

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕДНОГО КОМПЛЕКСА МЕТИЛФЕОФОРБИДА “А” В РАСТВОРЕ

О.И. Николаева, Э.Р. Кандагалова, Т.А. Агеева

Ольга Ивановна Николаева\*, Эльвира Рашидовна Кандагалова, Татьяна Арсеньевна Агеева  
Институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: olgynja1975@mail.ru\*, elya.kandalalova@yandex.ru, tageeva@isuct.ru

*Актуальным направлением в области создания новых функциональных материалов является комплексное изучение влияния тетрапиррольных макрогетероциклических соединений на процессы радикальной (со)полимеризации с широко используемыми мономерами, а также разработка общего подхода к синтезу и исследованию свойств подобных полимерных материалов. Перспективными макрогетероциклическими соединениями являются производные хлорофилла различной структуры. С этой целью методом растворной радикальной сополимеризации в толуоле и в тетрагидрофуране получены сополимеры глицидилметакрилата и медного комплекса метилфеофорбида “а” различного состава. Идентификацию полученных сополимеров и исследование их структуры и свойств осуществляли с привлечением данных ИК-, ЯМР-спектроскопии соединений, элементного и химического методов анализа. Синтезированные сополимеры охарактеризованы молекулярно-массовыми характеристиками, определенными методом гельпроникающей хроматографии. Установлено, что введение медного комплекса метилфеофорбида “а” в состав сополимера приводит к снижению скорости сополимеризации, величин молекулярных масс сополимеров и к увеличению их полидисперсности. Показано влияние растворителей на время процесса сополимеризации и молекулярно-массовые характеристики сополимеров. Состав полученных сополимеров определяли спектрофотометрически по оптической плотности их растворов в максимуме I полосы поглощения медного комплекса метилфеофорбида “а”. Сравнение интенсивности полос в ИК – спектрах сополимеров разного состава показало, что содержание метилфеофорбидных звеньев в полимерной цепи растет с увеличением содержания порфирина в полимеризуемой смеси. Изучение влияния природы растворителя и его структурных особенностей на химические реакции с участием производных порфиринов позволило установить, что с термодинамической точки зрения лучшим растворителем для порфиринопolyмеров является толуол.*

**Ключевые слова:** мономеры, порфирины, металлокомплексы, спектры, растворы, иммобилизация, сополимеризация, глицидилметакрилат

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COPOLYMERS OF GLYCIDYLMETHACRYLATE AND COPPER COMPLEX METHYL PHEOPHORBIDE “A” IN SOLUTION

O.I. Nikolaeva, E.R. Kandagalova, T.A. Ageeva

Olga I. Nikolaeva\*, Elvira R. Kandagalova, Tatiana A. Ageeva  
Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: olgynja1975@mail.ru\*, elya.kandalalova@yandex.ru, tageeva@isuct.ru

*The actual direction in the field of creating new functional materials is a complex study of the influence of tetrapyrrole macroheterocyclic compounds on the processes of radical (co)polymerization with widely used monomers, as well as the development of a general approach to the synthesis and study of the properties of such polymer materials. Promising macroheterocyclic compounds are chlorophyll derivatives of various structures. For this purpose, by the method of solution radical*

*copolymerization in toluene and tetrahydrofuran the copolymers of glycidylmethacrylate and copper complex of methylpheophorbide "a" of various compositions were obtained. Identification of the obtained copolymers and investigation of their structure and properties were performed using data from IR, NMR spectroscopy of compounds, elemental and chemical analysis methods. The synthesized copolymers are characterized by molecular-weight characteristics which were determined by gel-permeation chromatography. It was found that the introduction of a copper complex of methylpheophorbide "a" into the copolymer leads to a decrease in the copolymerization rate, the values of the molecular masses of copolymers and an increase in their polydispersity. The effect of solvents on the time of the copolymerization process and the molecular weight characteristics of copolymers is shown. The composition of the obtained copolymers was determined spectrophotometrically by the optical density of their solutions at the maximum of the first absorption band of the copper complex of methylpheophorbide "a". Comparison of the intensity of bands in the IR spectra of copolymers of different compositions showed that the content of methylpheophorbide links in the polymer chain increases with the increase in the content of porphyrin in the polymerized mixture. The study of the influence of the nature of the solvent and its structural features on chemical reactions involving porphyrin derivatives allowed us to establish that from a thermodynamic point of view, the best solvent for porphyrinopolymers is toluene.*

**Key words:** monomers, porphyrins, metalcomplex spectra, solutions, immobilization, copolymerization, glycidylmethacrylate

**Для цитирования:**

Николаева О.И., Кандагалова Э.Р., Агеева Т.А. Синтез и исследование сополимеров глицидилметакрилата и медного комплекса метилфеофорбида "а" в растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 41–48

**For citation:**

Nikolaeva O.I., Kandagalova E.R., Ageeva T.A. Synthesis and investigation of copolymers of glycidylmethacrylate and copper complex methyl pheophorbide "a" in solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 11. P. 41–48

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением в области создания новых функциональных материалов является комплексное изучение влияния тетрапиррольных макрогетероциклических соединений (МГЦ), таких как порфирины и их металлокомплексы различной структуры, на процессы радикальной (со)полимеризации с широко используемыми мономерами, а также разработка общего подхода к синтезу и исследованию свойств порфиринсодержащих полимеров. Наличие определенных заместителей у МГЦ определяет практически полезные свойства полученных соединений, и соответственно, возможности их дальнейшего применения [1–4].

