых мономеров **p1** или **p2**, также применимы к акриламидным гидрогелям, то есть в процессе синтеза порфиринсодержащих гидрогелей происходит не только встраивание исходных порфириновых фрагментов в полимер-

ную цепь, но и образование двух новых хромофоров хлориновой и бактериохлориновой природы.

Исследование морфологии поверхности порфиринполимеров

Морфология поверхности полученных порфиринполимеров была исследована с использованием сканирующей электронной микроскопии. Ниже представлены микрофотографии поверхности некоторых синтезированных порфиринполимеров и гидрогелей в сравнении с немодифицированным полиакриламидом (ПАА) (рис. 12).

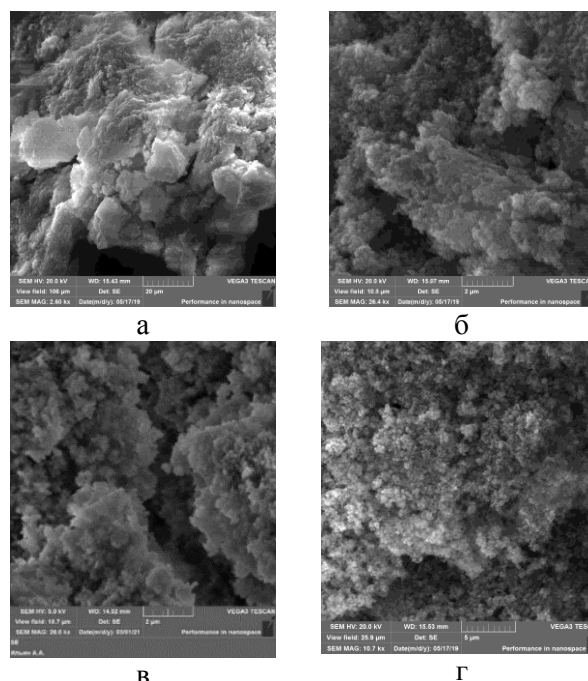


Рис. 12. Микрофотографии поверхности порфиринполимеров: а - **П1.1**; б - **П1.3'**; в - **Г1.3'**; г - **ПАА**

Fig. 12. Micrographs of the surface of porphyrin polymers: а - **П1.1**; б - **П1.3'**; в - **Г1.3'**; г - **ПАА**

Все образцы порфиринполимеров, включая гидрогели, имеют достаточно рыхлую структуру, и введение порфирина в полимерную матрицу не меняет структуру поверхности синтезированных порфиринсодержащих полимеров.

Исследование сорбционных свойств гидрогелей

Для нерастворимых в воде порфиринсодержащих гидрогелей существенный интерес представляет исследование их сорбционных свойств. Определение гель-фракции синтезированных соединений проводили по методике, описанной в работах [88-90]. Полученные данные представлены в табл. 4, 5. Значение GF для полученных гидрогелей варьируется от 37% до 87%.

С увеличением доли МБА в исходной реакционной системе количество низкомолекулярных фракций в полученных соединениях умень-

Таблица 4

Содержание гель-фракции в гидрогелях, полученных в условиях МВИ

Table 4. The content of the gel fraction in hydrogels obtained under MWR conditions

Гидро-гель	р : АА, мас. ч.	МБА : АА, мас. ч.	GF, %
Г1.1'	1 : 20	1 : 10	36,98
Г1.2'	1 : 10		42,9
Г1.3'	3 : 20		44,38
Г1.4'	1 : 20	3 : 20	71,74
Г1.5'	1 : 10		77,25
Г1.6'	3 : 20		78,7
Г1.7'	1 : 20	1 : 5	82,51
Г1.8'	1 : 10		76,33
Г1.9'	3 : 20		80,79
Г2.1'	1 : 20	1 : 10	54,85
Г2.2'	1 : 10		50,46
Г2.3'	3 : 20		55,57
Г2.4'	1 : 20	3 : 20	67,59
Г2.5'	1 : 10		80,40
Г2.6'	3 : 20		85,94
Г2.7'	1 : 20	1 : 5	74,39
Г2.8'	1 : 10		84,30
Г2.9'	3 : 20		78,85

Таблица 5

Содержание гель-фракции в гидрогелях, полученных в условиях термического нагревания

