

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ДИСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТА КОБАЛЬТА НА ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИД

Г.В. Осипова, Н.Л. Печникова, Т.А. Агеева

Галина Вячеславовна Осипова, Надежда Леонидовна Печникова*, Татьяна Арсеньевна Агеева
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: g.osipova@mail.ru, peclin@mail.ru *, tageeva@isuct.ru

В работе описаны особенности синтеза водорастворимых полимерных систем, содержащих звенья дисульфофталоцианината кобальта. Для иммобилизации металлокомплекса макрогетероцикла на водорастворимый полимер-носитель был синтезирован полиметилолакриламид с различным соотношением исходных компонентов. Обнаружено, что для получения водорастворимого полиметилолакриламида необходимо, чтобы начальная концентрация полиакриламида в воде была не более 2 мас.%. Превышение данного значения приводило к образованию нерастворимых трехмерных структур. Иммобилизация металлокомплекса фталоцианина на модифицированный полиакриламид была проведена двумя способами: взаимодействием дисульфофталоцианината кобальта с метилолированным полиакриламидом; функционализацией полиакриламида и последующей иммобилизацией металлокомплекса фталоцианина на полимер в одну стадию. На образование сшитых структур в синтезированных образцах оказывают также влияние условия введения дисульфофталоцианината кобальта. Было установлено, что введение металлокомплекса макрогетероцикла в виде порошка способствует образованию нерастворимых в водных средах соединений, поэтому дисульфофталоцианинат кобальта вводили в систему в виде 1% водного раствора. Иммобилизация металлокомплекса фталоцианина на полимер-носитель была реализована за счет образования водородных связей между метилольными группами полиметилолакриламида и сульфогруппами макрогетероцикла, а также обусловлена координационным взаимодействием между функциональными группами полимера и ионом металла металлофталоцианина. Количество связанного дисульфофталоцианината кобальта в образцах определяли по электронным спектрам поглощения растворов иммобилизованного металлокомплекса фталоцианина на полимер-носитель. Было установлено, что массовое содержание иммобилизованного дисульфофталоцианината кобальта на полимер в образцах, полученных одностадийным способом, больше, чем в образцах, полученных в две стадии, при одинаковом соотношении исходных реагентов.

Ключевые слова: координационная иммобилизация, водорастворимые порфиринопolyмеры, дисульфофталоцианинат кобальта, полиметилолакриламид

IMMOBILIZATION OF COBALT DISULFOPHTHALOCYANINATE ONTO POLYMETHYLOLACRYLAMIDE

G.V. Osipova, N.L. Pechnikova, T.A. Ageeva

Galina V. Osipova, Nadezhda L. Pechnikova *, Tatiana A. Ageeva

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: g.osipova@mail.ru, peclin@mail.ru *, tageeva@isuct.ru

Different character of usage the porphyrins and their analogs immobilized on carrier polymers stimulates an increased interest in the synthesis and research of physico-chemical properties of porphyrin-polymer immobilizates. In this paper the peculiarities of a synthesis of water-soluble polymer systems containing cobalt disulfophthalocyaninate with the components of a different ratio are described. The methylation reaction of polyacrylamide to immobilize cobalt disulfophthalocyaninate onto water-soluble carrier polymer has been carried out. It is known that heating polymethylolacrylamide or its solutions leads to the formation of three-dimensional structures with ether and methylene bridges. Therefore, initially the conditions for the preparation of polymethylolacrylamide with preservation of its water solubility were selected. It was found to obtain a water-soluble polymethylolacrylamide, it is necessary that the initial concentration of polyacrylamide in water did not exceed 2% by weight. The immobilization of phthalocyanine metal complex onto the modified polyacrylamide was carried out in two ways. The first is the interaction of the phthalocyanine metal complex with methylated polyacrylamide. The second is functionalization of polyacrylamide and the immobilization of phthalocyaninate metal complex onto the polymer in one-step. The introduction conditions of the cobalt disulfophthalocyaninate introduced influenced the formation of cross-linked structures in the synthesized samples. The introduction of macroheterocycle as a powder was found to promote the formation of insoluble compounds in aqueous media. Therefore, phthalocyanine metal complex was introduced into the system as 1% aqueous solution. The immobilization of the phthalocyanine metal complex onto a carrier polymer has been realized through the formation of hydrogen bonds between the methylol groups of polymethylolacrylamide and sulfo groups of the phthalocyanine metal complex and it was due to coordination interaction between the functional groups of the polymer and metallophthalocyanine as well. The amount of bound cobalt disulfophthalocyanine in the samples was determined by the electronic absorption spectra of the solutions of immobilized phthalocyanine metal complex onto the polymer. The mass content of immobilized cobalt disulfophthalocyaninate onto the polymer in the samples obtained by one-step is greater than in case of the samples obtained in two steps, the ratio of the initial reagents being the same.