Перспективными МГЦ являются производные хлорофилла. В положении 2 макрогетероцикла они имеют винильную группу, благодаря которой они способны вступать в реакции сополимеризации с различными виниловыми мономерами.

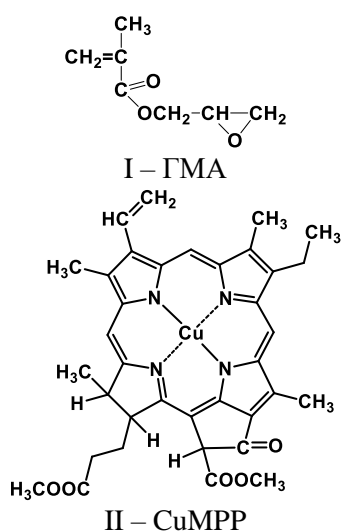
Большую роль в формировании порфиринсодержащих полимеров играют полимеры, содержащие функциональные группы, обладающие, с одной стороны, высокой стабильностью и устойчивостью к побочным реакциям, а также не требующие дополнительного активирования непосредственно перед реакцией их с МГЦ. Примерами таких полимеров могут быть ПВС, поливиниламин, полиакриламид, полиакрилаты, полиэпоксиды и др.

Использование акрилатов для получения сополимеров представляет значительный практический интерес. Ранее нами была разработана методика синтеза сополимеров метилфеофорбида «а» ( $H_2MPP$ ) и метилметакрилата (ММА), и его медного комплекса в растворе тетрагидрофурана (ТГФ), в результате которой получены сополимеры, содержащие различное количество порфирина в макромолекуле [5].

В качестве эффективного акрилового реагента и мономера по своему строению и реакционной способности может выступать глицидилметакрилат (ГМА). Большинство исследований превращений ГМА в основном сосредоточены на следующих направлениях: синтез полифункциональных мономеров и олигомеров; синтез реакционноспособных полимеров – селективных хелатных ионообменных смол и катализаторов, иммуноанализа и т.д. Сополимеры глицидилметакрилата используются в медицине в качестве основы для создания микрочипов. В связи с тем, что глицидилметакрилат обладает двумя полимеризационно активными группами – двойной связью и эпоксидным циклом, спектр применения ГМА можно расширять [6, 7].

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование в растворе толуола и ТГФ сополимеров глицидилметакрилата и медного комплекса метилфеофорбида «а».

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ



ГМА (I) очищали вакуумной перегонкой при температуре не выше 100 °С в присутствии гидрохинона как ингибитора для предотвращения полимеризации [8]. В качестве второго сомономер, придающего синтезируемым полимерам новые свойства, выступал медный комплекс метилфеофорбида «а» (II), который имеет на периферии молекулы винильную группу и характеризуется приемлемой растворимостью в органических растворителях.

Медный комплекс метилфеофорбида «а» (CuMPP) получали взаимодействием свободного лиганда (метилфеофорбида «а») с ацетатом меди в диметилформамиде при комнатной температуре (схема 1) [9]. По окончании процесса комплексообразования реакционную массу выливали в воду, выпавший осадок отфильтровали и промывали водой, высушивали на воздухе, а затем хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем, в качестве элюента использовали бинарный растворитель хлороформ – ацетон (1:1).

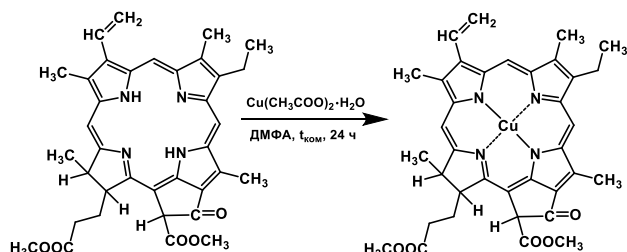


Схема 1  
Scheme 1

ЭСП медного комплекса метилфеофорбида а: (хлороформ)  $\lambda$ , нм ( $I_{\text{г}}\epsilon$ ): 391(4,77); 413(5,14); 645(4,6); (тетрагидрофуран)  $\lambda$ , нм ( $I_{\text{г}}\epsilon$ ): 392(4,8); 413(5,0), 647(4,7).

ИК спектр (KBr)  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 2960, 2929, 2863, 1728, 1636, 1560, 1450, 1383, 1283, 1073, 995, 924, 823, 746.

