ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОРФИРИНОВ НА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Е.В. Алопина, И.В. Новиков, Т.А. Агеева, В.В. Александрийский

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, Российская Федерация, 153000 E-mail: alopina@mail.ru, tageeva@isuct.ru, nmr@isuct.ru

Кондуктометрическим методом исследовано влияние тетрааминофенилпорфирина (TAPP), на агрегационные характеристики ионных жидкостей (ИЖ) 1-этил-3-метилимидазолия бромида, [C₂mim][Br], 1-додецил-3-метилимидазолия хлорида, [C₁₂mim][Cl], 1-додецил-3-метилимидазолийбромид, [C₁₂mim]Br, и 1-тетрадецил-3-метилимидазолийхлорид, [C₁₄mim]Cl, в водных средах. Добавление порфирина резко снизило критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) и увеличило площадь, приходящуюся на одну адсорбированную молекулу ИЖ. Соионы порфирина модифицируют поверхность молекул ИЖ и агрегатов посредством различных взаимодействий, таких как нейтрализация заряда, специфические взаимодействия и дегидратация. Критические концентрации мицеллообразования ионных жидкостей, степень связывания противоиона (β), стандартная энергия Гиббса мицеллообразования (ΔG°m) были оценены по экспериментальным данным. Обсуждаются зависимости ККМ, β и ΔG°m, от длины алкильной цепи катионов.

Ключевые слова: порфирины, растворы, ионные жидкости, агрегация

EFFECT OF PORPHYRINS ADDITIVES ON THE SURFACE ACTIVE AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF IMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS IN AQUEOUS MEDIA

E.B. Alopina, I.V. Novikov, T.A. Ageeva, V.V. Aleksandriiskii

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7 Sheremetevsky prsp., Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: alopina@mail.ru, tageeva@isuct.ru, nmr@isuct.ru

The influence of tetraaminophenylporphyrin (TAPP) on aggregation characteristics of ionic liquids (ILs) of 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide, $[C_2mim]Br$, 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride, $[C_{12}mim][Cl]$, 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide, $[C_{12}mim]Br$, and 1-tetradecyl-3-methylimidazolium chloride, $[C_{14}mim]Cl$, in aqueous media were monitored through conductivity measurements. The addition of porphyrins drastically decreased the critical micelle concentration (cmc) and increased the area per adsorbed IL molecule. The co-ions of porphyrins modify the surface of IL molecules and aggregates through various interactions such as charge neutralization, specific interactions and dehydration. Critical micelle concentrations (cmc) of ILs, degree of counterion binding (β), standard Gibbs energy of micellization ($\Delta G^{\circ}m$) for them were estimated from the experimental data. The dependences of the cmc, β and $\Delta G^{\circ}m$, on the length of the alkyl chain of the cations were discussed.

Key words: porphyrins, solutions, ionic liquids, aggregation

Для цитирования:

Алопина Е.В., Новиков И.В., Агеева Т.А., Александрийский В.В. Влияние добавок порфиринов на поверхностноактивные и морфологические особенности ионных жидкостей на основе имидазолия в водных средах. *Рос. хим. ж.* (*Ж. Рос. хим. об-ва*). 2023. Т. LXVII. № 3. С. 114–122. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.16.

For citation:

Alopina E.B., Novikov I.V., Ageeva T.A., Aleksandriiskii V.V. Effect of porphyrins additives on the surface active and morphological features of imidazolium based ionic liquids in aqueous media. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 3. P. 114–122. DOI: 10.6060/RCJ.2023673.16.

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости относятся к новому классу химических соединений с уникальными и экстраординарными физическими и химическими свойствами, такими как широкий диапазон текучести, отличная способность к сольватации, высокая термическая стабильность, отсутствие измеряемого давления пара, невоспламеняемость, высокая ионная проводимость и широкое электрохимическое окно. Эти свойства открывают новые области применения ИЖ, такие как высокая селективность в химических реакциях, в качестве систем экологически безопасных растворителей в отличие от летучих органических растворителей и экстракция ионов металлов и органических соединений [1–3].