Keywords: coordination immobilization, water-soluble porphyrin polymers, cobalt disulfophthalocyaninate, polymethylolacrylamide

Для цитирования:

Осипова Г.В., Печникова Н.Л., Агеева Т.А. Иммунизация дисульфопфталоцианината кобальта на полиметилолакриламид. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 8. С. 73–80

For citation:

Osipova G.V., Pechnikova N.L., Ageeva T.A. Immobilization of cobalt disulfophthalocyaninate onto polymethylolacrylamide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 8. P. 73–80

ВВЕДЕНИЕ

Иммунизация металлокомплексов тетрапиррольных макрогетероциклических соединений относится к числу молодых разделов химии. Многогранный характер использования иммобилизованных на полимерах-носителях тетрапиррольных макрогетероциклических соединений и

их металлокомплексов стимулирует повышенный интерес к синтезу и исследованию физико-химических свойств порфиринов-полимерных иммобилизатов [1]. Новый импульс исследованиям в этом направлении придало обнаружение уникальных систем, формируемых при иммобилизации порфиринов и их аналогов на полимерных системах [2-11]. Эти системы широко применяются в ката-

литических процессах, поскольку они сочетают в себе полезные свойства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. В то же время высокая каталитическая активность, проявляемая металлофталоцианин-содержащими полимерами в различных процессах, положила начало работам по созданию эффективных катализаторов нового поколения [12-17]. Серия работ, посвященная исследованию каталитической активности в различных реакциях незакрепленных металлофталоцианинов и полимер-связанных комплексов, показывает, что металлофталоцианины, внедренные в полимерную матрицу, проявляют значительно более высокую активность, чем соответствующие незакрепленные металлокомплексы фталоцианинов [1, 18-20].

В данной работе описаны особенности получения водорастворимых полимерных систем, содержащих дисульфотфалоцианинат кобальта с различным соотношением компонентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Электронные спектры поглощения (ЭСП) полученных соединений регистрировали на спектрофотометре Shimadzu (Япония) серии UV-2550. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Avatar 360 в таблетках с KBr.

Ацетон и ДМФА очищали по известным методикам [21].

В качестве полимера-носителя, который в дальнейшем подвергался химической модификации, использовали полиакриламид (ПАА) с молекулярной массой M_w 200000, а иммобилизанта – дисульфотфалоцианинат кобальта ($\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$) (ТУ 6-09-5508-80).

Для проведения реакции метилолирования ПАА использовали формалин. Объемное содержание формальдегида в формалине, определенное методом оксимирования, составило 36%.

Методика получения полиметилолакриламида (ПМАА) [22]. Навеску ПАА растворяли в воде, к полученному раствору при перемешивании приливали формалин и по каплям добавляли раствор гидроксида натрия (25 %) до pH 8-10. Реакцию проводили в течение 2 ч при температуре 20 °С. Условия проведения реакции приведены в табл. 1. По окончании реакции полученный полимер осаждали ацетоном, образцы высушивали в вакуум-шкафу при температуре 40-45 °С до постоянной массы.

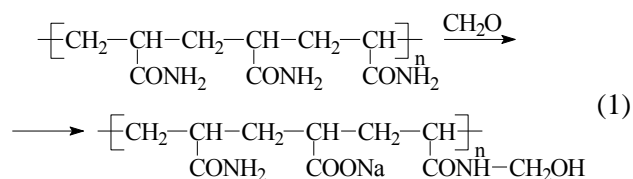
Закрепление дисульфотфалоцианината кобальта на ПМАА. К 2% водному раствору ПМАА добавляли $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в виде 1% водного раствора. Реакцию проводили в течение 2 ч при pH 8-10 и температуре 20 °С. По окончании реакции полученный полимер высаждали ацетоном, образцы высушивали в вакуум-шкафу при температуре 40-45 °С до постоянной массы.

Закрепление дисульфотфалоцианината кобальта на ПМАА в одну стадию. Навеску ПАА растворяли в воде, к полученному раствору при перемешивании приливали формалин и по каплям добавляли раствор гидроксида натрия (25%) до pH 8-10. Через определенное время добавляли $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$. Реакцию проводили в течение 2 ч при температуре 20 °С. По окончании реакции полученный полимер осаждали ацетоном, образцы высушивали в вакуум-шкафу при температуре 40-45 °С до постоянной массы. Условия проведения реакции приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным требованием к получаемым фталоцианин-полимерным иммобилизатам было сохранение их водорастворимости, так как хорошая растворимость в водных и водно-щелочных средах определяет использование сульфопроизводных металлофталоцианинов в качестве эффективных гомогенных катализаторов различных окислительно-восстановительных реакций, моделей биологических процессов и т.д.