В качестве инициатора сополимеризации ГМА и медного комплекса метилфеофорбида «а» использовали динитрил азобисизомаасляной кислоты (ДАК). Как было показано ранее, пероксидные инициаторы приводят к разрушению МГЦ, по сравнению с ДАК, вследствие этого факта их использование нежелательно [5, 10]. Динитрил азобисизомаасляной кислоты очищали от примесей трехкратной перекристаллизацией из этанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Чистоту перекристаллизованного продукта определяли по температуре плавления по стандартной методике в запаянном капилляре ( $T_{\text{пл}} = 103$  °С) [11].

Растворители, используемые в синтезе сополимеров: диметилформамид (ДМФА), ацетон, изопропиловый спирт, метанол, этанол, толуол, хлороформ очищали согласно методикам, приведенным в литературе [12, 13]. ТГФ контролировали на наличие перекисей иодометрическим методом, их следы удаляли кипячением с 0,5%-ной суспензией  $\text{CuCl}_2$  в растворителе в течение 30 мин, после чего последний перегоняли. Затем ТГФ сушили над гранулами KOH, кипятили с обратным холодильником и перегоняли над гидридом кальция [12].

Среднечисловая ( $M_n$ ) и средневесовая ( $M_w$ ) молекулярные массы сополимеров определяли методом ГПХ. Анализ проводили на жидкостном хроматографе LC-20 “Prominence” (“Shimadzu”), снабженном двумя колонками (GMH<sub>HR</sub>-L 30 см×7.8mm; G2500-NHR 30 см×7.8mm), при 40 °С. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран, скорость течения растворителя 0,75 мл/мин. Систему колонок калибровали по полистирольным стандартам с узким ММР ( $M_w/M_n \leq 1,05$ ).

ЭСП металлокомплекса полученных порфиринполимеров снимали в ГМА, ТГФ и их смеси, а также в хлороформе на спектрофотометре Lambda 20 Perkin-Elmer в диапазоне 300-750 нм с точностью  $\pm 1,0$  нм. Измерения проводились в стандартных кварцевых кюветах толщиной 1,0 см.

Состав синтезированных сополимеров определяли с использованием элементного анализа на элементном анализаторе FlashEA 1112.

ИК спектры сополимеров регистрировали на ИК-фурье спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP в области 3500-400 см<sup>-1</sup> в пленках на подложке из KPC-5 (смешанный кристалл TlBr-TlI).

(Со)полимеризация ГМА и медного комплекса метилфеофорбида «а» проводилась в среде толуола и в среде ТГФ в присутствии ДАК в количестве 0,5 масс.% от мономера (ГМА) при температуре 60 °С, в соответствии со схемой 2.

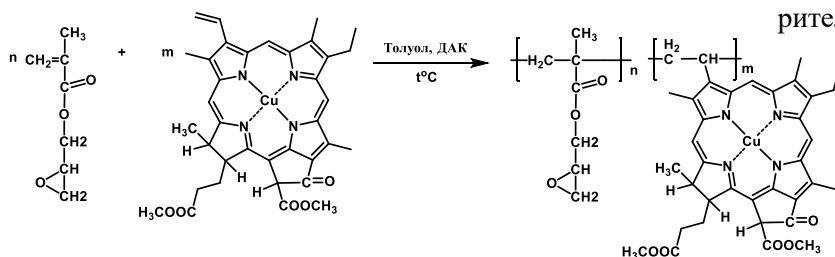


Схема 2  
Scheme 2

Радикальную сополимеризацию CuMPP с ГМА проводили в стеклянных ампулах в тетрагидрофуране и в толуоле при 60 °С в термостате. По истечении необходимого времени ампулы вынимали из термостата и охлаждали. Контроль за образованием полимера осуществляли по увеличению вязкости реакционной смеси визуально.

Для выделения полимера содержимое вскрытых ампул растворяли в хлороформе, а затем раствор осаждали избытком изопропилового спирта. Для удаления химически несвязанного металлокомплекса CuMPP проводили многократное пересаживание полученных сополимеров из хлороформа в изопропиловый спирт до отсутствия CuMPP в жидкой фазе, после чего высушивали сополимеры до постоянной массы при 50 °С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены условия получения гомополимера ГМА и сополимеров ГМА и CuMPP (схема 2), их выход и молекулярно-массовые характеристики ( $M_n$  и  $M_w$ ). Из данных табл. 1 видно, что с увеличением доли медного комплекса метилфеофорбида «а» в реакционной системе в толуоле наблюдается снижение скорости сополимеризации, по сравнению с гомополимеризацией глицидилметакрилата, и снижение величин молекулярных масс сополимеров, связанное, очевидно, с возрастающей ролью участия радикала металлопорфирина в реакциях бимолекулярного обрыва и каталитического ингибирования, включая существенные стерические препятствия и образующиеся структуры в растворах сополимеров [14-16]. Параметр полидисперсности ( $P_d$ ) для порфиринопolyмеров лежит в пределах 2,9-4,8 для определения которого использованы узкофракционированные образцы.

