

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА

В. Д. Орлов, В. Г. Удовицкий<sup>1</sup>

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина,*

*<sup>1</sup>Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,*

*Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 11. 09. 2014

В обзоре рассмотрены свойства и разнообразные применения синтетического азотсодержащего макроциклического соединения дибензотетрааза[14]аннулена (ТАА), являющегося аналогом природного соединения порфирина. Установлено, что после первого синтеза данного вещества оно активно изучалось и использовалось в химии и различных химических технологиях. В последние годы значительно расширилась область использования ТАА и различных материалов на его основе, и они сейчас находят широкое применение в биохимии, медицине, фармакологии, а также в технике и электронике.

**Ключевые слова:** азотсодержащие макроциклические соединения, порфирин, фталоцианин, дибензотетрааза[14]аннулен, применение.

## ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ РЕЧОВИН І МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АНУЛЕНУ

В. Д. Орлов, В. Г. Удовицкий

В огляді розглянуто властивості та різноманітні застосування синтетичної азотвмісної макроциклическої сполуки дибензотетрааза[14]анулену (ТАА), яка подібна природній сполуці порфірину. Виявлено, що після першого синтезу цієї сполуки вона активно досліджувалась в хімії та різних хімічних технологіях. В останні роки значно розширилась область застосування ТАА та різноманітних матеріалів на його основі, і вони знаходять зараз широке застосування в біохімії, медицині, фармакології, а також в техніці та електроніці.

**Ключові слова:** азотовмісні макроциклическі сполуки, порфірин, фталоціанін, дибензотетрааза[14]анулен, використання.

## THE DIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE-BASED COMPOUNDS AND MATERIALS: PROPERTIES AND APPLICATIONS

V. D. Orlov, V. G. Udovitskiy

The properties and various applications of synthetic nitrogen-containing macrocyclic compound dibenzotetraaza[14]annulene (TAA), which is an analog of the natural compound porphyrin, are reviewed. It is found that after the first synthesis of this compound it is actively studied and used in chemistry and various chemical technologies. In recent years significantly expanded the scope of use of the TAA and the different materials based on it, and now they are widely used in biochemistry, medicine, pharmacology, as well as in engineering and electronics.

**Keywords:** nitrogen-containing macrocyclic compounds, porphyrins, phthalocyanines, dibenzotetraaza[14]annulene, applying.

### ВВЕДЕНИЕ

Макроциклические гетероциклы с четырьмя эндо-атомами азота привлекают значительное внимание исследователей, прежде всего, благодаря способности образовывать комплексы с ионами металлов. К ним, в частности, относятся природные металлокомплексы порфирина (соединение I, рис. 1), которые играют важнейшую роль в ряде

процессов, протекающих в животном и растительном мире. Это гемоглобин (комплекс  $Fe^{2+}$ ), обеспечивающий транспорт кислорода в системе кровообращения человека и других животных, и хлорофиллы (комплексы  $Mg^{2+}$ ), входящие в состав пигментов растений и обеспечивающие протекание фотосинтеза в них [1].

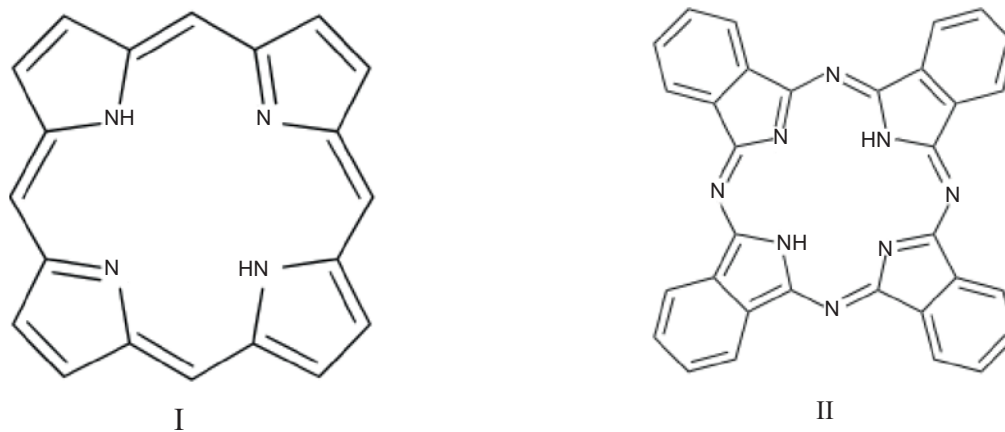


Рис. 1. Порфирин (I) и фталоцианин (II)

Синтетическим аналогом порфирина является фталоцианин (соединение II, рис. 1). На основе порфирина и фталоцианина созданы катализаторы, лекарственные средства, органические полупроводники, жидкие кристаллы, сенсоры, солнечные элементы, транзисторы, материалы для нелинейной оптики и пр. [2]. В настоящее время по порфиринам и фталоцианинам имеется огромное количество разного рода публикаций и даже издается специализированный научный журнал «Journal of Porphyrins and Phthalocyanines».

Макроциклический каркас, лежащий в основе молекул порфирина и фталоцианина, как видно из рис. 1, является 16-членным. Известными, но менее изученными аналогами порфирина, являются трааза[14]аннулены (ТАА), макроциклический лиганд которых является 14-членным (соединение III, рис. 2).

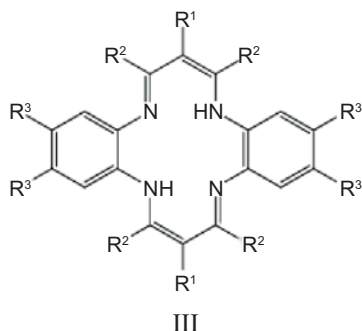


Рис. 2. Дибензотетрааза[14]аннулен

ТАА относятся к классу синтетических макроциклических соединений. Первая публикация об их синтезе, по-видимому, относится к 1968 г. [3]. Изначально после их открытия основное внимание, уделялось

разработке методов синтеза этих соединений и изучению их физико-химических свойств. Результаты этих исследований освещены, в частности, в обзорах [4, 5].