С целью координационного закрепления дисульфотфалоцианината кобальта на водорастворимый полимер-носитель была проведена реакция метилолирования ПАА, в результате которой часть амидных групп ПАА превращаются в метилоламидные группы (схема 1).



Данная реакция осложняется протеканием щелочного гидролиза ПАА, поэтому в составе макромолекулы наряду с метилоламидными группами могут содержаться карбоксилатные группы, а также непрореагировавшие амидные группы. При нагревании ПМАА или его растворов образуются трехмерные структуры с эфирными ($-\text{CONHCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{NHCO}-$) и метиленовыми ($-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{NHCO}-$) мостиками [23], поэтому первоначально нами были подобраны условия по-

лучения ПМАА, исключаяющие эти процессы и тем самым сохраняющие растворимость полимера в воде. Данные, полученные в ходе экспериментов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость растворимости ПМАА от условий проведения эксперимента

Table 1. PMAA solubility dependence on experimental conditions

| № п/п | Условия проведения эксперимента | | Растворимость в воде |
|-------|---|---|----------------------|
| | ω (ПАА) в водном растворе, масс. % | Мольное соотношение ПАА:CH ₂ O | |
| 1 | 1 | 1:0,24 | + |
| 2 | 1 | 1:0,59 | + |
| 3 | 1 | 1:1,40 | + |
| 4 | 2 | 1:0,09 | + |
| 5 | 2 | 1:0,14 | + |
| 6 | 2 | 1:0,24 | – |
| 7 | 2 | 1:0,59 | – |
| 8 | 2 | 1:1,40 | – |
| 9 | 3 | 1:0,09 | – |
| 10 | 3 | 1:0,24 | – |
| 11 | 3 | 1:0,59 | – |

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что для получения водорастворимого ПМАА необходимо, чтобы начальная концентрация ПАА в воде не превышала 2 масс. %. Применение 1% растворов позволяет получать водорастворимый ПМАА даже при избытке формальдегида, но при этом расходуется большое количество осадителя, поэтому целесообразно использовать 2 % растворы полимера, а соотношение ПАА:CH₂O должно находиться в пределах 1:0,14 или меньше.

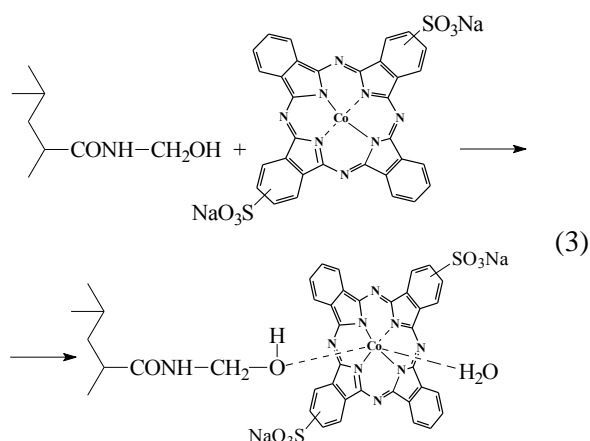
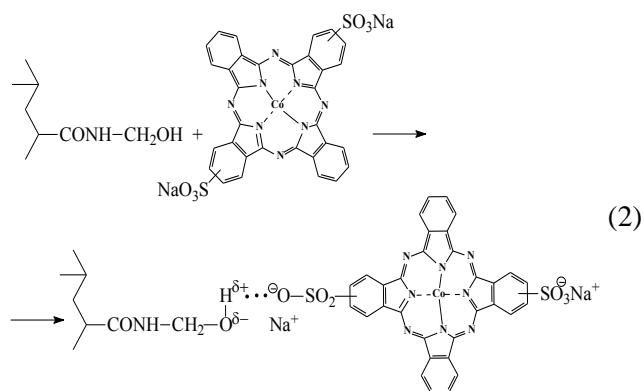
Потеря растворимости образцов при увеличении соотношения ПАА:CH₂O, очевидно, связана с увеличением количества образующихся метилольных групп, способных реагировать между собой с образованием мостиковых связей. А уменьшение реакционного объема также способствует сшиванию за счет сближения этих групп.