Большие возможности варьирования свойств ионных жидкостей путем изменения их химического строения, состава и внешнего окружения позволяют отнести ИЖ к многофункциональным материалам. Многие ИЖ являются дифильными соединениями с выраженными гидрофильным и липофильным молекулярными фрагментами, что определяет их поверхностную активность и делает способными к самоорганизации в индивидуальном состоянии и в растворах [4].

Исследования по выяснению структурных особенностей ИЖ как в чистом виде, так и их растворов, теплофизических, электрохимических и других показали возможность создавать ионные жидкости с амфифильными свойствами, необходимыми для образования наноагрегатных структур, подобных мицеллам в водных растворах. Таким образом, существуют большие перспективы и потенциал для разработки экологически чистых поверхностно-активных веществ на основе ионных жидкостей. Правильное понимание, особенно адсорбции на границах раздела и агрегации в водных и неводных средах, является необходимым условием для оценки поверхностно-активных свойств ИЖ и их использования в широком спектре применений на основе поверхностно-активных веществ (смачивание, диспергирование твердых частиц, экстракция, эмульгирование, матрицы для наночастиц, катализ и т.д.).

Структура некоторых ионных жидкостей подобна классическим поверхностно-активным веществам из-за наличия заряженной гидрофильной головной группы и одного или нескольких гидрофобных хвостов на основе алкильных цепей. Известно, что ИЖ, состоящие из имидазолиевых или пиридиновых катионных фрагментов с гидрофобными алкильными цепями, подвергаются агрегации при концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) [5]. ККМ могут быть определены различными методами: поверхностного натяжения [6, 7], ¹Н ЯМР [8, 9], межфазного натяжения [8, 9], флуоресцентной спектроскопии [8-10], кажущимися молярными объемами [11], по изменению электропроводности [12] и т.д. Микроструктуры агрегатов ИЖ были охарактеризованы различными методами, такими как ¹Н ЯМР, тушение флуоресценции, малоугловое рассеяние нейтронов и статическое рассеяние света и т.д. Многочисленные исследования показывают, что природа агрегатов ионных жидкостей сильно отличается от мицелл обычных катионных поверхностно-активных веществ. Также было установлено, что истинные агрегаты образуются при увеличении длины углеродной цепи, например, в имидазолиевых ионных жидкостях общей формулы [C_nmim][X] (где n = число атомов углерода в алкильной ветви, mim = метилимидазолий и X = Cl-, Br−, I−, BF4 – и т.д.) равно ≥8. В противном случае агрегатные структуры имеют типичное гидрофобное ядро, окруженное положительно заряженной гидрофильной оболочкой, заполненной водой. В настоящее время хорошо установлено, что на тенденцию образования мицелл и особенности мицеллярной структуры классических катионных поверхностно-активных веществ на основе алкилтриметиламмониевых или алкилпиридиниевых головных групп в водных средах существенное влияние оказывают неорганические соли, органические противоионы и даже неэлектролиты, такие как мочевина [13, 14]. Такие добавки индуцируют рост мицелл, искажают структуру и т.д. в зависимости от преобладания различных факторов, таких как взаимодействие головной группы с противоанионом, радиус гидратации противоаниона, конденсация противоаниона на поверхности мицелл и дегидратация. Следовательно, ожидается, что добавки таких макрогетероциклических соединений как порфирины будут влиять не только на агрегационные свойства амфифильных ионных жидкостей в воде путем изменения электрических характеристик и характеристик гидратации, но и на их поведение в растворе. Немногочисленные в настоящее время исследования [15–23] бинарных систем ИЖ и порфиринов показывают, что ИЖ и порфирины образуют водные двухфазные системы с характерными так называемыми точками помутнения, даже несмотря на то, что бинарные системы ИЖ + вода смешиваются во всех соотношениях. Пределы концентрации, в которых присутствуют очаги размешивания, сильно зависят от температуры и pH среды. Детальное понимание поверхностно-активных, межфазных и агрегационных характеристик амфифильных соединений в воде, а также в присутствии электролитных и неэлектролитных добавок крайне желательно для понимания их сложного поведения в растворе.

В связи с этим для практического использования ИЖ в качестве растворителей важно их поведение при контакте с водой. В частности, ИЖ на основе имидазолия устойчивы в воде, что расширяет возможности их применения. Реакционная среда оказывает решающее влияние на скорость протекающих в ней реакций и их направление. В связи с этим понимание фундаментальных аспектов взаимодействия растворенного вещества с ионной жидкостью, таких как динамика сольватации, агрегация, имеет ключевое значение как для теоретической химии, так и для технологических процессов [12].