ТАА, как и порфирины, обладают единой сопряженной  $\pi$ -электронной системой химических связей. Однако, в отличие от порфиринов, для которых строго выполняется правило ароматичности Хюккеля ( $4n + 2$ )  $p$ -электронов, циклическая  $\pi$ -электронная система ТАА содержит ( $4n$ )  $p$ -электронов и формально по данному правилу они являются антиароматическими системами. По этой причине молекулы ТАА по сравнению с чрезвычайно конформационно жесткими и плоскими порфиринами являются более гибкими и их конформация может изменяться от плоской до т. н. «седлообразной» в зависимости от размера введенного иона-комплексообразователя, а также типа периферических заместителей. Молекулы ТАА по сравнению с порфиринами имеют несколько меньший (примерно на 0,1 Å) размер внутренней полости [4, 6], определяемый как среднее расстояние между атомами N.

Благодаря этим особенностям строения молекул ТАА они привлекают внимание исследователей и в настоящее время уже изучено много различных их производных — металлокомплексов, периферически-замещенных производных, молекулярных кристаллов на их основе, гибридных материалов и пр. Вследствие большого разнообразия молекул данного типа и широких возможностей варьирования их свойств как

на этапе синтеза, так и при последующих физико-химических воздействиях, существуют широкие возможности их практического применения в различных областях. Анализ наиболее интересных и перспективных исследований в этой области и стал целью настоящего обзора.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТАА В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Практически важным свойством ТАА, которое было выявлено и начало использоваться одним из первых, является их активность в различных электрохимических взаимодействиях. Это обеспечивает возможность их использования в катализе. Оказалось, в частности, что различные металлокомплексы ТАА являются активными катализаторами восстановления молекулярного кислорода [7], окисления водно-спиртовых (метанол, этанол, пропанол) растворов [8—11], разложения пероксида водорода [12, 13]. Это дает возможность использования таких комплексов в топливных элементах и пр. Активное поведение ТАА во многих электрохимических процессах позволило создать на их основе ряд чувствительных и селективных потенциометрических электродов для аналитических целей. На основе NiТАА создан электрод для определения  $\text{SO}_2$  в сточных водах сернокислотного производства [13], ионов  $\text{Ni}^{+2}$  в жидких средах [14], иода в лекарственных препаратах [15]. Существенное влияние иода на электрофизические свойства ТАА позволило получить на их основе высокопроводящие органические металлы [16], а также создать твердоэлектролитные химические источники тока на основе систем  $\text{Li}/\text{I}_2$  и  $\text{Ag}/\text{I}_2$  [17, 18]. В то же время было установлено, что NiТАА является ингибитором коррозии стали в кислых средах [19].

## БИОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТАА В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАКОЛОГИИ

Высокое структурное и химическое сходство между активными в биохимических процессах природными порфиринами и синтезированными ТАА позволило предположить

существование у некоторых производных ТАА биохимической активности, что было подтверждено экспериментальными исследованиями в ряде лабораторий.

Одним из активно разрабатываемых сейчас направлений в создании лекарств для лечения ряда тяжелых заболеваний, в частности, раковых и инфекционных, является создание препаратов, действующих на молекулярном уровне. Одной из биологических мишеней, на которые должны воздействовать такие лекарства, являются нуклеиновые кислоты — ДНК и РНК.

Сейчас уже хорошо известна способность различных производных порфиринов связываться с ДНК интеркаляцией или внешнепочечным связыванием. За счет такого связывания блокируются участки молекул, ответственные, например, за репродукцию раковых клеток, болезнетворных вирусов и пр. [20]. Оказалось, что некоторые производные ТАА также обладают свойством связываться с ДНК и РНК и проявляют антипролиферативную активность по отношению к раковым клеткам человека [21, 22]. Однако данные исследования находятся только на начальном этапе. Было обнаружено также антимикробное, антибактериальное и фунгицидное действие некоторых производных ТАА.

Комплексы Pd(II), Pt(II), Rh(III) и Ir(III) соединения IV, представленного на рис. 3, обнаружили антибактериальное действие против *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, а также фунгицидную активность против грибов *Aspergillus-niger*, *Aspergillus-glaucus* и *Fusarium odum* [23], а комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) — против грибов *Fusarium moniliformae* и *Rhizoctonia solani* [24].

Следует отметить, что синтезируются и исследуются свойства также и других тетрааза[14]аннуленов, но не содержащих аннелированных бензольных ядер. Так, было установлено, что Mn(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) и Pt(II)-металлокомплексы тетраазааннулена Y, показанного на рис. 3, обладают фунгицидным действием против широко распространенных вредоносных грибов *Fusarium odum*, *Aspergillus niger* и *Rhizoctonia bataticola* и действие некоторых из них даже превосходит

известный коммерческий препарат хлороталонил (Hlorothalonil) [25].

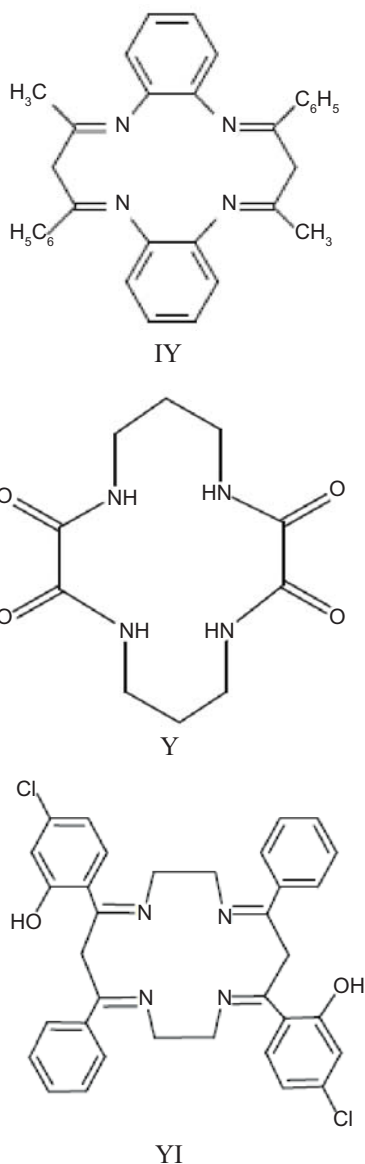


Рис. 3. Молекулярная структура соединений IV—VI

Комплексы La(III), Ce(III) и Pr(III) тетраазааннулена VI (рис. 3) подавляют микробы типа стафилококк золотистый (*Staphylococcus aureus*) и кишечная палочка (*Escherichia coli*), а также грибы *Aspergillus niger* and *Trichoderma viride* [26].