Так при введении CuMPP в состав сополимера наблюдается увеличение ММР полученных образцов (рис. 1), что подтверждает влияние этого сомономера на молекулярно-массовые характеристики получаемых сополимеров.

Замена в реакции сополимеризации растворителя толуола на ТГФ приводит к увеличению времени процесса сополимеризации, к снижению величин молекулярных масс сополимеров, по сравнению с безметалльным порфирином [17].

Состав полученных сополимеров определяли спектрофотометрически по оптической плотности их растворов в максимуме I полосы поглощения медного комплекса метилфеофорбида «а», используя допущение незначительного влияния полимерного окружения на величину его коэффициентов экстинкции.

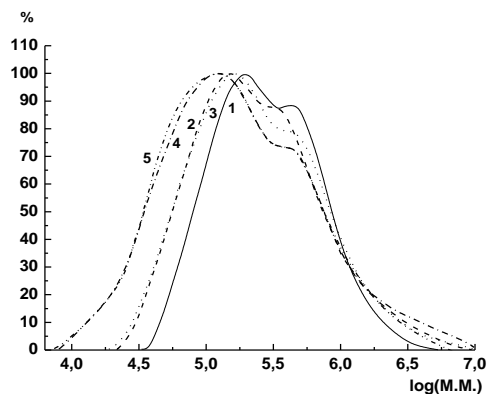


Рис. 1. ГПХ кривые: 1- ПГМА, 2 – Сп5, 3 – Сп6, 4 – Сп7, 5 – Сп8  
Fig. 1. GPC curves: 1-PGMA, 2 – Cp5, 3 – Cp6, 4 – Cp7, 5 – Cp8

Для оценки количества присоединенного порфирина к полимеру-носителю принято использовать величину, называемую мольной степенью иммобилизации (МСИ), которая определяет число молей иммобилизованного порфирина на 100 молей элементарных звеньев полимера-носителя [2]. Максимумы электронных спектров поглощения CuMPP и его сополимеров, полученных в ТГФ, а также коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) для металлопорфирина приведены в табл. 2.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения растворов исходного сомономера CuMPP, полиглицидилметакрилата, их смеси и сополимера ГМА и CuMPP (Сп2) в хлороформе. При сравнении этих спектров видно, что ЭСП спектр смеси медного комплекса метилфеофорбида «а» с полиглицидилметакрилатом представляет собой суперпозицию полос поглощения CuMPP и гомополимера ГМА.

Таблица 1

Условия сополимеризации медного комплекса метилфеофорбида «а» и глицидилметакрилата при 60°C и молекулярно-массовые характеристики полученных сополимеров в выбранных растворителях  
 Table 1. Conditions for copolymerization of copper complex of methylpheophorbide «a» and glycidylmethacrylate at 60°C and molecular mass characteristics of the obtained copolymers in selected solvents

Сополимер (Сп)	Исходное массовое соотношение CuMPP:ГМА	Степень иммобилизации порфирина, мас. %	Время реакции, ч	Выход сополимера, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$
<b>Толуол</b>						
	0:100	-	4,0	85,0	355	600
Сп1	1:122	1,00	4,0	80,5	121	351
Сп2	1:61	1,33	4,5	75,4	119	340
Сп3	1:31	2,52	5,0	74,6	67	324
Сп4	1:23	3,50	5,5	73,8	64	306
<b>Тетрагидрофуран</b>						
	0:100	-	2,3	80,0	169	355
Сп5	1:122	0,34	4,0	79,1	101	293
Сп6	1:61	0,70	4,5	77,0	80	228
Сп7	1:31	1,42	10,0	76,1	47	220
Сп8	1:23	2,32	12,0	75,7	36	172

Таблица 2

Положение максимумов поглощения в ЭСП растворов CuMPP и его сополимеров в хлороформе  
 Table 2. The position of the absorption maxima in the EAS of solutions of CuMPP and its copolymers in chloroform

Соединение	Мольная степень иммобилизации металлокомплекса, мол. %	$\lambda_{max}$ , нм (ε)				
		I	II	III	Core	
В среде толуола						
CuMPP	-	647,2 (49790)	539,3 (6493)	498,6 (8066)	392,1 (71802)	412,7 (87567)
(Сп1)	0,22	640,51	538,02	496,03	388,79	410,19
(Сп2)	0,29	640,7	538,1	496,00	389,20	410,20
(Сп3)	0,57	640,8	539,8	496,20	389,50	410,20
(Сп4)	0,77	640,7	539,5	496,60	389,10	410,90
В среде ТГФ						
CuMPP	-	645,9 (45500)	544,3 (7031)	500,0 (7904)	395,2 (62953)	412,79 (79892)