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения привлекают внимание исследователей как ключевое звено в создании функциональных материалов для различных применений [24, 25]. Их высокая химическая стабильность, способность координировать практически любой металл, превосходные хромофорные свойства системы π -сопряженных макроциклов, биосовместимость и высокая чувствительность молекулы к внешнему окружению позволяют эффективно использовать этот класс соединений для получения каталитически, фото- и биологически активных материалов. Активное использование *мезо*-арилзамещенных порфиринов обусловлено их доступностью, высокой стабильностью, реакционной способностью и хорошо разработанными методиками их получения [26].

Аминогруппы в фенильных кольцах тетраарилпорфирина обеспечивают его высокую реакционную способность и функциональную активность в различных химических процессах. Они представляют особый интерес как активные структурные единицы, позволяющие формировать на их основе порфиринполимеры [27], иммобилизующиеся в объеме и на поверхности полимерного материала [28, 29]. На сегодняшний день тетрааминофенилпорфирины и их металлокомплексы зарекомендовали себя при создании электроактивных пленочных материалов для создания высокоскоростных оптоэлектронных устройств, высокоактивных катализаторов [24, 30-32] и в качестве эффективных фотосенсибилизаторов для уничтожения раковых клеток и ингибирования роста опухоли [33-35].



Мезо-тетракис(4-аминофенил)порфирин, (ТАРР)

Исследования взаимодействия тетрапиррольных макрогетероциклических соединений с ионными жидкостями привлекают особое внимание исследователей благодаря уникальным свой-



 $R = C_{12}H_{25}$ - 1-додецил-3-метилимидазолия хлорид, [C_{12} mim]Cl $R = C_{14}H_{29}$ - 1-тетрадецил-3-метилимидазолийхлорид, [C_{14} mim]Cl



 $R = C_2H_5$ - 1-этил-3-метилимидазолия бромид - [C_2 mim]Br $R = C_{12}H_{25}$ - додецил-3-метилимидазолийбромид, [C_{12} mim]Br

ствам обоих компонентов. Взаимное влияние порфирина и ИЖ в полученной системе способствует повышению электрокаталитической активности в процессе восстановления кислорода [36], в эффективных реакциях дегидроолефинирования [37], бифункциональных катализаторах для циклического присоединения диоксида углерода к эпоксидам [38], эпоксидирование стирола [39], катализ реакции Хека [40]. Ионные жидкости могут быть использованы в качестве "зеленых растворителей" для синтеза порфиринов и их металлокомплексов [41–43], стабилизаторов растворов порфиринов в воде и на поверхности электрода [44]. Ионные порфирины могут быть составной частью порфиринсодержащей ионной жидкости [45, 46].

В этой работе поведение агрегации имидазолиевых ионных жидкостей в водных растворах было исследовано кондуктометрическим методом. Полученные результаты были использованы для оценки влияния длины алкильной цепи ИЖ на физико-химические свойства их водного раствора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мезо-тетракис(4-аминофенил)порфирин (1) был синтезирован по известной методике [47, 48].

Ионные жидкости: 1-этил-3-метилимидазолия бромид, [C₂mim][Br], 1-додецил-3-метилимидазолия хлорид, [C₁₂mim][Cl], 1-додецил-3-метилимидазолийбромид, [C₁₂mim]Br, и 1-тетрадецил-3-метилимидазолийхлорид, [C₁₄mim]Cl, («Aldrich») являются коммерчески доступными и были использованы без предварительной очистки.

Степень чистоты определяли методом ¹Н ЯМР-спектроскопии (рис. 1).



¹H **ЯМР спектр** [C₁₂mim]Br: $\delta = 0,74 \sim 0,82$ (t, 3H); 1,09~1,37 (d, 18H); 1,75~1,90 (m, 2H); 3,86~3,94 (s, 3H); 4,17~4,25 (t, 2H); 7,45~7,57 (d, 2H); 8,88~8,96 (s, 1H) ppm.