Процесс структурирования подтверждается данными ИК спектров. У образцов, потерявших водорастворимость, преобладают –CONH– группы, имеющие в области 3500-3000 см⁻¹ одну полосу поглощения ν_{NH} [24, 25] в отличие от водорастворимых образцов, в которых больше первичных амидных групп –CONH₂, имеющих две полосы в той же области ИК спектра.

Наличие метилольных групп в полученных образцах было доказано данными ИК-спектроскопии. Появление сильной полосы в диапазоне

1570-1515 см⁻¹ свидетельствует о наличии вторичных амидных групп (полоса амид II – составные части деформационных колебаний N–H и колебаний C–N) [24], которые возникают в результате взаимодействия амидных групп ПАА с формальдегидом.

Координационную иммобилизацию CoPc(SO₃H)₂ на ПМАА проводили двумя способами, описанными в экспериментальной части. Первый из них заключается во взаимодействии металлокомплекса фталоцианина уже с метилолированным ПАА. Иммобилизация CoPc(SO₃H)₂ на полимер реализуется на электронейтральных гидрофильных центрах, способных участвовать в специфической сольватации (водородные связи между метилольными ПМАА и сульфогруппами CoPc(SO₃H)₂ (схема 2), а также за счет координационного взаимодействия между функциональными группами полимера и центральным ионом металла металлофталоцианина (схема 3).



В результате проведенных экспериментов были получены равномерно окрашенные полимерные образцы, которые затем переосаждались в ацетон и отмывались ДМФА от несвязанного CoPc(SO₃H)₂. Наличие и количество связанного CoPc(SO₃H)₂ в образцах до и после промывки

ДМФА было определено на основании ЭСП иммобилизованного металлокомплекса фталоцианина. Спектральный метод определения содержания иммобилизата является наиболее удобным, но позволяет оценить содержание иммобилизованного вещества с большой долей допущения.

Зависимость массового содержания $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в синтезированных образцах от исходного соотношения CH_2O :ПАА до и после промывки ДМФА (при соотношении ПАА: $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2 = 1:0,0049$) представлена на рис.1, из которого следует, что массовое содержание $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в ПМАА увеличивается с ростом доли формальдегида, вводимого при получении метилольных производных ПАА.

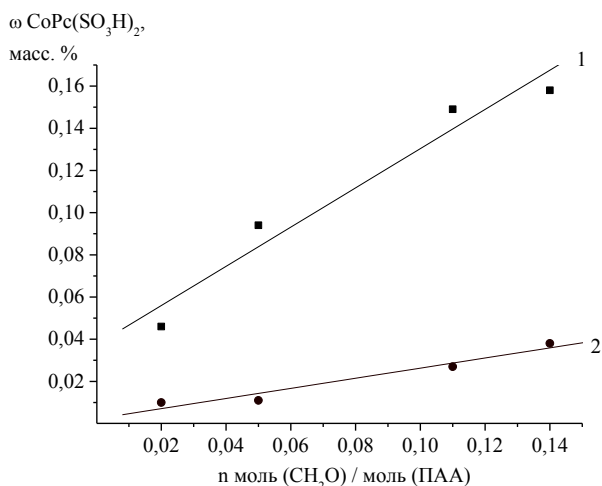


Рис. 1. Зависимость массового содержания $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в ПМАА от соотношения CH_2O :ПАА; 1 – до промывки образца, 2 – после промывки образца

Fig. 1. The dependence of $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ mass content in PMAA on CH_2O :PAA ratio; 1 – before sample washing, 2 – after sample washing

С целью уменьшения количества стадий, приводящих к функционализации ПАА и закреплению на нем иммобилизуемого металлокомплекса фталоцианина, реакции метилолирования ПАА и закрепления $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ на полимере были объединены в одну стадию. Было установлено, что на образование сшитых структур в получаемых образцах, кроме рассмотренных выше факторов (табл.1), также оказали влияние условия введения дисульфотфалоцианината кобальта в реакционную смесь. В связи с этим, $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ вводили в реакционную смесь в виде 1%-ного водного раствора. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий введения $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в реакционную массу на растворимость получаемых иммобилизатов

Table 2. Influence of the introduction conditions of $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ in the reaction mass on solubility of the immobilizates obtained

| № п/п | Условия введения $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ | Мольное соотношение ПАА: $\text{CH}_2\text{O}:\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ | Растворимость в воде |
|-------|---|--|----------------------|
| 1 | р | 1:0,14:0,0049 | + |
| 2 | с | 1:0,14:0,0049 | — |
| 3 | р | 1:0,09:0,0049 | + |
| 4 | с | 1:0,09:0,0049 | — |
| 5 | р | 1:0,09:0,0024 | + |
| 6 | с | 1:0,09:0,0024 | — |
| 7 | р | 1:0,02:0,0049 | + |
| 8 | с | 1:0,02:0,0049 | — |