Характер электронных спектров поглощения полученных сополимеров медного комплекса метилфеофорбида «а» и ГМА в целом аналогичен исходному CuMPP, что может служить подтверждением наличия в составе синтезированных сополимеров фрагментов CuMPP, идентичных исходному CuMPP. Однако при сравнении спектров эквивалентных по металлокомплексу растворов медного комплекса метилфеофорбида «а» и сополимеров в хлороформе для порфиринсодержащих сополимеров наблюдается гипсохромный сдвиг I-ой полосы поглощения на 6-7 нм и слабый

гипсохромный сдвиг полосы Core относительно полосы поглощения мономерного металлопорфирина. Этот факт, очевидно, связан с изменением электронной структуры металлокомплекса метилфеофорбида «а» вследствие раскрытия С=C-связи, участвующей в процессе образования сополимера. Аналогичные спектральные изменения наблюдаются в ЭСП при гидрировании двойной С=C-связи метилфеофорбида «а» [18]. Кроме того, известно, что гипсохромный сдвиг в электронных спектрах поглощения порфиринов обусловлен нарушением плоскостной структуры хромофора макрогетероцикла, которое, очевидно, возникает вследствие стерических препятствий при включении порфиринового звена в полимерную цепь.

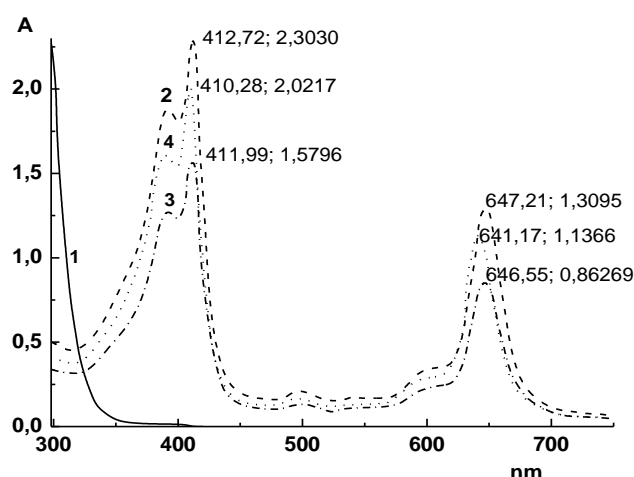


Рис. 2. ЭСП растворов ПГМА (1), CuMPP (2), смеси CuMPP и ПГМА (3) и сополимера ГМА и CuMPP (4) в хлороформе  
 Fig. 2. EAS of solutions of PGMA (1), CuMPP (2), the mixture CuMPP and PGMA (3) and a copolymer of GMA and CuMPP (4) in chloroform

Таким образом, наблюдаемые изменения в ЭСП растворов сополимеров позволяют сделать вывод, что мы имеем дело не с механической смесью исходного металлокомплекса и гомополимера ГМА, а с сополимером, в составе которого присутствуют фрагменты CuMPP.

Для подтверждения данных, полученных спектральным методом, использовали элементный анализ, позволяющий определить состав сополимеров, благодаря наличию атомов азота в медном комплексе метилфеофорбида «а», отсутствующих в глицидилметакрилате (табл. 3).

Таблица 3

Состав сополимера глицидилметакрилата с медным комплексом метилфеофорбида «а» по элементному анализу

Table 3. The composition of the copolymer of glycidylmethacrylate with a copper complex of methylpheophorbide «а» according to elemental analysis

Состав мономерной смеси, масс. %	Вычислено, %				Найдено, %			
	N	C	H	O	N	C	H	O
1:122	0,091	59,364	7,193	33,648	0,000	58,175	7,900	33,925
1:61	0,094	59,184	7,182	33,540	0,000	58,369	7,830	33,801
1:31	0,173	59,252	7,231	33,344	0,000	59,616	7,721	32,663
1:23	0,250	59,356	7,222	33,172	0,000	58,650	7,584	33,766

Данные элементного анализа, приведенные в табл. 3, хорошо согласуются с теоретически рассчитанными. Небольшие расхождения по элементам С и Н можно объяснить тем, что процесс разложения полимеров осуществляется значительно труднее, чем низкомолекулярных органических соединений.

Анализ полученных сополимеров методом ИК-спектроскопии основывается на том, что каждый из анализируемых компонентов имеет свое специфическое химическое строение, и свои, характерные для него, полосы поглощения [19-21].

В ИК спектрах сополимеров медного комплекса метилфеофорбида «а» и ГМА появляются новые полосы в области 1550-1650 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых увеличивается с увеличением доли CuMPP в составе полученных продуктов по сравнению со спектром глицидилметакрилата. Особенно усиливаются полосы C<sub>a</sub>C<sub>m</sub>-колебаний около 1600 см<sup>-1</sup>. Согласно данным, приведенным в монографии [12], полоса 1624-1634 см<sup>-1</sup>, являющаяся самой интенсивной в ИК спектре, относится к γ, δ-метиновым мостикам как безметалльного порфирина [8, 13], так и его металлокомплекса. Увеличение интенсивности этой полосы свидетельствует об увеличении доли медного комплекса метилфеофорбида «а» в составе сополимера.