Table 5. The content of the gel fraction in hydrogels obtained under conditions of thermal heating

Гидро-гель	р : АА, мас. ч.	МБА : АА, мас. ч.	GF, %
Г2.1	1 : 20	1 : 10	45,34
Г2.2	1 : 10		56,72
Г2.3	3 : 20		57,02
Г2.4	1 : 20	3 : 20	81,37
Г2.5	1 : 10		86,37
Г2.6	3 : 20		86,92
Г2.7	1 : 20	1 : 5	87,64
Г2.8	1 : 10		86,35
Г2.9	3 : 20		84,96

Значения SR, % и WC, % гидрогелей, полученных в условиях МВИ
Table 6. SR, % and WC, % values for hydrogels obtained under MWR conditions

Гидрогель	МБА : АА, мас. ч.	SR, %	WC, %	Гидрогель	МБА : АА, мас. ч.	SR, %	WC, %
сПАА	1 : 10	2911	96,68	сПАА	1 : 10	2911	96,68
Г1.1'		1520	93,83	Г2.1'		1504	93,77
Г1.2'		1410	93,34	Г2.2'		1512	93,80
Г1.3'		1354	93,12	Г2.3'		1534	93,88
сПАА	3 : 20	2037	95,32	сПАА	3 : 20	2037	95,32
Г1.4'		2020	95,24	Г2.4'		1959	95,14
Г1.5'		1517	93,81	Г2.5'		1189	92,24
Г1.6'		1237	92,52	Г2.6'		1221	92,43
сПАА	1 : 5	1801	94,74	сПАА	1 : 5	1801	94,74
Г1.7'		1298	92,85	Г2.7'		1311	92,91
Г1.8'		1292	93,06	Г2.8'		812	89,04
Г1.9'		1260	92,64	Г2.9'		857	89,55

Таблица 6

шается. Сравнение значений GF гидрогелей, полученных в условиях МВИ и содержащих в своем составе различные порфириновые мономеры, при одинаковом соотношении МБА : АА в исходной смеси, показало, что наибольшая убыль массы гидрогелей, а, следовательно, и содержание низкомолекулярных фракций наблюдается в присутствии тетра-аллилокси-замещенного порфирина **p1**. Вероятно, это связано с большим вкладом реакции обрыва цепи при проведении реакции сополимеризации АА с тетра-мезо-арилзамещенным порфирином. Сравнительный анализ данных по гель-фракции гидрогелей, содержащих в своем составе порфириновый мономер **p2**, но полученных в разных условиях, показал, что наибольших значений GF достигают гидрогели, полученные в условиях термического нагревания.

Сорбционную способность синтезированных гидрогелей исследовали в зависимости от соотношения МБА : АА, природы используемого порфиринового мономера и условий синтеза. В качестве контрольных образцов использовали сшитый не модифицированный порфирином полиакриламид (сПАА) с различным содержанием сшивающего агента.

Содержание воды в гидрогелях (WC, %) и степень набухания (SR, %) определяли как описано в работах [91-98]. Полученные данные по WC и SR гидрогелей, синтезированных в условиях МВИ, в зависимости от содержания МБА и от природы используемого порфиринового мономера приведены в табл. 6. Данные по WC и SR гидрогелей, полученных с порфириновым мономером **p2** в условиях термического нагревания, в зависимости от содержания МБА сведены в табл. 7.

Таблица 7
Значения SR, % и WC, % гидрогелей, полученных в условиях термического нагревания
Table 7. SR, % and WC, % values for hydrogels obtained under thermal heating conditions

Гидрогель	МБА : АА, мас. ч.	SR, %	WC, %
сПАА	1 : 10	2911,00	96,68
Г2.1		2462,73	96,10
Г2.2		2059,75	95,33
Г2.3		2531,58	96,20
сПАА	3 : 20	2037,00	95,32
Г2.4		1252,72	92,61
Г2.5		1331,46	93,00
Г2.6		1045,23	91,27
сПАА	1 : 5	1801,00	94,74
Г2.7		1248,20	92,58
Г2.8		1107,85	91,72
Г2.9		1040,42	91,23