¹**H ЯМР** спектр [C₁₂mim]Cl: $\delta = 0,73 \sim 0,85$ (t, 3H); 1,10~1,38 (d, 18H); 1,76~1,93 (m, 2H); 3,86~3,96 (s, 3H); 4,17~4,26 (t, 2H); 7,42~7,60 (d, 2H); 8,86~8,98 (s, 1H) ppm.

¹H **ЯМР** спектр [C₁₄mim]Cl: $\delta = 0,67 \sim 0,875$ (t, 3H); 1,07=4~1,27 (d, 22H); 1,75~1,81 (m, 2H); 3,79~3,84 (s, 3H); 4,10~4,17 (t, 2H); 7,43~7,52 (d, 2H); 8,86~8,91 (s, 1H) ppm.

Деионизированную воду, использованную в экспериментах, перегоняли в кварцевом перегонном кубе, ее электропроводность составляла 0,8– $1,2 \times 10^{-4}$ См м⁻¹. Органические растворители хлороформ, дихлорметан и этанол очищали по стандартным методикам [49].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов исходного порфирина **1** регистрировали в хлороформе и водных растворах ионных жидкостей с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2550 в диапазоне 300-800 нм.

Спектры ¹Н ЯМР регистрировали на ЯМР - спектрометре AVANCE-500, растворители: дейтерохлороформ и дейтерированная вода.

Измерения электропроводности растворов ионных жидкостей в воде проводились на кондуктометре HANNA edge EC (США). Кондуктометрическая ячейка прибора представляет собой пару платиновых электродов. Погрешность измерения прибора составляет 2%. При изменении температуры, при которой проводились измерения, прибор калибровался стандартным раствором Milwaukee M10031 (смесь солей KCl и NaCl) при соответствующей температуре. Ячейку с образцом помещали в термостат, погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,05$ К. При измерениях электропроводности использовался переменный ток с рабочей частотой 1 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений электропроводности для водных растворов ионных жидкостей[C_{12} mim]Cl и [C_{14} mim]Cl показаны на рис. 2, 3 и в таблице, где удельная электропроводность χ представлена в зависимости от концентрации ИЖ при различной температуре.

Для разбавленных растворов χ увеличивается почти линейно с концентрацией ИЖ, но при некоторой концентрации (рис. 2, 3) наклон кривой " χ в зависимости от концентрации ИЖ" становится ниже. Такое резкое изменение наклона кривой обусловлено структурными изменениями в растворе ИЖ. Супрамолекулярные агрегаты начинают формироваться после концентрации, соответствующей так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для [C_nmim]Cl с n = 12 и 14. Проводимость ниже точки ККМ обусловлена суммой вкладов свободных ионов, выше ККМ – наблюдается увеличение проводимости в зависимости от концентрации ИЖ, поскольку мицеллы из-за своей меньшей подвижности могут вносить вклад в перенос заряда в меньшей степени, чем свободные ионы. Параметр связывания противоионов (β) показывает степень ассоциации противоионов с мицеллами, и его можно оценить по соотношению наклонов проводимости выше и ниже точки ККМ, как $\beta = (1 - \alpha)$ [50].

Значения ККМ, определенные для водных растворов [C_{12} mim]Br, [C_n mim]Cl (n = 12, 14)] [51] по зависимости электропроводности от концентраций (в качестве точек пересечения) и значения β при 298,15 K, 303,15K, 308,15K, представлены в таблице.



Рис. 2. Значения удельной электропроводности (χ) для водных растворов [C₁₂mim]Cl при различных молярных концентрациях ИЖ; T = 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K



Рис. 3. Значения удельной электропроводности (χ) для водных растворов [C₁₄mim]Cl при различных молярных концентрациях ИЖ; T = 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K

Таблица

Значения ККМ, степени связывания противоионов (β) и стандартной энергии агрегации Гиббса (ΔG°m) для водных растворов ИЖ при 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K, определенные по результатам измерений электропроводности в сравнении с литературными данными