Сопоставление интенсивности полос в ИК спектрах сополимеров, полученных при различных соотношениях сомономеров в исходной реакционной смеси, позволяет заключить, что содержание метилфеофорбидных звеньев в полимерной цепи растет с увеличением содержания порфирина в полимеризуемой смеси.

По соотношению интенсивностей сигналов в Н<sup>1</sup> ЯМР спектрах, соответствующих глицидилметакрилату и CuMPP, также можно проследить изменение содержания последнего в сополимере глицидилметакрилата и CuMPP. А именно, сигналы в областях 2,6-2,9 м.д., 3,1-3,3 м.д. и 3,9-4,3 м.д. отвечают протонам в ПГМА (-CH<sub>2</sub>-CH, -CH-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-O), а сигналы в области 3,2-3,8 соответствуют протонам метоксигрупп сложноэфирных заместителей в порфириновом макроцикле и 6,1-6,4 м.д. – в H<sub>2</sub>MPP. Появление в Н<sup>1</sup> ЯМР спектрах для сополимеров сигналов, отвечающих за элементарные звенья, косвенно доказывает, что процесс сополимеризации глицидилметакрилата с медным комплексом метилфеофорбида «а» прошел.

Данные из Н<sup>1</sup> ЯМР спектров хорошо согласуются с данными по составу сополимеров, полученных методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Образцы сополимеров ГМА и CuMPP из ТГФ оказались трудно растворимыми практически во всех органических растворителях.

В работах по изучению растворимости порфиринов в органических растворителях методом изотермического насыщения было показано, что в растворителях циклического строения растворимость порфиринов и их металлокомплексов на порядок выше, чем в спиртах. Именно циклические растворители создают значительные стерические препятствия за счет своей особой, кинетически более устойчивой сольватной оболочки. Порфирины и их металлокомплексы ведут себя в процессах растворения по-разному. Многие металлопорфирины синтетической природы во многих растворителях растворяются труднее, чем сами лиганды [3, 22, 23].

Анализ имеющихся на настоящее время данных о влиянии природы растворителя и его структурных особенностей на химические реакции с участием порфиринов показывает, что главным образом растворитель определяет направление процесса. Аналогичные данные получены в работе (табл. 4) [24].

Таблица 4

**Растворимость (S) и положение полос в электронных спектрах поглощения метилфеофорбида "а" и его медного комплекса**

**Table 4. Solubility (S) and position of the bands in the electron absorption spectra of methylpheophorbide "a" and its copper complex**

Растворитель	S · 10 <sup>2</sup> , моль/л		λ <sub>max</sub> , нм (ε)			
	25 °С	60 °С	I	II	III	Cope
Для H <sub>2</sub> MPP						
ТГФ	4,83	13,32	667,3 (44000)	609,1 (8750)	534,6 (10580)	505,7 (11980) 410,9 (92410)
Для CuMPP						
ТГФ	1,9	4,75	645,9 (45500)	544,3 (7031)	500,0 (7904)	395,2 (62953) 412,79 (79892)

Переход от безметалльного метилфеофорбида «а» к его медному (II) комплексу приводит к понижению растворимости CuMPP в ТГФ в 2,5 раза при 25 °С и 60 °С, что в значительной степени отражается в снижении мольной степени иммобилизации.

Исследование разбавленных растворов порфиринполимеров на основе сополимера ГМА, проведенное ранее, показало, что с термодинамической точки зрения лучшим растворителем для порфиринполимеров является толуол [25]. Для них

характерны более высокие значения среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы полимера в растворе по сравнению со значениями для ГМА. Это говорит о том, что клубок макромолекулы сополимера больше разрыхлен при включении в его структуру тетрапиррольного макрогетероцикла.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили, что на свойства синтезированных порфиринполимеров влияет не только природа сомономера, их соотношение, условия сополимеризации, способ иницирования, но и реакционная среда, в которых они были получены. Изменение растворимости полученных сополимеров может кардинально изменить направления дальнейшего их применения [26].

Известно также, что производные хлорофиллов легко подвергаются окислительной деструкции как при повышении температуры, так и в присутствии пероксидных соединений. Экранирование координационного центра молекулы дает возможность предотвратить окисление центрального атома металла и имитировать гидрофобное окружение металлокомплекса.