Обнаружено, что на значения параметров WC и SR гидрогелей, содержащих порфириновые мономеры **p1** или **p2**, значительное влияние оказывает массовое соотношение МБА:АА. При увеличении содержания МБА в соотношении МБА:АА значения WC и SR синтезированных гидрогелей уменьшаются. Наличие гидрофобных порфириновых фрагментов в гидрогелях уменьшает значения SR по сравнению с немодифицированным сПАА. Значения показателей WC и SR для гидрогелей с порфириновым мономером **p2**, полученных в условиях термического нагревания, выше, чем для гидрогелей, полученных в условиях МВИ. Коэффициенты набухания гидрогелей, полученных с использованием моно-аллилксизамещенного порфирина, несколько выше коэффициентов набухания гидрогелей, полученных с использованием тетра-аллилкси-замещенного порфирина, при одинаковом массовом соотношении МБА:АА. При этом природа порфиринового мономера практически не оказывает влияния на величину WC гидрогелей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, проводимые в течение последних 10 лет в Ивановском государственном химико-технологическом университете, позволили получить ряд новых классических и супрамолекулярных мезогенных веществ с активными и полярными заместителями и установить особенности их мезоморфных и физических свойств. Установлены закономерности влияния характера межмолекулярных взаимодействий и ассоциативного поведения на свойства как индивидуальных

мезогенов, так и мезоморфных систем, допированных различного рода полярными, амфипротонными и хиральными соединениями. Показана перспективность использования химически активных мезогенов в качестве модификаторов полимерных материалов и стационарных фаз для газожидкостной хроматографии.

Описаны методы синтеза порфиринсодержащих полимеров и гидрогелей на основе акриламида и мезо-арилзамещенных порфиринов в условиях термического нагревания и в условиях МВИ. Разработанные методики синтеза позволяют ввести гидрофобные порфириновые мономеры в макромолекулярную цепь и получить как водорастворимые порфиринопolyмеры, так и порфиринсодержащие гидрогели. Было показано, что синтезированные полимерные соединения содержат в своем составе не только звенья исходных порфириновых мономеров, но также хлориновые и бактериохлориновые фрагменты, что может быть полезно для использования подобных соединений в биологических целях. Варьирование соотношения исходных компонентов, используемых для синтеза гидрогелей, а также условия проведения процесса позволяют получать гибридные соединения с необходимыми сорбционными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № FZZW-2023-0009.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ, финансируемого Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671.

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

The research was supported by RSF (project No. FZZW-2023-0009).

The study was 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, grant No. 075-15-2021-671).

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Blinov L.M.** Structure and Properties of Liquid Crystals. Springer. 2011. XVIII. 439 p. DOI: 10.1007/978-90-481-8829-1.
2. Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures. In: 128 Structure and Bonding. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2008. 238 p.

3. Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Фокин Д.С., Блохина С.В., Коифман О.И. // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64. № 5. С. 521.
Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Fokin D.S., Blokhina S.V., Koifman O.I. // *J. Analyt. Chem.* 2009. V. 64. N 5. P. 505. DOI: 10.1134/S1061934809050128.
4. Paleos C.M., Tsiourvas D. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. N 8. P. 1127-1161. DOI: 10.1080/02678290110039516.
5. Fundamentals of Liquid Crystal Devices. Ed. by D.-K. Yang, S.-T. Wu. John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 378 p.
6. Александрийская Е.В., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Тарарыкина Т.В., Майзлиш В.Е., Бурмистров В.А. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 7. С. 1364-1367.
Aleksandriiskaya E.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Tararykina T.V., Maizlish V.E., Burmistrov V.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 82. N 7. P. 1211-1214. DOI: 10.1134/S0036024408070285.
7. Александрийская Е.В., Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2008. № 2. С. 72-78.
Aleksandriiskaya E.V., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2008. N 2. P. 72-78 (in Russian).
8. Бобрицкая Е.В., Новиков И.В., Александрийский В.В., Волков В.В., Бурмистров В.А. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2009. № 2. С. 39-44.
Bobritskaya E.V., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Volkov V.V., Burmistrov V.A. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z*. 2009. N 2. P. 39-44 (in Russian).
9. Wu S. T., Zhang Q.T., Mardet S. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1998. 37. N 10B. P. L1254-L1258. DOI: 10.1143/JJAP.37.L1254.
10. Kitzerow H.-S., Bahr C. Chirality in Liquid Crystals. NY: Springer-Verlag Inc. 2001. DOI: 10.1007/b97374.
11. Bisoyi H.K., Li Q. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 15089-15166. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00415.
12. Ishida Y., Kai Y., Kato S.-Y., Misawa A., Amano S., Saigo K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 8241-8245. DOI: 10.1002/anie.200803242.
13. Celebre G., de Luca G., Maiorino M., Lemma F., Ferrarini A., Peraccini S., Spada G.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 11736-11744. DOI: 10.1021/ja051589a.
14. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Koifman O.I. // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 244C. P. 398-404. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.124.
15. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Monakhov L.O., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 274. P. 550-555. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.159.
16. Литов К.М., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Потемкина О.В., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2013. Вып. 2. С. 5-12.
Litov K.M., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Potemkina O.V., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2013. N 2. P. 5-12 (in Russian).
17. Литов К.М., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Потемкина О.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2013. Вып. 3. С. 5-13.
Litov K.M., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Potemkina O.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2013. N 3. P. 5-13 (in Russian).
18. Александрийский В.В., Кувшинова С.А., Бобрицкая Е.В., Литов К.М., Бурмистров В.А. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2014. Т. 14. № 4. С. 22-29.
Aleksandriiskii V.V., Kuvshinova S.A., Bobritskaya E.V., Litov K.M., Burmistrov V.A. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2014. V. 14. N 4. P. 22-29 (in Russian).
19. Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Litov K.M., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. // *Russ. J. Org. Chem.* 2014. V. 50. N 5. P. 615-620. DOI: 10.1134/S1070428014050017.
20. Сырбу Е.С., Потемкина О.В., Новиков И.В., Кувшинова С.А., Коифман О.И., Александрийский В.В., Бурмистров В.А. // *Журн. орган. химии*. 2013. Т. 49. № 2. С. 219-222.
Syrbu E.S., Potemkina O.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2013. V. 49. N 2. P. 208-211. DOI: 10.1134/S1070428013020061.
21. Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Novikov I.V., Koifman O.I. // *Int. J. Recent Sci. Res.* 2016. V. 7. N 5. P. 11448-11458.
22. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 223. P. 1270-1276. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.09.064.
23. de Jeu W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. New York: Gordon and Breach. 1980. 140 p.
24. Gerts E.D., Komolkin A.V., Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Dvinskikh S.V. // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. N 7. p. 074503. DOI: 10.1063/1.4892877.
25. Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Novikov I.V., Koifman O.I. // *Liq. Crystals*. 2019. V. 46. N 2. P. 193-202. DOI: 10.1080/02678292.2018.1483036.
26. Александрийский В.В., Кувшинова С.А., Новиков И.В., Бурмистров В.А. // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 88-91.
Aleksandriiskii V.V., Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 2. P. 88-91 (in Russian).
27. Кувшинова С.А., Новиков И.В., Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Коифман О.И. // *Журн. общей химии*. 2015. Т. 85. № 4. С. 582-587.
Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Alexandriysky V.V., Koifman O.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. N 4. P. 827-832. DOI: 10.1134/S107036321504009X.
28. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Коифман О.И. Водородная связь в термотропных жидких кристаллах. М.: Крассанд. 2019. 352 с.
Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. Hydrogen bonding in thermotropic liquid crystals. M.: Krasand. 2019. 352 p. (in Russian)
29. Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Kudayarova T.V., Danilova E.A., Burmistrov V.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 9. P. 1946-1951. DOI: 10.1134/S1070363219090342.
30. Maiorova-Valkova L.A., Koifman O.I., Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Mamontov A.O. // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2015. V. 51. N 1. P. 85-92. DOI: 10.1134/S2070205115010074.
31. Pisani M., Maiorova L.A., Francescangeli O., Fokin Dm.S., Burmistrov V.A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2017. V. 649. N 1. P. 2-10. DOI: 10.1080/15421406.2017.1303917.
32. Новиков И.В., Кувшинов Г.В., Потемкина О.В., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2013. Вып. 2(44). С. 13-19.