Ионная жидкость	ККМ, ммоль/кг				β						
	Экспериментальные данные			Литера-	Эксперименталь- ные данные			Литера-	$\Delta \mathrm{G}^_\mathrm{m}$, кДж/моль		
	293.15 K	298.15 K	303.15 K	турные данные	293. 15 K	298. 15K	303. 15 K	турные данные	293.15 K	298.15 K	303.15 K
[C ₁₂ mim]Cl	13,3	14,17	15,22	15,1*	0,60	0,57	0,53	0.56*	-32,516	-32,141	-31,560
[C ₁₄ mim]Cl	3,99	3,78	3,53	3,5**	0,66	0,62	0,57	0,64 **	-38,606	-38,566	-38,235
[C ₁₂ mim]Cl + TAPP	9,6	10,37	11,22	-	0,71	0,67	0,63	-	-36,745	-36,051	-36,632
[C ₁₄ mim]Cl +TAPP	1,16	1,78	2,13	-	0,74	0,69	0,66	-	-39,531	-39,324	-39,133

* [52]; **[53]



Рис. 4. Значения удельной электропроводности (χ) для водных растворов [C₁₂mim]Cl+TAAP при различных молярных концентрациях ИЖ; T = 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K

Сравнение значений ККМ для водных растворов [C_nmim]Cl, [C_nmim]Cl + TAPP, (n = 12, 14) показывает влияние порфирина на мицеллообразование ИЖ. Более высокое значение ККМ в системах [$C_{12}mim$]Cl + TAPP и [$C_{14}mim$]Cl + TAPP является результатом меньшего электростатического взаимодействия (притяжения) между головными группами ИЖ и TAPP по сравнению с раствором ионной жидкости без порфирина. Включение ТАРР в системы ИЖ способствует процессу мицеллообразования при низких концентрациях ионной жидкости. В случае [$C_{12}mim$]Cl и [$C_{14}mim$]Cl этот эффект такой же, но не столь ярко выраженный. Как и ожидалось, влияние длины углеводородного хвоста ИЖ на его агрегацию в водных растворах сильно выражено (таблица 1). Этот эффект хорошо известен и может быть объяснен с точки зрения гидрофобных взаимодействий в растворах амфифилов. С увеличением числа атомов углерода с 12 до 14 наблюдалось уменьшение ККМ. Это означает, что увеличение гидрофобной части катионов ИЖ способствует образованию мицелл, как это было указано в литературе [54, 55]. Значения параметра β -связывания противоиона (табл. 2) увеличиваются с длиной алкильной боковой цепи; аналогичная зависимость была зарегистрирована для нескольких нефункционализированных ИЖ [13, 54]. Таким образом, противоионы сильнее связываются с агрегатами по мере увеличения длины алкильной цепи. Применяя модель разделения фаз к равновесию мономер-мицелла для катионных амфифилов, можно рассчитать стандартную энергию Гиббса мицеллообразования (ΔG°_m) из следующего уравнения:

$$\Delta G^{\circ}_{m} = (1+\beta) * R * T * \ln x_{\text{KKM}} = = (1+\beta) * R * T * \ln \frac{c_{\text{KKM}}}{55.4}$$
(1)

В уравнении (1) β – доля противоионов, конденсированных на границе раздела мицелл, а x_{ККМ} - ККМ, выраженная в единицах мольной доли, C_{ККМ} - значение ККМ в моль дм³, а 55,4 получено из того, что 1 дм³ воды соответствует 55,4 моль воды при 298,15 К. ΔG°_{m} указывает разность свободной энергии на молекулу ИЖ между молекулами в воде и в мицеллах, а также свободную энергию переноса 1 моля ИЖ из водной псевдофазы в мицеллярную псевдофазу. Значения ΔG°_{m} , рассчитаные в соответствии с уравнением (1) для ИЖ представлены в таблице. Эти значения отрицательны и свидетельствуют о том, что образование мицелл в водных растворах для исследованных ИЖ является спонтанным процессом. Чем длиннее алкильная цепь, тем более отрицательной является энергия Гиббса мицеллообразования. Как и ожидалось, это указывает на то, что процесс агрегации ИЖ становится более благоприятным по мере увеличения длины алкильной цепи. Данные ККМ и В для [C₁₂mim]Cl и [C₁₄mim]Cl близки к данным, опубликованным Ao et al. [52]. Эта разница может быть объяснена влиянием размера ТАРР. Таким образом, большая по размеру молекула ТАРР снижает значение ККМ из-за более слабой гидратации ИЖ. Мы сравнили наши экспериментальные данные по электропроводности водных растворов [C_nmim]Cl (n = 12, 14) при различных концентрациях с данными, представленными в литературе [14, 55-57]. Кривые имеют почти одинаковые наклоны, но точки пересечения усредненных линий несколько отличаются. Это может быть связано с некоторыми различиями в методах определения электропроводности. Но это не оказывает существенного влияния на значения ККМ и степень связывания противоионов β (в пределах погрешности).