Обнаружено также, что некоторые производные ТАА обладают ферментативными свойствами, например, Fe(III)-комплекс катализирует разложение пероксида водорода на молекулярный кислород и воду [27, 28]. Такую же очень важную функцию выполняет природный фермент каталаза, который участвует в тканевом дыхании и содержится почти во всех живых организмах. В работе

[29] показано, что некоторые производные ТАА могут выполнять функцию хиральных рецепторов, т. е. разделения хиральных изомеров (хиральное распознавание), чему сейчас уделяется серьезное внимание в фармакологии.

### ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ТАА В ТЕХНИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ

Исследования ТАА, касающиеся их применения в технике и электронике, пока еще не столь разнообразны и многочисленны по сравнению с рассмотренными выше работами химико-технологического и медико-биологического направлений, особенно по сравнению со фталоцианином II (рис. 1) и его производными, которые уже применяют при создании молекулярных проводников, электрохромных материалов, материалов для спинтроники, материалов нелинейной оптики, молекулярных наномангнитов, солнечных элементов, сенсоров, полевых транзисторов и пр. [30—33].

Есть все основания предполагать, что ТАА, являясь в определенной мере аналогом фталоцианина, и в то же время, отличаясь от него структурой и свойствами (количеством атомов азота, размером макроцикла, степенью делокализации  $\pi$ -электронной системы, спектром оптического поглощения, шириной запрещенной зоны и пр.), найдут такое же широкое применение в технике и электронике. И эти предположения подтверждаются увеличивающимся в последнее время интересом и количеством публикаций, касающихся данного органического полупроводника. В одной из первых работ [34], посвященных изучению температурной зависимости электропроводности микрокристаллов лигандов, металлокомплексов и легированных иодом ТАА, был установлен полупроводниковый характер электропроводности исследованных кристаллов, а после их окисления иодом они приобрели высокую электропроводность металлического типа. Эта информация стимулировала дальнейшие исследования ТАА как нового материала для электронной техники.

Возможно первым документом, в котором патентовались полупроводниковые свойства



ТАА и влияние на них различных газов, стал немецкий патент [35]. В последующих исследованиях была установлена высокая зависимость электропроводности кристаллов и тонких пленок различных производных ТАА от окружающей их газовой среды. Это позволило создать на основе тонких пленок данного органического полупроводника высокочувствительные и быстродействующие сенсоры токсичных газов акцепторной природы, в частности,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и пр. [36—42]. При этом было установлено, что не только комплексообразование с металлами, а и химическое модифицирование ТАА по периферии молекул, позволяет изменять их хемочувствительные свойства и создавать сенсоры с заданными характеристиками [43]. А в патенте [44] и статье [45] описывается возможность использования производного ТАА (УП, рис. 4) при изготовлении оптических лазерных дисков для хранения информации.

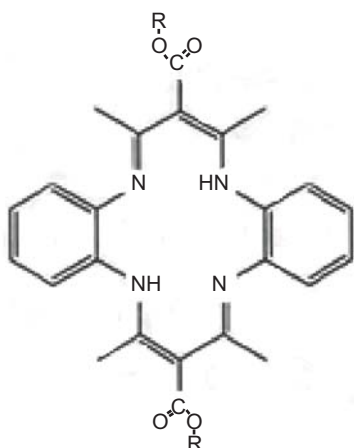


Рис. 4. Молекулярная структура соединения УП

В активно развивающейся сейчас молекулярной электронике центральное место занимает разработка тонкопленочных полевых транзисторов с использованием в качестве активного слоя пленок органических полупроводников. Уже достигнуты результаты, позволяющие предполагать, что такие транзисторы, являющиеся более дешевыми и простыми в изготовлении, чем транзисторы на основе неорганических полупроводников, но уступающие им пока по ряду технических характеристик (быстродействие, стабильность), займут серьезное место на рынке электронных приборов.

Пленки ТАА представляют значительный интерес в плане создания различных тонкопленочных электронных устройств вследствие высокой технологичности их получения, хорошей воспроизводимости характеристик, высокой термической, временной и эксплуатационной стабильности [41, 46]. В работе [47] исследуются свойства тонких пленок  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Co(II)}$ -комплексов ТАА и созданных на их основе полевых транзисторов. Продемонстрировано наличие значительного полевого эффекта в таких пленках и работоспособность транзисторов, созданных на их основе. Однако подвижность основных носителей тока (дырок) в исследованных пленках была еще довольно низкой ( $\sim 10^{-5}$ — $10^{-9}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Это авторы связывают с наличием в пленке большого количества зерен и межзеренных границ, затрудняющих перенос носителей в пленках.

#### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТАА

Кристаллическая структура тонких пленок органических полупроводников играет важную роль в работе созданных на их основе электронных приборов. Для достижения высокого быстродействия носителей тока в пленках требуется обеспечение их высокого структурного совершенства, приближающегося к структурному совершенству монокристаллов, с тем, чтобы свести к минимуму рассеяние носителей на разного рода структурных дефектах и несовершенствах в пленках. Для безметалльного и незамещенного лиганда ТАА по информации, содержащейся в Кембриджском центре структурных данных, известно две кристаллические полиморфные формы, образующие решетки моноклинной сингонии. Одна из них (шифр «GAGVAL») имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a$  — 9,096 Å;  $b$  — 10,648 Å;  $c$  — 14,915 Å;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta = 95,93^\circ$  [48], а вторая (шифр «GAGVAL 01»):  $a$  — 14,926 Å;  $b$  — 5,234 Å;  $c$  — 19,570 Å;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta = 112,20^\circ$  [49]. Эти результаты получены при температуре 295 К. Вопрос о температурном диапазоне стабильности каждой из этих форм и условиях их взаимного превращения остается еще невыясненным,

однако в [48] отмечались различия в структуре кристаллов, полученных кристаллизацией из ксилола, и сублимацией с последующей конденсацией вещества в ампуле.