- Novikov I.V., Kuvshinov G.V., Potemkina O.V., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2013. N 2(44). P. 13-19 (in Russian).
33. Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Коифман О.И. // *Журн. физ. химии*. 1991. Т. 65. № 3. С. 694-698. Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. // *Zhurn. Fiz. Khim.* 1991. V. 65. N 3. P. 694-698 (in Russian).
 34. Александрийский В.В., Бобрицкая Е.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2013. Вып. 3(45). С. 89-95. Aleksandriiskii V.V., Bobritskaya E.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2013. N 3(45). P. 89-95 (in Russian).
 35. Александрийский В.В., Бобрицкая Е.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2013. Вып. 1(43). С. 80-87. Aleksandriiskii V.V., Bobritskaya E.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z** P1.1'-P1.3', P2.1'-P2.3' are porphyrin polymers obtained under MWR conditions P1.1-P1.1, P2.1-P2.3 - porphyrin polymers obtained under thermal heating conditions 2013. N 1(43). P. 80-87 (in Russian).
 36. Александрийский В.В., Бобрицкая Е.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2013. Вып. 4(46). С. 5-13. Aleksandriiskii V.V., Bobritskaya E.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z*. 2013. N 4(46). P. 5-13 (in Russian).
 37. Новиков И.В., Александрийский В.В., Майзлиш В.Е., Абрамов И.Г., Бурмистров В.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 42-46. Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Maizlish V.E., Abramov I.G., Burmistrov V.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 10. P. 42-46 (in Russian).
 38. Новиков И.В., Тихомирова Т.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Шапошников Г.П., Коифман О.И. // *Росс. хим. журн.* 2016. Т. LX. № 2. С. 11-16. Novikov I.V., Tikhomirova T.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Shaposhnikov G.P., Koifman O.I. // *Ross. Khim. Zhurn.* 2016. V. LX. N 2. P. 11-16 (in Russian).
 39. Бурмистров В.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. 20(4). С. 6-26. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2020. 20(4). P. 6-26 (in Russian). DOI: 10.18083/LCAppI.2020.4.6.
 40. Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Коифман О.И. // *Журн. орг. химии*. 2015. Т. 51. № 2. С. 207-209. Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. N 2. P. 195-197. DOI: 10.1134/S1070428015020098.
 41. Александрийский В.В., Новиков И.В., Монахов Л.О., Бурмистров В.А. // *Росс. хим. журн.* 2019. Т. 63. № 2. С. 32-36. Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Monakhov L.O., Burmistrov V.A. // *Ross. Khim. Zhurn.* 2019. V. 63. N 2. P. 32-36 (in Russian).
 42. Бурмистров В.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2017. Т. 17. Вып. 3. С. 41-49. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z*. 2017. V. 17. N 3. P. 41-49 (in Russian). DOI: 10.18083/LCAppI.2017.3.41.
 43. Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И. // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. 20 (4). С. 45-53. Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z* 2020. 20 (4). P. 45-53 (in Russian). DOI: 10.18083/LCAppI.2020.4.45.
 44. Новиков И.В., Александрийский В.В., Монахов Л.О., Бурмистров В.А. // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2018. Т. 18. Вып. 2. С. 86-94. Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Monakhov L.O., Burmistrov V.A. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispol'z*. 2018. V. 18. N 2. P. 86-94 (in Russian). DOI: 10.18083/LCAppI.2018.2.86.
 45. Александрийский В.В., Новиков И.В., Монахов Л.О., Бурмистров В.А., Коифман О.И. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 274. P. 550-555. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110961.
 46. Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Новиков И.В., Конкова Д.В., Коифман О.И. // *J. Molec. Liq.* 2021. 324. P. 115101. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115101.
 47. Бурмистров В.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Исlyaikin М.К., Коифман О.И. // *J. Molec. Liq.* 2017. V. 244. P. 398-404. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.08.124.
 48. Александрийский В.В., Новиков И.В., Монахов Л.О., Pakhomov S.I., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *J. Molec. Liq.* 2022. V. 346. P. 118266. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118266.
 49. Батракова А.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.В., Коифман О.И. // *Росс. хим. журн.* 2022. Т. 66. № 4. С. 33-41. Batrakova A.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Ross. Khim. Zhurn.* 2022. V. 66. N 4. P. 33-41 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2022664.5.
 50. Burmistrov V., Batrakova A., Aleksandriiskii V., Novikov I., Belov K., Khodov I., Koifman O. // *Molecules*. 2023. 28(5). P. 2388. DOI: 10.3390/molecules28052388.
 51. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsvadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., Ch. von Borczyskowski, Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrbu S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. N 4. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
 52. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Kuznetsova A.S., Koifman O.I. // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 287. P. 110961. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110961.
 53. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Semeikin A.S., Koifman O.I. // *Liq. Crystals*. 2021. V. 48. N 6. P. 794-805. DOI: 10.1080/02678292.2020.1817583.
 54. Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Belykh D.V., Startseva O.M., Koifman O.I. // *J. Molec. Liq.* 2022. V. 347. P. 118330. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.