Рис. 5. Значения удельной электропроводности (χ) для водных растворов [C₁₄mim]Cl+TAAP при различных молярных концентрациях ИЖ; T = 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K

выводы

Таким образом *мезо*-тетракис(4-аминофенил)порфирин образует стабильные системы с имидазолиевыми ионными жидкостями, которые легко растворимы в воде. Значение ККМ для [C_nmim][Cl] (n = 12, 14) и [C_nmim][Cl] (n = 12, 14) + ТАРР резко уменьшается в присутствии порфирина, указывая на то, что тетрапиррольный макрогетероцикл предпочтительно адсорбируется на поверхности агрегата и способствует его росту. Влияние добавления *мезо*-тетракис(4-аминофенил)порфирина осуществляется в следующем ряду:

$$\label{eq:c14} \begin{split} [C_{14}mim]Cl + TAPP > [C_{12}mim]Cl + TAPP > \\ > [C_{14}mim]Cl > [C_{12}mim]Cl. \end{split}$$

В результате проведенного исследования установлено, что добавление порфирина к раствору ионной жидкости способствует процессу мицеллообразования при малых концентрациях ИЖ.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-01076.

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

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

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов)/ Отв.ред. А.Ю. Цивадзе.- Иваново: АО «Ивановский издательский дом»,- 2019. 672 с. (Ionnye zhidkosti: teoriya i praktika (Problemy himii rastvorov)/ Otv.red. A.YU. Civadze.- Ivanovo: AO «Ivanovskij izdatel'skij dom»,- 2019.- 672 s.).
- Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Chem. Rev. 2015. V. 115. N 13. P. 6357–6426. DOI: 10.1021/cr500411q.
- Dong K., Liu X., Dong H., Zhang X., Zhang S. Chem. Rev. 2017. V. 117. N 10. P. 6636–6695. DOI: 10.1021/ acs.chemrev.6b00776.
- Смирнова Н.А., Сафонова Е.А. Коллоид. Жур. 2012. Т. 74. № 2. С. 273–285.
- Goodchild I., Collier L., Millar S.L., Prokes I., Lord J.C.D., Butts C.P., Bowers J., Webster J.R.P., Heenan R.K., J. Colloid Interface. Sci. 2007. V. 307. N 2. P. 455–468. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.11.034.
- El Seoud O.A., Pires P.A.R., Abdel-Moghny T., Bastos E.L., J. Colloid Interface. Sci. 2007. V. 313. N 1. P. 296–304. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.04.028.
- Dong B., Li N., Zheng L., Li Y., Inoue T., Langmuir. 2007. V. 23. N 8. P. 4178–4182. DOI: 10.1021/la0633029.
- Blecic M., Marques M.H., Plechkova N.V., Seddon K.R., Rebelo L.P.N., Lopes A. Green Chem. 2007. V. 9. N 5. P.481–490. DOI: 10.1039/B615406A.
- Blecic M., Lopes A., Melo E., Ptrovski Z., Plechkova N.V., Camgnoia L.J.N., Seddon K.R., Rebelo L.P.N. J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. N 29. P. 8645–8650. DOI: 10.1021/jp802179j.
- Zhao Y., Gao S., Wang S.J., Tang J. J. Phys. Chem. B. 2008.
 V. 112. N7. P. 2031–2039. DOI: 10.1021/jp076467e.
- Wang J., Wang H., Zhang S., Zhang H., Zhao Y. J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. N 22. P. 6181–6188. DOI: 10.1021/ jp068798h.
- Inoue T., Ebina B., Dong I., Zheng J. J. Colloid Interface. Sci. 2007. V. 314. N 1. P. 236–241. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.05.052.
- Varade D., Joshi T., Aswal V.K., Goyal P.S., Hassan P.A., Bahadur P. Colloids Surf. A 2005. V.259. N 1-3. P. 95–101. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.02.018.