Особенностью кристаллического строения пленок ТАА является возможность достаточно легкого достижения их текстурированности, т. е. преимущественной ориентации кристаллитов относительно подложки [37, 47, 50—53]. Это важная особенность с точки зрения их практического применения, т. к. текстурированные пленки по сравнению с разупорядоченными поликристаллическими обладают более стабильными эксплуатационными и временными характеристиками. Более того, нами было установлено [53, 54], что при вакуумном напылении очень часто образуются пленки, обладающие полиморфной структурой, т. е. имеющие в своем составе кристаллиты обеих полиморфных модификаций, известных для монокристаллов. Эта особенность еще слабо изучена, однако должна учитываться при изготовлении, исследовании свойств и практическом применении пленок, т. к. соотношение полиморфных фаз в ряде случаев может влиять на характеристики пленок и приборов на их основе [55]. Важной характеристикой полупроводниковых пленок при их практическом применении в электронных устройствах является оптическая ширина запрещенной зоны  $\Delta E$ . В наших исследованиях для наноразмерных пленок безметаллового ТАА, полученных методом термического напыления в вакууме, в чистом воздухе  $\Delta E$  составила  $\sim 2,53$  эВ [56].

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТАА ПРИ СОЗДАНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В связи с развитием нанотехнологий и огромным интересом к органическим наноматериалам [57], в частности, к нанокompозитным материалам, перспективным является возможность создания таких материалов с использованием ТАА. В работе [58] описаны электроды из нанопористого стекла викор, в поры которого методом диффузии вводился тетраметильный Ni(II) или Mn(III)-комплекс ТАА. Такие композитные электроды могут

быть использованы в процессе каталитического дегалогенирования, например, йодгексана и бромгексана. В [59] по золь-гель технологии был получен эффективный катализатор эпоксидирования циклооктана в виде наночастиц Al (матрица) и иммобилизованных на и в них частицах тетраметильного Ni(II)-комплекса ТАА.

Новые углеродные материалы — фуллерены, углеродные нанотрубки, графены, позволяющие создавать материалы различного функционального назначения с уникальными свойствами, также привлекают внимание специалистов в плане создания на их основе гибридных материалов с использованием ТАА.

Растворимость фуллеренов и ТАА в одних и тех же растворителях или их смесях при смешении их индивидуальных растворов позволяют получать комплексы, образованные данными соединениями. Прочность таких комплексов обеспечивается близким соответствием формы и размеров ТАА (изогнутая кресловидная форма некоторых производных, например, тетраметильных ТАА, рис. 5) и фуллеренов (выпуклая шаровидная форма, например, молекул C<sub>60</sub>, рис. 5).

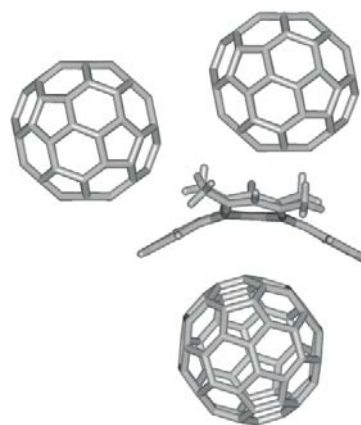


Рис. 5. Пространственное расположение молекул C<sub>60</sub> и тетраметильного ТАА

В работе [60] при смешивании растворов тетраметильного Ni-, Cu- или Zn- металлокомплекса ТАА в смеси растворителей толуол-дисульфид углерода или толуол-гексан с раствором фуллерена C<sub>60</sub> в такой же смеси был получен комплекс [(C<sub>60</sub>)M(ТМТАА)] (M = Ni, Cu или Zn), который затем мог кристаллизоваться с образованием решетки моноклинной сингонии. В [61] аналогичным

образом в виде раствора и кристаллов был получен комплекс  $[(C_{60})Ni(TM_{2}AA)]$ . Обзор исследований по получению новых гибридных материалов методом сокристаллизации из растворов металлокомплексов (порфиринов и ТАА) и фуллеренов ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) выполнен в [62].

В работах [63—66] рассматриваются теоретические (молекулярное моделирование) и экспериментальные исследования композитных материалов на основе ТАА и углеродных нанотрубок. Результаты моделирования показали, что молекулы различных производных ТАА имеют различную преимущественную энергетически выгодную ориентацию относительно оси углеродных нанотрубок. Молекулы безметалльного лиганда  $H_2$ ТАА ориентируются более длинной частью молекулы (осью, на которой находятся бензольные кольца) вдоль оси нанотрубки (рис. 6), а молекулы металлокомплексов тетраметильных ТАА — поперек оси нанотрубок (рис. 7). При этом, как видно из рис. 6 и 7, обе молекулы (и незамещенного лиганда, и тетраметильного металлокомплекса) изгибаются вокруг нанотрубок даже без ковалентного взаимодействия с ними.

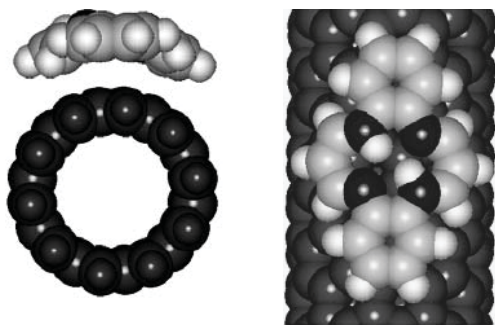


Рис. 6. Ориентация молекулы безметалльного лиганда ТАА и УНТ

Совсем недавно была опубликована работа [67], в которой рассматривается нековалентная функционализация наночастиц графена молекулами опять же тетраметильного металлокомплекса ТАА. Учитывая наличие огромного многообразия различных производных ТАА и углеродных нанотрубок, фуллеренов и графена, можно предполагать возможность создания на их основе большого количества гибридных материалов с различными свойствами, которые будут весьма

ценными и откроют новые возможности практического применения таких материалов.