55. **Burmistrov V., Aleksandriiskii V., Novikov I., Batrakova A., Belykh D., Startseva O., Koifman O.I.** // *Inorganics*. 2023. V. 11. P. 24. DOI: 10.3390/inorganics11010024.
56. **Бурмистров В.А., Кувшинова С.А., Коифман О.И.** // *Усп. химии*. 2016. Т. 85. № 2. С. 156-171.
Burmistrov V.A., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. // *Usp.Khim.* 2016. 85 (2). P. 156-171 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4477.
57. **Литов К.М., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Потемкина О.В., Коифман О.И.** // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2013. Вып. 3(45). С. 14-22.
Litov K.M., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Potemkina O.V., Koifman O.I. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispolz.* 2013. N 3(45). P. 14-22 (in Russian).
58. **Гречина А.О., Потемкина О.В., Кувшинова С.А., Васильев Д.М., Бурмистров В.А., Коифман О.И.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 24-29.
Grechina A.O., Potemkina O.V., Kuvshinova S.A., Vasiliev D.M., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 4. P. 24-29 (in Russian).
59. **Кувшинова С.А., Сырбу Е.С., Новиков И.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И.** // *Журн. прикл. Химии*. 2015. Т. 88. № 2. С. 325-331.
Kuvshinova S.A., Syrbu E.S., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 2. P. 325-330. DOI: 10.1134/S1070427215020226.
60. **Кувшинова С.А., Потемкина О.В., Новиков И.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И.** // *Пласт. массы*. 2013. № 7. С. 9-11.
Kuvshinova S.A., Potemkina O.V., Novikov I.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Plast. Massy*. 2013. N 7. P. 9-11 (in Russian).
61. **Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Коифман О.И., Новиков И.В.** // *Росс. нанотехнологии*. 2015. Т. 10 № 1-2. С. 1-12.
Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I., Novikov I.V. // *Ross.Nanotekh.* 2015. V. 10. N 1-2. P. 1-12 (in Russian). DOI: 10.1134/S1995078015010103.
62. **Тугарёва Д.А., Онучак Л.А., Капралова Т.С., Кураева Ю.Г., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.** // *Жидк. крист. и их практ. использ.* 2015. Т. 15. № 1. С. 81-90.
Tugaryova D.A., Onuchak L.A., Kapralova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A. // *Zhidk. Krist. Prakt. Ispolz.* 2015. V. 15. N 1. P. 81-90 (in Russian).
63. **Onuchak L.A., Ukolova D.A., Burmatnova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Stepanova R.F.** // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. N 1. P. 129-135. DOI: 10.1134/S0036024415010185.
64. **Копытин К.А., Вуков Е.С., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А.** // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. N 4. P. 688-692. DOI: 10.1134/S0036024415040147.
65. **Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V., Aleksandriiskiy V.V., Koifman O.I.** // *J. Chromatogr. Sep. Tech.* 2016. V. 7. N 1. P. 1-8. DOI: 10.4172/2157-7064.1000314.
66. **Кувшинова С.А., Литов К.М., Кувшинов Г.В., Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Коифман О.И.** // *Журн. общей химии*. 2016. Т. 86. № 7. С. 1156-1163.
Kuvshinova S.A., Litov K.M., Kuvshinov G.V., Novikov I.V., Aleksandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 7. P. 1633-1640. DOI: 10.1134/S1070363216070173.