- Feitosa E., Brazolin M.R.S., Nall R.M.G.Z., de Morais Del Lama M.P.F., Lopes J.R., Loh W., Vasilescu M. J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 299. N 2. P. 883–889. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.02.051.
- Dutta P., Rai R., Pandey S. J. Phys. Chem. B, 2011. V. 115. N 13. P. 3578–3587. DOI: 10.1021/jp112263s.
- Chauhan G., de Klerk A. Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 5963–5974. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c00297.
- Giri N.K., Banerjee A., Scot, R.W.J., Paige M.F., Steer R.P. Phys. Chem. Chem. Phys., 2014. V.16. N47. P. 26252–26260. DOI: 10.1039/c4cp04257c
- Hu X., Liu C., Wu Y., Zhang Z. J. Physi. Chem. C, 2011. V.115. N48. P.23913–23921. DOI: 10.1021/jp208441j.
- Liu L., Jin W., Xi L., Dong Z. J. Luminescence. 2011. V. 131. P. 2347–2351. DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.05.052.
- Ma H. L., Jin W. J., Xi L., Dong Z. J. Spectrochim. Acta. Part A: Molec. and Biomolec. Spectroscopy. 2009. V. 74. N 2. P. 502–508. DOI: 10.1016/j.saa.2009.06.057.
- Szmytkowski J., Bond T., Paige M.F., Scott, R.W.J., Steer R.P. J. Phys. Chem. A, 2010. V. 114. N43. P. 11471–11476. DOI: 10.1021/jp108428k.
- Zagami R., Trapani M., Castriciano M. A., Romeo A., Mineo P. G., Scolaro L. M. J. Molec. Liq. 2017. V. 229. P. 51–57. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.022.
- Zhao Y. F., Gao G. Y., Wang S. F., Jin W.J. J. Porphyrins Phthalocyanines. 2013. V. 17. N 5. P. 367–375. DOI: 10.1142/s1088424613500442.
- 24. Койфман О.И., Агеева Т.А., Базанов М.И., Березин Д.Б. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. / М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с. (Kojfman O.I., Ageeva T.A., Bazanov M.I., Berezin D.B. i dr. Funkcional'nye materialy na osnove tetrapirrol'nyh makrogeterociklicheskih soedinenij. / М.: LE-NAND, 2019. 848 s.).
- 25. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze 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., von Borczyskowski Ch., 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., A.V. Safronenko, 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. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
- Koifman O.I., Ageeva T.A. Russ. J.Org. Chem. 2022. V. 58. P. 443–479. DOI: 10.1134/S1070428022040017.
- 27. *Koifman O.I., Ageeva T.A.* Polymer Sci., Ser. C. 2004. V.46. P. 49-72.
- Николаева О.И., Курек С.С., Агеева Т.А., Койфман О.И. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 2. С. 146–149.
- 29. Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Титов В.А. Росс. Хим. Жур. 2004. Т. 48. № 6. С. 166-172.
- Tesakova M.V., Koifman O.I., Parfenyuk V.I. J. Porphyrins Phthalocyanines. 2018. V. 22. P. 632–639. DOI: 10.1142/ S1088424618500864.