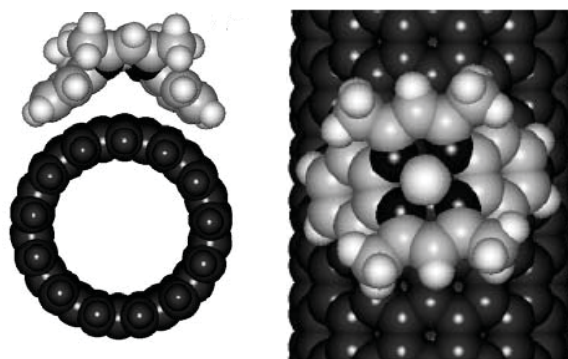


Рис. 7. Ориентация молекулы металлокомплекса тетраметильного ТАА и УНТ

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный выше обзор опубликованных материалов свидетельствует о значительном интересе исследователей и все возрастающем и разнообразном практическом использовании вещества ТАА и различных материалов на его основе. В материаловедении при создании и изучении свойств неорганических материалов уже давно рассматривается и применяется на практике научно обоснованная последовательность: состав → структура → свойство материала. При создании материалов из органических соединений следует принимать во внимание как молекулярную структуру используемого органического соединения, так и кристаллическую структуру образованного им молекулярного кристалла.

В последние годы в связи с развитием нанотехнологий была надежно установлена зависимость свойств различных объектов от их размера, которая имеет место в области наноразмеров. Поэтому в материаловедении органических материалов сейчас следует принимать во внимание следующую цепочку: состав → молекулярная структура → кристаллическая структура → размер → свойство материала. И каждое из звеньев этой цепочки может существенно влиять на конечный результат, т. е. на свойства материала, и, как результат — на возможности его практического применения.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека: В 2-х томах. Т. 1. Пер. с англ. — М.: Мир, 1993. — 384 с.
2. The Porphyrin Handbook. Vol 6. Applications: Past, Present and Future Kadish K. M. / K. M. Smith, R. Guilard, Eds. — New York: Academic Press, 2000. — 346 p.
3. Hiller H., Dimroth P., Pfitzner H. 5,14-Dihydrodibenzo[*b, i*][5.9.14.18]tetraaza[14]annulene, ein makrocyclischer Chelat-Bildner // Justus Liebig's Annalen der Chemie. — 1968. — Vol. 717. — No. 1. — P. 137—147.
4. Mountford P. Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry // Chemical Society Reviews. — 1998. — Vol. 27. — No. 2. — P. 105—115.
5. Куликов О. В., Павловский В. И., Андронати С. А. Дибензотетраазамакрогетероциклы: синтез и свойства // Химия гетероциклических соединений. — 2005. — № 12. — С. 1763—1795.
6. Khaledi H., Olmstead M. M., Ali H. M., Thomas N. F. Indolenine meso-Substituted Dibenzotetraaza[14]annulene and its Coordination Chemistry toward the Transition Metal Ions MnIII, FeIII, CoII, NiII, CuII, and PdII // Inorg. Chem. — 2013. — Vol. 52. — No. 4. — P. 1926—1941.
7. Behret H., Clauberg W., Sandstede G. Reaction control for oxygen reduction by covering the electrode with a metal chelate // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. — 1976. — Vol. 74. — No. 3. — P. 393—395.
8. Issahary D. A., Ginzburg G., Polak M., Meyerstein D. Electrocatalytic oxidations on chemically modified electrodes prepared by anodic deposition of a nickel complex with a tetraazamacrocyclic ligand // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1982. — No. 8. — P. 441—442.
9. Roslonek G.; Taraszewska J. Electrocatalytic oxidation of alcohols on glassy carbon electrode electrochemically modified with nickel tetraazamacrocyclic complexes // J. Electroanal. Chem. — 1992. — Vol. 325. — No. 1—2. — P. 285—300.
10. Ciszewski A. Catalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode electrochemically modified by a conductive NiIII-curcumin film // Electroanalysis. — 1995. — Vol. 7. — No. 12. — P. 1132—1135.
11. Liu S-J. Kinetics of methanol oxidation on poly(Ni<sup>II</sup>-tetramethyldibenzotetraaza[14]annulene)-modified electrodes // Electrochimica Acta. — 2004. — Vol. 49. — No. 19. — P. 3235—3241.
12. Hashemnia S., Mehranpour A. M., Rezvani S. et al. Synthesis, electronic spectroscopy, electrochemistry and catalytic activity of a new Co(II) complex of 1, 4, 8, 11-tetraaza[14]annulene derivative // Synthetic Metals. — 2014. — Vol. 187. — P. 68—74.
13. Li H., Tu H., Cai Q. et al. Determination of sulfur dioxide in vitriol plant wastewater by using a polyNiMe4TAA electrochemically modified Pt microelectrode // Analyst. — 2001. — Vol. 126. — No. 5. — P. 669—672.
14. Gupta V. K., Prasad R., Kumar P., Mangla R. New nickel (II) selective potentiometric sensor based on 5, 7, 12, 14-tetramethyldibenzotetraazaannulene in a poly(vinyl chloride) matrix // Analytica Chimica Acta. — 2000. — Vol. 420. — No. 1. — P. 19—27.
15. Ying M., Yuan R., Zhang X-M., Li Z.-Q. Highly Selective Iodide Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Nickel (II) Tetraazaannulene Macrocyclic Complex // Analyst. — 1997. — Vol. 122. — No. 10. — P. 1143—1146.
16. Hunziker M., Bruno Hilti B., Rihs G. Metallic Conductivity in Metal Tetraaza[14]Annulene Iodides: The Crystal Structures of Dihydrodibenzo-[*b, i*]-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecinenickel and -palladium Iodides // Helvetica chimica acta. — 1981. — Vol. 64. — No. 1. — P. 82—89.
17. Exnar I., Hunziker M. Lithium-iodine batteries based on metal dibenzo(*b, i*)-1, 4, 8, 11)Tetraaza(14)annulene-iodine charge transfer complexes // Journal of Power Sources. — 1988. — Vol. 22. — No. 1. — P. 69—76.
18. Hunziker M. Solid electrolyte cell and iodine-doped metal complexes as the cathode material. — US Patent 4, 584, 251, Int. cl. H01M 4/60, 1986.
19. Zhao P., Zhong C., Hunag L. et al. Corrosion inhibition of dibenzo [1, 4, 8, 11] tetraaza[14]annulene nickel on steel in 1 M HCl // Corrosion science. — 2008. — Vol. 50. — No. 8. — P. 2166—2171.
20. Mezo G., Herényi L., Habdas J. et al Syntheses and DNA binding of new cationic porphyrin-tetrapeptide conjugates // Biophysical Chemistry. — 2011. — Vol. 155. — No. 1. — P. 36—44.
21. Stojković M. R.<sup>1</sup>, Piantanida I., Kralj M., Marjanović M., Zinić M., Pawlica D., Eilmes J. The dicationic derivatives of DBTAA: Interactions with DNA/RNA and antiproliferative effects on human cell lines // Bioorg. Med. Chem. — 2007. — Vol. 15. — No. 4. — P. 1795—1801.