Сополимеры CuMPP и ГМА, полученные в ТГФ, оказались более термически стабильные и химически инертные при температурах выше 60 °С, что может существенно расширить области их практического использования в катализе, в технологии, медицине.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№18-03-00986).*

*This work was carried out with the financial support of the RFBR grant (No. 18-03-00986).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** Синтез, свойства и применение порфирин-полимеров. *Высокомолекулярная химия*. 2004. Т. 46. № 12. С. 2187-2215.
2. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** Порфиринполимеры: синтез, свойства, применение. М.: ЛЕНАНД. 2018. 304 с.
3. **Николаева О.И., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Иммобилизованные порфирины: Синтез и перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 91-101.
4. **Ageeva T.A., Syrbu S.A., Koifman O.I.** Synthesis of molecular synthons for porphyrin polymers. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 2. P. 139-150. DOI: 10.6060/mhc2009.2.139.
5. **Nikolaeva O.I., Romanenko Y.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis and study of copolymers of methyl pheophorbide a and its CuII complexes with methyl methacrylate. *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. N 2. P. 139-145. DOI: 10.6060/mhc2012.120679n.
6. **Николаева О.И., Агеева Т.А., Рашидова С.Т., Глазкова М.Е., Койфман О.И.** Синтез и исследование сополимеров метилметакрилата и метилфеофорбида «а» в растворе тетрагидрофурана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 64-69.
7. **Коршунов М.А., Михлин В.С., Марусина С.В., Потопкина О.Б.** Синтез и применение глицидилметакрилата. Тематический обзор. Сер.: Промышленность СК. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1979. 60 с.

## REFERENCES

1. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** Synthesis, properties and application of porphyrin-polymers. *Vysokomol. Soed. C*. 2004. V. 46. N 12. P. 2187-2215 (in Russian).
2. **Koifman O.I., Ageeva T.A.** Porphyrin polymers: synthesis, properties, application. M.: LENAND. 2018. 304 p. (in Russian).
3. **Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Immobilized porphyrins: Synthesis and application prospects. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2004. V. 47. N 5. P. 91-101 (in Russian).
4. **Ageeva T.A., Syrbu S.A., Koifman O.I.** Synthesis of molecular synthons for porphyrin polymers. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 2. P. 139-150. DOI: 10.6060/mhc2009.2.139.
5. **Nikolaeva O.I., Romanenko Y.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis and study of copolymers of methyl pheophorbide a and its CuII obtained complexes with methyl methacrylate. *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. N 2. P. 139-145. DOI: 10.6060/mhc2012.120679n.
6. **Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Rashidova S.T., Glazkova M.E., Koifman O.I.** Synthesis and investigation of copolymers of methyl methacrylate and methylpheophorbide "a" in a tetrahydrofuran solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 12. P. 64-69 (in Russian).
7. **Korshunov M.A., Mikhlin V.S., Marusina S.V., Potapkina O.B.** Synthesis and application of glycidylmethacrylate. Thematic review. Ser.: Industry SK. M.: Tsniiteneftkhim. 1979. 60 p. (in Russian).