р – в виде 1% водного раствора in a form of water solution
с – в виде порошка in a form of powder

Водорастворимые образцы переосаждались из воды в ацетон и отмывались ДМФА от несвязанного $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$. Количество связанного $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в образцах до и после промывки было определено на основании данных ЭСП растворов полученных образцов. На рис. 2 и 3 приведены зависимости массового содержания $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в образцах до и после промывки ДМФА от количества вводимого дисульфотфалоцианината кобальта в реакционную смесь при исходном соотношении ПАА: $\text{CH}_2\text{O} = 1:0,02$ (рис. 2) и ПАА: $\text{CH}_2\text{O} = 1:0,05$ (рис. 3).

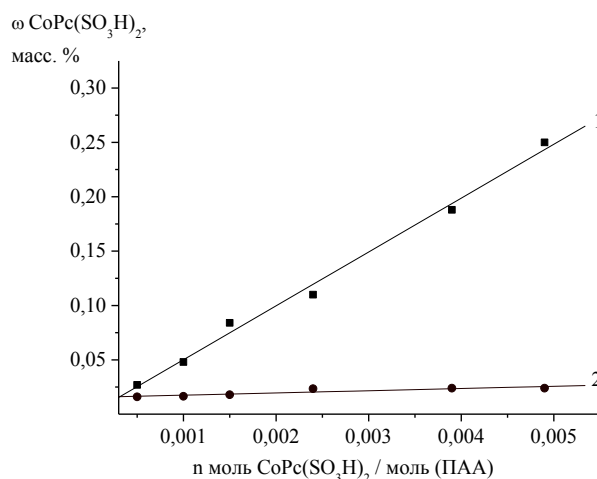


Рис. 2. Зависимость массового содержания $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в полимере от соотношения $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$:ПАА=1:0,02; 1 – до промывки образца, 2 – после промывки образца

Fig. 2. The dependence of $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ mass content in polymer on the ratio of $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$:PAA=1:0,02; 1 – before sample washing, 2 – after sample washing

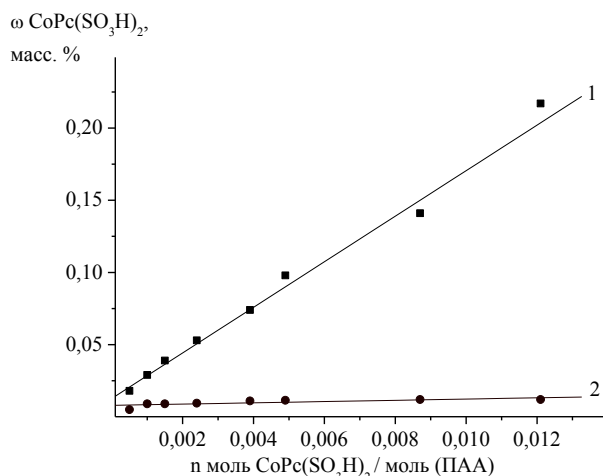


Рис. 3. Зависимость массового содержания $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в полимере от соотношения $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2:\text{ПАА}=1:0,05$; 1 – до промывки образца, 2 – после промывки образца
 Fig. 3. The dependence of $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ mass content in polymer on $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2:\text{PAA}=1:0,05$ ratio; 1 – before sample washing, 2 – after sample washing

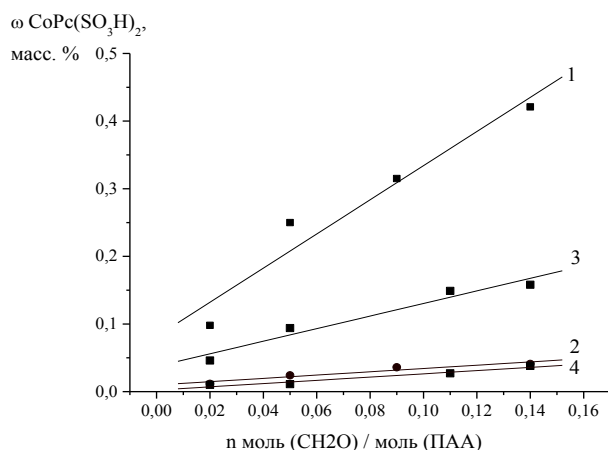


Рис.4. Зависимость массового содержания $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в полимере от соотношения $\text{CH}_2\text{O}:\text{ПАА}$ для соединений, полученных в одну стадию: 1 – до промывки образца, 2 – после промывки образца; для соединений, полученных в две стадии: 3 – до промывки образца, 4 – после промывки образца
 Fig.4. The dependence of $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ mass content in polymer on $\text{CH}_2\text{O}:\text{PAA}$ ratio for compounds synthesized in one-step: 1 – before sample washing, 2 – after sample washing; for compounds synthesized two-step stages: 3 – before sample washing, 4 – after sample washing