22. Stojkovic M. R., Marjanovic M., Pawlica D. et al. Cationic side-chains control DNA/RNA binding properties and antiproliferative activity of dicationic dibenzotetraaza[14]annulene derivatives // *New J. Chem.* — 2010. — No. 3. — P. 500—507.
23. Chandra S., Tyagi M., Agrawal S. Spectral and antimicrobial studies on tetraaza macrocyclic complexes of PdII, PtII, RhIII and IrIII metal ions // *Journal of Saudi Chemical Society.* — 2011. — Vol. 15. — No. 1. — P. 49—54.
24. Chandra S., Tyagi M., Agrawal S. Synthesis and characterization of a tetraaza macrocyclic ligand and its cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes // *J. Serb. Chem. Soc.* — 2010. — Vol. 75. — No. 7. — P. 935—941.
25. Tyagi M., Chandra S. Synthesis and spectroscopic studies of biologically active tetraaza-macrocyclic complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) and Pt(II) // *Journal of Saudi Chemical Society.* — 2014. — Vol. 18. — No. 1. — P. 53—58.
26. Mahadeo A. Sakhare, Santosh L. Khillare, Machindra K. Lande et al. Synthesis, characterisation and antimicrobial studies on La(III), Ce(III) and Pr(III) complexes with a tetraaza macrocyclic Ligand // *Advances in Applied Science Research.* — 2013. — Vol. 4. — No. 1. — P. 94—100.
27. Sustmann R., Korth H-G., Kobus D. et al. FeIII Complexes of 1, 4, 8, 11-Tetraaza[14]annulenes as Catalase Mimics // *Inorg. Chem.* — 2007. — Vol. 46. — No. 26. — P. 11416—11430.
28. Rauen U., Kettler-Thiel T., De Groot H. et al. Conversion of the Synthetic Catalase Mimic Precursor TAA-1 into the Active Catalase Mimic in Isolated Hepatocytes // *Chemical Biology & Drug Design.* — 2009. — Vol. 73. — No. 5. — P. 494—501.
29. Eilmes J., Michalski O., Wozniak K. New chiral receptors based on dibenzotetraaza[14]annulenes // *Inorganica Chimica Acta.* — 2001. — Vol. 317. — No. 1—2. — P. 103—113.
30. *Molecular materials* / Duncan W. Bruce, Dermot O'Hare, Richard I. Walton, Eds. — John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — 374 p.
31. Kymissis I. *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization.* — Springer, 2009. — 149 p.
32. *Organic Electronics. Structural and Electronic Properties of OFET* / edited by Christof Woll. — Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. — 2009. — 634 p.
33. Jianzhuang Jiang *Functional Phthalocyanine Molecular Materials.* — Verlag-Berlin-Heidelberg, Springer. — 2010. — 325 p.
34. Lin L-S., Marks T. J., Kannewurf C. R. et al. New class of electrically conductive metal-lomacrocycles: iodine-doped dihydrodibenzo[*b, i*][1, 4, 8, 11]tetraazacyclotetradecine complexes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1980. — No. 20. — P. 954—955.
35. Honeybourne C. L., Ewen R. J. Semiconductor, патент DE3244453 A1, дата приоритета — 1 декабря 1981 г., дата публикации — 23 июня 1983 г.
36. Honeybourne C. L., Hill C. A. S., Ewen R. J. The use of conjugated organic macrocycles as the active elements in toxic gas sensors // *Proc. 2-nd International Conf. on Chemical Sensors.* — Bordeaux (France). — 1986. — P. 111—114.
37. Орлов В. Д., Удовицкий В. Г. Физико-химические исследования некоторых фталоцианинов и тетраазааннуленов-газочувствительных компонентов химических сенсоров // *Мат. межд. конф. «SENSOR-TECHNO-93».* — Санкт-Петербург. — 1993. — 283 с.
38. Орлов В. Д., Колос Н. Н., Удовицкий В. Г. Датчик загазованности воздуха галогенами АС СССР № 1770877 МКИЗ G01N 27/12, опубл. 23. 10. 92, бюл. № 39.
39. Kryglenko I. V., Snopok B. A., Shirshov V. M., Vengher E. F. Digital aroma technology for chemical images of complex mixtures // *Semiconductor Physics, Quant. Electronics and Optoelectronics.* — 2000. — Vol. 3. — No. 4. — P. 529—541.
40. Yamana M., Shinozaki M., Kashiwazaki N. Gas-sensing properties of Cu-tetraazaannulene thin films // *Sensors and Actuators. b. chemical.* — 2000. — Vol. 66. — No. 1 — P. 299—302.
41. Slipchenko N. I., Udovitskiy V. G., Orlov V. D. Thin films of organic semiconductors for gas sensors development // *Functional Materials.* — 2003. — Vol. 10. — No. 3 — P. 559—564.
42. Слипченко Н. И., Удовицкий В. Г. Тенденции развития и конструктивно-технологические особенности полупроводниковых газовых сенсоров на основе органических полупроводников // *Труды I-го Межд. радиоэлектронного форума «Прикладная электроника. Состояние и перспективы развития» (МРФ-2002), Харьков.* — 2002. — С. 500—501.
43. Удовицкий В. Г., Орлов В. Д. Вплив хімічного модифікування тонких плівок дибензотетрааза[14]ануленів на їх хемочутливі властивості // *Матеріали XIX Української конференції з органічної хімії, Львів.* —