67. **Kuvshinova S.A., Novikov I.V., Kuvshinov G.V., Litov K.M., Burmistrov V.A., Islyaikin M.K., Koifman O.I.** // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 8. N 3. P. 574-579. DOI: 10.1134/S1070363219030381.
68. **Burmistrov V.A., Semeikin A.S., Kuvshinov G.V., Aleksandriiskii V.V., Lubimova T.V., Kuvshinova S.A., Koifman O.I.** // *J. Porph. Phthal.* 2017. V. 21. P. 103-109. DOI: 10.1142/S1088424617500110.
69. **Onuchak L.A., Tugareva D.A., Kapralova T.S., Kuraeva Yu.G., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A.** // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2015. V. 51. N 6. P. 944-950. DOI: 10.1134/S2070205115060155.
70. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** // *Russ. J. Org. Chem.* 2022. V. 58. N 4. P. 443-479. DOI: 10.1134/S1070428022040017.
71. **Коифман О.И., Агеева Т.А.** Порфиринполимеры: синтез, свойства, применение. М.: Ленанд. 2018. 300 с.
Koifman O.I., Ageeva T.A. Porphyrinpolymers: synthesis, properties, applications. M.: Lenand. 2018. 300 p. (in Russian).
72. **Koifman O.I., Ageeva T.A., Kuzmina N.S., Otvagin V.F., Nyuchev A.V., Fedorov A.Yu., Belykh D.V., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S., Syrbu S.A., Koifman M.O., Gubarev Y.A., Bunin D.A., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Tsvadze A.Yu., Dudkin S.V., Lyubimtsev A.V., Matorova L.A., Kishalova M.V., Petrova M.V., Sheinin V.B., Tyurin V.S., Zamilatskov I.A., Zenkevich E.I., Morshnev P.K., Berezin D.B., Drondel E.A., Kustov A.V., Pogorilyy V.A., Noev A.N., Eshtukova-Shcheglova E.A., Plotnikova E.A., Plyutinskaya A.D., Morozova N.B., Pankratov A.A., Grin M.A., Abramova O.B., Kozlovitseva E.A., Drozhzhina V.V., Filonenko E.V., Kaprin A.D., Ryabova A.V., Pominova D.V., Romanishkin I.D., Makarov V.I., Loschenov V.B., Zhdanova K.A., Ivantsova A.V., Bortnevskaya Yu.S., Bragina N.A., Solovieva A.B., Kuryanova A.S., Timashev P.S.** // *Macroheterocycles*. 2022. V. 15. N 4. P. 207-305. DOI: 10.6060/mhc224870k.
73. **Тесакова М.В., Викола Л.К., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 58-67.
Tesakova M.V., Vikol L.K., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 58-67 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6554.
74. **Филимонова Ю.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 35-42.
Filimonova Yu.A., Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 35-42 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6796.
75. **Kaith B.S., Singh A., Sharma A.K., Sud D.** // *J. Polym. Environ.* 2021. V. 29. N 12. P. 3827-3841. DOI: 10.1007/s10924-021-02184-5.
76. **Qamruzzaman M., Ahmed F., Mondal M.I.H.** // *J. Polym. Environ.* 2022. V. 30. N 1. P. 19-50. DOI: 10.1007/s10924-021-02180-9.
77. **Zhang H., Wu X., Qin Zh., Sun X., Zhang H., Yu Q., Yao M., He Sh., Dong X., Yao F., Li J.** // *Cellulose*. 2020. 27. N 17. P. 9975-9989. DOI: 10.1007/s10570-020-03463-5.
78. **Croisfelt F.M., Tundisi L.L., Ataide J.A., Silveira E., Tambourgi E.B., Jozala A.F., Souto E.M.B., Mazzola P.G.** // *J. Mater. Sci.* 2019. 54. N 16. P. 10963-10983. DOI: 10.1007/s10853-019-03557-x.
79. **Кусаинова Г.К., Жуңсбекова Н.М., Исакаева Т.К., Чиннибаева Н.С., Худайбергенев Н.С.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 83-90.