По данным зависимостям можно сделать вывод, что на полимере закрепляются молекулы

ЛИТЕРАТУРА

1. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** Порфиринопolyмеры. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2006. 194 с.
2. Handbook of Porphyrin Science. Applications. V.12, ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2011. 429 p.
3. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.** Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД. 2012. 480 с.

дисульфофталоцианината кобальта, часть которых удаляется при промывке растворителем (их количество возрастает с количеством вводимого $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$), а часть остается на полимере после переосаждения и промывки растворителем (их содержание в полимере-носителе практически не зависит от количества вводимого $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в реакционную смесь, а зависит, главным образом, от количества образовавшихся метильных групп).

Из зависимостей, представленных на рис. 4, очевидно, что массовое содержание $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в образцах при исходном соотношении $\text{ПАА}:\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2 = 1:0,0049$, полученных в одну стадию, выше, чем у образцов, полученных в две стадии, при одинаковом соотношении исходных реагентов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами была проведена иммобилизация дисульфофталоцианината кобальта на ПМАА, показаны возможность и преимущества проведения процесса модификации полиакриламида и закрепления на нем металлокомплекса фталоцианина в одну стадию, определены оптимальные условия получения водорастворимых иммобилизаторов. Выявлена зависимость содержания $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в получаемых фталоцианин-полимерных иммобилизаторах от способа проведения иммобилизации: массовое содержание иммобилизованного $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$ в образцах, полученных в одну стадию, выше, чем в образцах, полученных в две стадии, при одинаковом соотношении исходных реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение 14-23-00204П, (модификация полимеров-носителей и разработка методологии иммобилизации на них дисульфофталоцианината кобальта) и в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.6938.2017/7.8 (исследование фталоцианин-полимерных систем с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»).

REFERENCES

1. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** Porphyrinopolymers. M.: FIZMATLIT. 2006. 194 p. (in Russian).
2. Handbook of Porphyrin Science. Applications. V.12, ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei, Chennai: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2011. 429 p.
3. **Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Mayizlish V.E.** Modified phthalocyanines and their structural analogues. M.: KRASAND. 2012. 480 p. (in Russian).