2001. — 136 с.
44. Bin Y., Yi J., Zhang F. Dibenzotetraaza[14]annulene compound and preparation method and application thereof, Патент КНР CN101157660 А, дата приоритета 9 ноября 2007 г., дата публикации 9 апреля 2008 г.
  45. Bin Y., Zhao F., Huang L. et al. Dibenzotetraaza [14]annulene materials for recordable blue laser optical disk // *Proceeding of SPIE*. — 2007. — Vol. 6827, Quantum Optics, Optical Data Storage, and Advanced Microlithography. — P. 682712(1—4).
  46. Удовицький В. Г. Властивості і практичне використання в електроніці тонких плівок органічного напівпровідника дигідродибензотетраазаанулену та його похідних. Тези доповідей III Міжн. науково-практичної конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2014), 20—23 травня 2014 р., м. Кременчук, Україна. — С. 179—180.
  47. Whyte A. M., Shuku Y., G., Nichol G. S. et al. Planar Ni(II), Cu(II) and Co(II) tetraaza[14]annulenes: structural, electronic and magnetic properties and application to field effect transistors // *J. Mater. Chem.* — 2012. — No. 22 — P. 17967—17975.
  48. Sister E., Gottfried V., Kapon M. et al. Structural characterization of the product of oxidation of a macrocyclic cobalt(II) complex in pyridine solution // *Inorg. Chem.* — 1988. — Vol. 27. — No. 4 — P. 600—604.
  49. Azuma N., Tani H., Ozawa T. et al. A Crystal Modification of Dibenzotetraaza[14]annulene: X-Ray Molecular Structure and Proton Tautomerism of the Highly *n*-Conjugated Form // *J. Chem. Soc. Perkin Trans., II*. — 1995. — No. 2 — P. 343—348.
  50. Орлов В. Д., Удовицький В. Г., Орлова Н. М. та ін. Вакуумне нанесення тонких плівок органічних напівпровідників і дослідження їх будови // *Мат. Міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок. Ч. II, Івано-Франківськ (Україна)*. — 1995. — 333 с.
  51. Орлов В. Д., Удовицький В. Г. Вакуумное напыление тонких пленок органических полупроводников и исследование их структуры // *Технол. и конструир. в электрон. аппарат.* — 2001. — № 6. — С. 9—11.
  52. Snopok B. A., Lampeka Ya. D. Thin films of organic molecular crystals (OMC) possessing type B lattice: spatial structure of dibenzotetraazaannulene film is related to its thickness // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics*. — 1999. — Vol. 2. — No. 2. — P. 69—72.
  53. Удовицький В. Г. Рентгеновское исследование кристаллической структуры тонких пленок дибензотетрааза[14]аннулена // *Фізична інженерія поверхні*. — 2003. — Т. 1. — № 3—4. — С. 310—315.
  54. Удовицький В. Г. Исследование кристаллической структуры тонких пленок органического полупроводника-дигидродибензотетраазааннулена // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. — 2008. — Т. 6. — № 4. — С. 1343—1354.
  55. Удовицький В. Г., Кропотов А. Ю. Полиморфизм в тонких пленках органических полупроводников. *Збірн. наук. праць. Міжн. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» (FMMN'2010)*, Харків, 2010. — Т. 1. — С. 83—84.
  56. Удовицький В. Г. Дослідження спектру оптичного поглинання та ширини забороненої зони високоорієнтованих тонких плівок дигідродибензотетраазаанулену // *Фізична інженерія поверхні*. — 2009. — Т. 7. — № 1—2. — С. 82—86.
  57. *Organic nanomaterials: synthesis, characterization, and device applications / edited by T. Torres, G. Bottari, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2013, 601 p.*
  58. Mauricio J., Caiut A., Nakagaki S. et al. Nickel (II) and manganese(III) tetraazaannulenes complexes encapsulated in porous Vycor glass (PVG): investigation of catalytic activity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2004. — Vol. 222. — No. 1—2 — P. 213—222.
  59. Mauricio J., Caiut A., Nakagaki S. et al. Encapsulation of Tetraazaannulene Compounds in Matrix by Sol-Gel Process // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2003. — Vol. 28. — No. 1 — P. 57—64.
  60. Andrews P. C., Atwood J. L., Barbour L. J. et al. Supramolecular confinement of C<sub>60</sub>, S<sub>8</sub>, P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> and toluene by metal(II) macrocyclic complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1999. — No. 17 — P. 2927—2932.
  61. Croucher P. D., Nichols P. J., Raston C. L. Confinement of C<sub>60</sub> in an extended saddle shaped nickel (II) macrocycle // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1999. — No. 3 — P. 279—284.
  62. Ishii T., Aizawa N., Kanehama R. et al. Cocrystallites consisting of metal macrocycles with fullerenes // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2002. — Vol. 226. — No. 1—2 — P. 113—124.