- Kussainova G.K., Zhunusbekova N.M., Iskakova T.K., Chinibaeva N.S., Khudaibergenov N.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 83-90 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6488.
80. Mitura S., Sionkowska A., Jaiswal A. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2020. V. 31. N 6. P. 50. DOI: 10.1007/s10856-020-06390-w.
81. Lovell J.F., Roxin A., Ng K.K., Qi Q., McMullen J.D., DaCosta R.S., Zheng G. // *Biomacromolecules*. 2011. N 12. P. 3115-3118. DOI: 10.1021/bm200784s.
82. Brady C., Bell S.E.J., Parsons C., Gorman S.P., Jones D.S., McCoy C.P. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. N 3. P. 527-534. DOI: 10.1021/jp066217i.
83. Jin H., Dai X.-H., Wu Ch., Pan J.-M., Wang X.-H., Yan Y.-Sh., Liu D.-M., Sun L. // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 66. P. 149-159. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.047.
84. Belali S., Karimi R., Hadizadeh M. // *Polymer*. 2017. V. 109. P. 93-105. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.12.041.
85. Печникова Н.Л., Шилов И.В., Любимцев А.В., Агеева Т.А. // *Рос. хим. ж.* 2020. Т. 64. № 1. С. 32-39. DOI: 10.6060/rcj.2020641.4.
Pechnikova N.L., Shilov I.V., Lyubimtsev A.V., Ageeva T.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. N 9. P. 1826-1833 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363221090309.
86. Pechnikova N.L., Smirnov A.S., Shilov I.V., Lyubimtsev A.V., Mileeva M.N., Ageeva T.A. // *Macroheterocycles*. 2021. V. 14. N 4. P. 328-333. DOI: 10.6060/mhc214076p.
87. Bonnet R., Charlesworth P., Djelal B.D., Foley S., McGarvey D.J., Truscott T.G. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1999. N 2. P. 325-328. DOI: 10.1039/A805328F.
88. Wu N., Yu H., Sun M., Li Z., Zhao F., Ao Y., Chen H. // *ACS Appl. Bio Mater.* 2020. V. 3. N 1. P. 721-734. DOI: 10.1021/acsabm.9b01062.
89. Borova S., Tokarev V., Stahlhut P., Luxenhofer R. // *Colloid Polym. Sci.* 2020. V. 298. N 12. P. 1699-1713. DOI: 10.1007/s00396-020-04738-w.
90. Wong R.S.H., Ashton M., Dodou K. // *Pharmaceutics*. 2015. V. 7. N 3. P. 305-319. DOI: 10.3390/pharmaceutics7030305.
91. Borisov I.M., Rashidova S.T., Luksha R.S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. N 3. P. 554-558. DOI: 10.1134/S1070363221030257.
92. Parameswaran G., Mathew B. // *Adv. Environ. Chem.* 2014. V. 2014. P. 394841. DOI: 10.1155/2014/394841.
93. Hamri S., Lerari D., Sehailia M., Dali-Youcef B., Bouchaour T., Bachari K. // *Int. J. Plast. Technol.* 2018. V. 22. N 2. P. 247-261. DOI: 10.1007/s12588-018-9224-9.
94. Torres-Mapa M.L., Singh M., Simon O., Mapa J.L., Machida M., Günther A., Roth B., Heinemann D., Terakawa M., Heisterkamp A. // *Sensors*. 2019. V. 19. N 19. P. 4333. DOI: 10.3390/s19194333.
95. Mosuela R., Mustafa S., Gould S., Hassanin H. Alany R.G., ElShaer A. // *Colloids Surf. B*. 2018. V. 163. P. 91-99. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2017.12.024.
96. Beruto D.T., Botter R. // *Biomaterials*. 2004. V. 25. N 14. P. 2877-2883. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2003.09.049.
97. Yue Y., Wang X., Wu Q., Han J., Jiang J. // *Polymers*. 2019. V. 11. N 8. P. 1239. DOI: 10.3390/polym11081239.
98. Маслова Н.В., Кочетова Ж.Ю., Суханов П.Т., Змеев А.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 27-34.
Maslova N.V., Kochetova Z.Y., Sukhanov P.T., Zmееv A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 27-34 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6498.

Поступила в редакцию 10.03.2023

Принята к опубликованию 20.03.2023

Received 10.03.2023

Accepted 20.03.2023