8. **Штильман М.И.** Полимеры медико-биологического назначения. М.: Академкнига. 2006. 400 с.
9. **Аскарлов К.А., Агеева Т.А., Рашидова С.Т.** Отходы шелководства. Пути их переработки, перспективы применения. Под ред. О.И. Койфмана. М.: Химия. 2008. 219 с.
10. **Глазкова М.Е., Агеева Т.А., Николаева О.И., Румянцева Ю.В., Койфман О.И.** Взаимодействие цинкового комплекса мезо-тетрафенилпорфирина с органическими пероксидами в растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 104–108.
11. **Куренков В.Ф., Бударина Л.А., Заикин А.Е.** Практикум по химии и физике высокомолекулярных соединений. М.: КолосС. 2008. 395 с.
12. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.
13. **Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.** Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1958. 520 с.
14. **Курмаз С.В., Перепелицина Е.О.** Трехмерная радикальная полимеризация ди(мет)акрилатов в присутствии порфирина кобальта(II). *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. Т. 5. С. 807–810. DOI: 10.1007/s11172-006-0340-x.
15. **Монаков Ю.Б., Койфман О.И., Агеева Т.А., Исламова Р.М., Насретдинова Р.Н.** Порфирины и их металлокомплексы в радикальной полимеризации виниловых мономеров. В кн.: *Успехи химии порфиринов.* Т. 5. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2007. С. 293–314.
16. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers. *Macroheterocycles.* 2011. V. 4(2). P. 97–105. DOI: 10.6060/mhc2011.2.06.
17. **Николаева О.И., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Синтез и исследование сополимеров глицидилметакрилата и метилфеофорбида “а” в растворе. *РХЖ.* 2017. Т. LXI. № 2. С. 60–67.
18. **Nikolaeva O., Ageeva T., Koifman O.** Synthesis of a methylpheophorbide a copolymers and methylmethacrylate in a solution. *J. Porph. Phthal.* 2008. V. 12. N 3–6. P. 437.
19. **Березин Д.Б.** Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд. 2010. 424 с.
20. **Березин Б.Д., Березин Д.Б.** Хромофорные системы макроциклов и линейных молекул. М.: Красанд. 2013. 240 с.
21. **Купцов А.Х., Жижин Г.Н.** Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера. 2013. 696 с.
22. **Nikolaeva I.A., Morozova J.V., Zavalova M.G., Novikov R.A., Tkachev Ya.V., Timofeev V.P., Misharin A.Yu., Ponomarev G.V.** Natural chlorins modified with cholesterol moiety. synthesis, characteristics, copper complexes, and entrapment in phospholipid vesicles. *Macroheterocycles.* 2010. V. 3. N 2–3. P. 150–156. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.150.
23. **Березин М.Б.** Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. М.: КРАСАНД. 2008. 256 с.
24. **Агеева Т.А., Глазкова М.Е., Койфман О.И., Николаева О.И.** Исследование растворимости метилфеофорбида “а” и его медного комплекса в органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 135–137.
25. **Николаева О.И., Усачёва Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.** Влияние включения порфирина в полимерную цепь сополимера стирола и глицидилметакрилата на свойства её растворов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. № 24. С. 82–85.
26. **Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений.** Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД. 2019. 848 с.
8. **Shtilman M.I.** Polymers of medical and biological purpose: a textbook for universities. M.: Akademkniga. 2006. 400 p. (in Russian).
9. **Askarov K.A., Ageeva T.A., Rashidova S.T.** Waste of sericulture. Ways of their processing, prospects of application. Ed. by O.I. Koifman. M.: Khimiya. 2008. 219 p. (in Russian).
10. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I., Rumyantseva Yu.V., Koifman O.I.** Interaction of zinc complex of meso-tetraphenylporphyrin with organic peroxides in solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 3. P. 104–108 (in Russian).
11. **Kurenkov V.F., Budarina L.A., Zaikin A.E.** Practicum on chemistry and physics of high-molecular compounds. M.: KolosS. 2008. 395 p. (in Russian).
12. **Gordon A., Ford R.** Sputnik khimika. M.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).
13. **Weissberg A., Proskauer E., Riddick J., Stibbons E.** Organic solvents. Physical properties and methods of cleaning. M.: Izd-vo inostr. lit-ry. 1958. 520 c. (in Russian)
14. **Kurmaz S.V., Perepelitsina E.O.** Three-dimensional radical polymerization of di(meth)acrylates in the presence of cobalt (II) porphyrin. *Izv. AN Ser. Khim.* 2006. V. 5. P. 807–810 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-006-0340-x.
15. **Monakov Yu.B., Koifman O.I., Ageeva T.A., Islamova R.M., Nasretdinova R.N.** Porphyrins and their metal complexes in the radical polymerization of vinyl monomers. In: *Uspekhi Khimii Porfirinov.* V. 5. SPb.: NII Khimii SPbGU. 2007. P. 293–314 (in Russian).
16. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers. *Macroheterocycles.* 2011. V. 4(2). P. 97–105. DOI: 10.6060/mhc2011.2.06.
17. **Nikolaeva O.I., Ageeva T.A., Koifman O.I.** Synthesis and investigation of copolymers of glycidyl methacrylate and methylpheophorbide a and in solution. *Ross. Khim. Zhurn.* 2017. V. LXI. N 2. P. 60–67 (in Russian).
18. **Nikolaeva O., Ageeva T., Koifman O.** Synthesis of a methylpheophorbide a copolymers and methylmethacrylate in a solution. *J. Porph. Phthal.* 2008. V. 12. N 3–6. P. 437.
19. **Berezin D.B.** Macrocylic effect and structural chemistry of porphyrins. M.: Krasand. 2010. 424 p. (in Russian).
20. **Berezin B.D., Berezin D.B.** Chromophore systems of macrocycles and linear molecules. M.: Krasand. 2013. 240 p. (in Russian).
21. **Kuptsov A.H., Zhizhin G.N.** Fourier-CR and Fourier-IR spectra of polymers. M.: Tekhnosfera. 2013. 696 p. (in Russian).
22. **Nikolaeva I.A., Morozova J.V., Zavalova M.G., Novikov R.A., Tkachev Ya.V., Timofeev V.P., Misharin A.Yu., Ponomarev G.V.** Natural chlorins modified with cholesterol moiety. synthesis, characteristics, copper complexes, and entrapment in phospholipid vesicles. *Macroheterocycles.* 2010. V. 3. N 2–3. P. 150–156. DOI: 10.6060/mhc2010.2-3.150.
23. **Berezin M.B.** Thermochemistry of Solvation of Chlorophyll and Related Compounds. M.: Krasand. 2008. 256 p. (in Russian).
24. **Ageeva T.A., Glazkova M.E., Koifman O.I., Nikolaeva O.I.** Study of the solubility of methylpheophorbide “a” and its copper complex in organic solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 2. P. 135–137 (in Russian).
25. **Nikolaeva O.I., Usacheva T.S., Ageeva T.A., Koifman O.I.** The effect of the inclusion of porphyrins in the polymer chair of a copolymer of styrene and glycidylmethacrylate on the properties of its solution. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2012. N 24. P. 82–85 (in Russian).
26. **Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds.** Ed. by O.I. Koifman. M.: LENAND. 2019. 848 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 08.04.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 17.08.2020