- Parfenyuk V.I., Kuzmin S.M., Chulovskaja S.A., Koifman O.I. Russ. Chem. Bull. 2022. 71. P. 1921–1929. DOI: 10.1007/ s11172-022-3610-3.
- Тесакова М.В., Викол Л.К., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 58-67. DOI: 10.6060/ ivkkt.20226505.6554. Tesakova M.V., Vikol L.K., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. P. 58–67. DOI: 10.6060/ ivkkt.20226505.6554.
- Liu G., Lv H., Zhao J., Zhanga S., Sun S. RSC Adv. 2017. V. 7. 56062 DOI: 10.1039/c7ra08308d
- Horiuchi H., Kuribara R., Hirabara A., Okutsu T. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 5554–5561. DOI: 10.1021/ acs.jpca.6b05019.
- 35. Xu X.-Q., He Y., Wang Y. Cell Rep. Phys. Sci.2. 2021. 100433. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100433.
- Honores J., Arce R. Energy Technol. 2019. V. 7. 1900698. DOI: 10.1002/ente.201900698.
- 37. *Sun W., Kuhn F.E.* Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. P. 7415–7418. DOI: 10.1016/j.tetlet.2004.08.070.
- Jiang X., Gou F., Fu X., Jing H. J. CO₂ Util. 2016. V. 16. P. 264–271. DOI: 10.1016/j.jcou.2016.08.003.
- Zhang H., Liu Y., Lu Y., He X., Wang X., Ding X. J. Mol. Catal. A Chem. 2008. V. 287. P. 80–86. DOI: 10.1016/ j.molcata.2008.03.001.
- 40. Wan Q., Liu Y. Catal. Letters 2009. V. 128. P. 487–492. DOI: 10.1007/S10562-008-9780-2.
- 41. *Kitaoka S., Hori T., Nobuoka K.* MRS-Japan. 2020. V. 45. P. 109–113. DOI: 10.14723/tmrsj.45.109.
- 42. Kitaoka S., Nobuoka K., Ihara K., Ishikawa Y. RSC Adv. 2014. V. 4. 26777. DOI: 10.1039/c4ra02522a.
- Kitaoka S., Nobuoka K., Hirakawa R., Ihara K., Ishikawa Y. Chem. Lett. 2013. V. 42. P. 1397–1399. DOI: 10.1246/ cl.130662.
- Garcia M., Honores J., Celis F., Fuenzalida F., Arce R., Aguirre M.J., Aracena A. New J. Chem. 2019. V. 43. P. 2338–2346. DOI: 10.1039/C8NJ05455J.
- Zagami R., Trapani M., Castriciano M.A., Romeo A., Mineo P.G., Monsu Scolaro L. J. Mol. Liq. 2017. V. 229. P. 51–57. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.12.022.

- Efimova E.A., Pechnikova N.L., Lyubimtsev A.V., Aleksandriiskii V.V., Ageeva T.A. Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. P. 1574–1578 DOI: 10.6060/rcj.2022664.10.
- Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. Chem. Heterocyclic Comp. 1982. V. 18. P. 1046 – 1047. DOI: 10.1007/ BF00503191.
- Salnikova M.A., Lubimova T.V., Glazunov A.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S. Macroheterocycles. 2014. V. 7. P. 249–255. DOI: 10.6060/mhc140510s.
- 49. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители: Физические свойства и методы очистки. Изд-во Иностранной литературы. М:1958. 520 с. (Vajsberger A., Proskauer E., Riddik Dzh., Tups E. Organicheskie rastvoriteli: Fizicheskie svojstva i metody ochistki. Izd-vo Inostrannoj literatury. M:1958. 520 s.)
- Bijma K., Rank E., Engberts J.B.F.N. J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 205. N 2. P. 245–256. DOI: 10.1006/jcis.1998.5687.
- Jiang N., Li P., Wang Y., Wang J., Yan H., Thomas R.K. J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. N 2. P. 755–760. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.064.
- 52. *Ao M., Kim D.* J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. N 6. P. 1529–1534. DOI: 10.1021/je301147k.
- Borissova M., Palk K., Koel M. J. Chromatography A. 2008.
 V. 1183. N 1-2. P. 192–195. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.12.077.
- Luczak J., Hupka J., Thoming J., Jungnickel C. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 2008. V. 329. N 3. P. 125–133. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.07.012.
- Freire M.G., Carvalaho P.J., Silva A.M.S., Santos L.M.N.B.F., Rebelo L.P.N., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. N 1. P. 202–211. DOI: 10.1021/ jp8080035.
- Visak V.N., Lopes J.N.C., Visak Z.P., Trindade J., Rebelo L.P.N. Int. J. Mol. Sci. 2007. V. 8. N 8. P. 736–748. DOI: 10.3390/i8080736.
- Кривенько А.П., Василькова Н.О., Никулин А.В., Сорокин В.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 13–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6526. Krivenko A.P., Vasilkova N.O., Nikulin A.V., Sorokin V.V. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 9. P. 13–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6526.

Поступила в редакцию 29.07.2023 Принята к опубликованию 17.11.2023

Received 29.07.2023 Accepted 17.11.2023