4. **Dang N.C., Reinot T., Small G.J., Hayes J.M.** Probing confined water with nonphotochemical hole burning spectroscopy: aluminum phthalocyanine tetrasulfonate in poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. N 49. P. 10514-10520. DOI: 10.1021/jp0344895.
5. **Drozdek S., Szeremeta J., Lamch L., Nyk M., Samoc M., Wilk K.A.** Two-photon induced fluorescence energy transfer in polymeric nanocapsules containing CdSeS/ZnS core/shell quantum dots and zinc (II) phthalocyanine. *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 28. P. 15460-15470. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04301.
6. **Joseph J.K., Jain S.L., Sain B.** Covalently anchored polymer immobilized Co (II) phthalocyanine as efficient catalyst for oxidation of mercaptans using molecular oxygen as oxidant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 14. P. 6674-6677. DOI: 10.1021/ie100351s.
7. **Wang Ya., Shi Ye, Pan L., Ding Yu, Zhao Yu, Li Yun, Shi Yi, Yu G.** Dopant-enabled supramolecular approach for controlled synthesis of nanostructured conductive polymer hydrogels. *Nano Lett.* 2015. V. 15. N 11. P. 7736-7741. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03891.
8. **Chen Yu, Hanack M., O'Flaherty S., Bernd G., Zeug A., Roeder B., Blau W.J.** An axially grafted charm bracelet type indium phthalocyanine copolymer. *Macromolecules*. 2003. V. 36. N 11. P. 3786-3788. DOI: 10.1021/ma025939e.
9. **Donley C.L., Xia W., Minch B.A., Zangmeister R.A.P., Drager A.S., Nebesny K., O'Brien D.F., Armstrong N.R.** Thin films of polymerized rodlike phthalocyanine aggregates. *Langmuir*. 2003. V. 19. N 16. P. 6512-6522. DOI: 10.1021/la034271+.
10. **Lei S., Yang Y., Zeng Q., Wang C.** Combined SPM investigation on the interfacial structure of a phthalocyanine/conjugated polymer composite film. *Langmuir*. 2011. V. 27. N 7. P. 3496-3501. DOI: 10.1021/la104219z.
11. **Wang Y., Shi Ye, Pan L., Ding Yu, Zhao Yu, Li Y., Shi Yi, G. Yu.** Dopant-enabled supramolecular approach for controlled synthesis of nanostructured conductive polymer hydrogels. *Nano Lett.* 2015. V. 15. N 11. P. 7736-7741. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03891.
12. **Килимник А.Б., Кондракова Е.Ю.** Синтез производных фталоцианинов кобальта. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2008. 96 с.
13. **Shaabani A., Keshipour S., Hamidzad M., Shaabani S.** Cobalt(II) phthalocyanine covalently anchored to cellulose as a recoverable and efficient catalyst for the aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 395. P. 494-499. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.09.003.
14. **Panwar V., Kumar P., Ray S.S., Jain S.L.** Organic inorganic hybrid cobalt phthalocyanine/polyaniline as efficient catalyst for aerobic oxidation of alcohols in liquid phase. *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. N 25. P. 3948-3953. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.05.003.
15. **Han Z., Han Xu, Zhao X., Yu J., Xu H.** Iron phthalocyanine supported on amidoximated PAN fiber as effective catalyst for controllable hydrogen peroxide activation in oxidizing organic dyes. *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 320. P. 27-35. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.004.
16. **Chao C.-G., Bergbreite D.E.** Highly organic phase soluble polyisobutylene-bound cobalt phthalocyanines as recyclable catalysts for nitroarene reduction. *Catal. Commun.* 2016. V. 77. P. 89-93. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.01.022.
17. **Platonova Ya., Morozov A., Burtsev I., Korostei Yu., Ionidi V., Romanovsky B., Tomilova L.** Oxidation of
4. **Dang N.C., Reinot T., Small G.J., Hayes J.M.** Probing confined water with nonphotochemical hole burning spectroscopy: aluminum phthalocyanine tetrasulfonate in poly(2-hydroxyethyl methacrylate). *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. N 49. P. 10514-10520. DOI: 10.1021/jp0344895.
5. **Drozdek S., Szeremeta J., Lamch L., Nyk M., Samoc M., Wilk K.A.** Two-photon induced fluorescence energy transfer in polymeric nanocapsules containing CdSeS/ZnS core/shell quantum dots and zinc (II) phthalocyanine. *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 28. P. 15460-15470. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04301.
6. **Joseph J.K., Jain S.L., Sain B.** Covalently anchored polymer immobilized Co (II) phthalocyanine as efficient catalyst for oxidation of mercaptans using molecular oxygen as oxidant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 14. P. 6674-6677. DOI: 10.1021/ie100351s.
7. **Wang Ya., Shi Ye, Pan L., Ding Yu, Zhao Yu, Li Yun, Shi Yi, Yu G.** Dopant-enabled supramolecular approach for controlled synthesis of nanostructured conductive polymer hydrogels. *Nano Lett.* 2015. V. 15. N 11. P. 7736-7741. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03891.
8. **Chen Yu, Hanack M., O'Flaherty S., Bernd G., Zeug A., Roeder B., Blau W.J.** An axially grafted charm bracelet type indium phthalocyanine copolymer. *Macromolecules*. 2003. V. 36. N 11. P. 3786-3788. DOI: 10.1021/ma025939e.
9. **Donley C.L., Xia W., Minch B.A., Zangmeister R.A.P., Drager A.S., Nebesny K., O'Brien D.F., Armstrong N.R.** Thin films of polymerized rodlike phthalocyanine aggregates. *Langmuir*. 2003. V. 19. N 16. P. 6512-6522. DOI: 10.1021/la034271+.
10. **Lei S., Yang Y., Zeng Q., Wang C.** Combined SPM investigation on the interfacial structure of a phthalocyanine/conjugated polymer composite film. *Langmuir*. 2011. V. 27. N 7. P. 3496-3501. DOI: 10.1021/la104219z.
11. **Wang Y., Shi Ye, Pan L., Ding Yu, Zhao Yu, Li Y., Shi Yi, G. Yu.** Dopant-enabled supramolecular approach for controlled synthesis of nanostructured conductive polymer hydrogels. *Nano Lett.* 2015. V. 15. N 11. P. 7736-7741. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b03891.
12. **Kilimnik A.B., Kondrakova E.Yu.** Synthesis of cobalt phthalocyanine derivatives. Тамбов: Изд-во Тамб. state technic. univ. 2008. 96 p. (in Russian).
13. **Shaabani A., Keshipour S., Hamidzad M., Shaabani S.** Cobalt(II) phthalocyanine covalently anchored to cellulose as a recoverable and efficient catalyst for the aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 395. P. 494-499. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.09.003.
14. **Panwar V., Kumar P., Ray S.S., Jain S.L.** Organic inorganic hybrid cobalt phthalocyanine/polyaniline as efficient catalyst for aerobic oxidation of alcohols in liquid phase. *Tetrahedron Lett.* 2015. V. 56. N 25. P. 3948-3953. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.05.003.
15. **Han Z., Han Xu, Zhao X., Yu J., Xu H.** Iron phthalocyanine supported on amidoximated PAN fiber as effective catalyst for controllable hydrogen peroxide activation in oxidizing organic dyes. *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 320. P. 27-35. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.004.
16. **Chao C.-G., Bergbreite D.E.** Highly organic phase soluble polyisobutylene-bound cobalt phthalocyanines as recyclable catalysts for nitroarene reduction. *Catal. Commun.* 2016. V. 77. P. 89-93. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.01.022.
17. **Platonova Ya., Morozov A., Burtsev I., Korostei Yu., Ionidi V., Romanovsky B., Tomilova L.** Oxidation of phenol catalyzed by immobilized phthalocyanine complex-

- phenol catalyzed by immobilized phthalocyanine complexes. *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. N 2. P. 198-199. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.03.030.
18. **Chen W., Zhao B., Pan Y., Yao Y., Lu S., Chen S., Du L.** Preparation of a thermosensitive cobalt phthalocyanine/N-isopropylacrylamide copolymer and its catalytic activity on thiol. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300. N 2. P. 626-632. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.04.008.
 19. **Tamura R., Kawata T., Hattori Y., Kobayashi N., Kimura M.** Catalytic Oxidation of Thiols within Cavities of Phthalocyanine Network Polymers. *Macromolecules.* 2017. V. 50. N 20. P. 7978-7983. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01713.
 20. **Zugle R., Antunes E., Khene S., Nyokong T.** Photooxidation of 4-chlorophenol sensitized by lutetium tetraphenoxy phthalocyanine anchored on electrospun polystyrene polymer fiber. *Polyhedron.* 2012. V. 33. N 1. P. 74-81. DOI: 10.1016/j.poly.2011.11.005.
 21. **Титце Л., Айхер Т.** Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории. М.: Мир. 2009. 704 с.
 22. **Николаев А.Ф.** Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия. 1966. 768 с.
 23. **Каргин В.А.** Энциклопедия полимеров: в 3 т. Т. 1: Абляция – Купрен. М.: Советская Энциклопедия. 1972. 1224 с.
 24. **Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.** Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаб. знаний. 2011. 557 с.
 25. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М: Техносфера. 2013. 696 с.
 - es. *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. N 2. P. 198-199. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.03.030.
 18. **Chen W., Zhao B., Pan Y., Yao Y., Lu S., Chen S., Du L.** Preparation of a thermosensitive cobalt phthalocyanine/N-isopropylacrylamide copolymer and its catalytic activity on thiol. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 300. N 2. P. 626-632. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.04.008.
 19. **Tamura R., Kawata T., Hattori Y., Kobayashi N., Kimura M.** Catalytic Oxidation of Thiols within Cavities of Phthalocyanine Network Polymers. *Macromolecules.* 2017. V. 50. N 20. P. 7978-7983. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01713.
 20. **Zugle R., Antunes E., Khene S., Nyokong T.** Photooxidation of 4-chlorophenol sensitized by lutetium tetraphenoxy phthalocyanine anchored on electrospun polystyrene polymer fiber. *Polyhedron.* 2012. V. 33. N 1. P. 74-81. DOI: 10.1016/j.poly.2011.11.005.
 21. **Tittse L., Ayiher. T.** Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium. М.: Mir. 2009. 704 p. (in Russian).
 22. **Nikolaev A.F.** Synthetic polymers and plastics based on them. М.: Khimiya. 1966. 768 p. (in Russian).
 23. **Kargin V.A.** Encyclopedia of polymers: V. 1: Ablyaciya – kupren. М.: Sovetskaya entsiklopediya. 1972. 1224 p. (in Russian).
 24. **Silverstein R., Webster F., Kiemle D.** Spectrometric identification of organic compounds. М.: BINOM. Lab. znaniy. 2011. 557 p. (in Russian).
 25. **Kuptsov A.H., Zhizhin G.N.** Fur'e-CS i Fur'e-IR spectra of polymers. М: Tekhnosfera. 2013. 696 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 24.10.2017

Принята к опубликованию 11.07.2018

Received 24.10.2017

Accepted 11.07.2018