63. Basiuk E. V., Rybak-Akimova E. V., Basiuk V. A. et al. Adsorption Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes with Tetraazaannulene Macrocyclic Complexes // *Nano Letters*. — 2002. — Vol. 2. — No. 11. — P. 1249—1252.
64. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Rybak-Akimova E. V. et al. Hybrid Materials Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Tetraazamacrocyclic Compounds — in book: *Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices* / Editors: P. V. Kamat, D. M. Guldi, F. Souza. — The Electrochemical society INC, Pennington, New Jersey, USA, 2003. — P. 375—381.
65. Basiuk V. A. Interaction of Tetraaza[14]annulenes with Single-Walled Carbon Nanotubes: A DFT Study // *J. Phys. Chem. B*. — 2004. — Vol. 108. — No. 52. — P. 19990—19994.
66. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Rybak-Akimova E. V. et al. Self-Assembly of Tetraazamacrocyclic Compounds on Single-Walled Carbon Nanotubes: Experimental and Theoretical Studies // *NSTI-Nanotech*. — 2004. — Vol. 3. — Ch. 5 — P. 198—201.
67. Basiuk E. V., Martínez-Herrera M., Álvarez-Zauco E. Noncovalent functionalization of graphene with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex // *Dalton Trans*. — 2014. — Vol. 43. — No. 20. — P. 7413—7428.
- Metal Ions MnIII, FeIII, CoII, NiII, CuII, and PdII // *Inorg. Chem*. — 2013. — Vol. 52. — No. 4. — P. 1926—1941.
7. Behret H., Clauberg W., Sandstede G. Reaction control for oxygen reduction by covering the electrode with a metal chelate // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*. — 1976. — Vol. 74. — No. 3. — P. 393—395.
8. Issahary D. A., Ginzburg G., Polak M., Meyerstein D. Electrocatalytic oxidations on chemically modified electrodes prepared by anodic deposition of a nickel complex with a tetraazamacrocyclic ligand // *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. — 1982. — No. 8. — P. 441—442.
9. Roslonek G.; Taraszewska J. Electrocatalytic oxidation of alcohols on glassy carbon electrode electrochemically modified with nickel tetraazamacrocyclic complexes // *J. Electroanal. Chem*. — 1992. — Vol. 325. — No. 1—2. — P. 285—300.
10. Ciszewski A. Catalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode electrochemically modified by a conductive NiII-curcumin film // *Electroanalysis*. — 1995. — Vol. 7. — No. 12. — P. 1132—1135.
11. Liu S-J. Kinetics of methanol oxidation on poly(Ni<sup>II</sup>-tetramethyldibenzotetraaza[14]annulene)-modified electrodes // *Electrochimica Acta*. — 2004. — Vol. 49. — No. 19. — P. 3235—3241.
12. Hashemnia S., Mehranpour A. M., Rezvani S. et al. Synthesis, electronic spectroscopy, electrochemistry and catalytic activity of a new Co (II) complex of 1, 4, 8, 11-tetraaza[14]annulene derivative // *Synthetic Metals*. — 2014. — Vol. 187. — P. 68—74.
13. Li H., Tu H., Cai Q. et al. Determination of sulfur dioxide in vitriol plant wastewater by using a polyNiMe4TAA electrochemically modified Pt microelectrode // *Analyst*. — 2001. — Vol. 126. — No. 5. — P. 669—672.
14. Gupta V. K., Prasad R., Kumar P., Mangla R. New nickel (II) selective potentiometric sensor based on 5, 7, 12, 14-tetramethyldibenzotetraazaannulene in a poly(vinyl chloride) matrix // *Analytica Chimica Acta*. — 2000. — Vol. 420. — No. 1. — P. 19—27.
15. Ying M., Yuan R., Zhang X-M., Li Z.-Q. Highly Selective Iodide Poly(vinyl chloride) Membrane Electrode Based on a Nickel(II) Tetraazaannulene Macrocyclic Complex // *Analyst*. — 1997. — Vol. 122. — No. 10. — P. 1143—1146.
16. Hunziker M., Bruno Hilti B., Rihs G. Metallic

## LITERATURA

1. Marri R., Grenner D., Mejes P., Roduell V. Bi-himiya cheloveka: V 2-h tomah. Vol. 1. Per. s angl. — M.: Mir, 1993. — 384 p.
2. The Porphyrin Handbook. Vol 6. Applications: Past, Present and Future Kadish K. M. / K. M. Smith, R. Guilard, Eds. — New York: Academic Press, 2000. — 346 p.
3. Hiller H., Dimroth P., Pfitzner H. 5,14-Dihydrodibenzo[*b, i*][5. 9. 14. 18]tetraaza[14]annulene, ein makrocyclischer Chelat-Bildner // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. — 1968. — Vol. 717. — No. 1. — P. 137—147.
4. Mountford R. Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry // *Chemical Society Reviews*. — 1998. — Vol. 27. — No. 2. — P. 105—115.
5. Kulikov O. V., Pavlovskij V. I., Andronati S. A. Dibenzotetraazamakrogeterocikly: sintez i svojstva // *Himiya geterociklicheskih soedinenij*. — 2005. — No. 12. — P. 1763—1795.
6. Khaledi N., Olmstead M. M., Ali N. M., Thomas N. F. Indolenine meso-Substituted Dibenzotetraaza[14]annulene and Its Coordination Chemistry toward the Transition

- Conductivity in Metal Tetraaza[14]annulene Iodides: The Crystal Structures of Dihydrodibenzo- $[b, i]$ -1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecinenickel and -palladium Iodides // *Helvetica chimica acta*. — 1981. — Vol. 64. — No. 1. — P. 82—89.
17. Exnar I., Hunziker M. Lithium-iodine batteries based on metal dibenzo( $b, i$ )-1, 4, 8, 11) Tetraaza(14)annulene -iodine charge transfer complexes // *Journal of Power Sources*. — 1988. — Vol. 22. — No. 1. — P. 69—76.
  18. Hunziker M. Solid electrolyte cell and iodine-doped metal complexes as the cathode material. — US Patent 4,584,251, Int. cl. H01M 4/60, 1986.
  19. Zhao P., Zhong C., Hunag L. et al. Corrosion inhibition of dibenzo[1, 4, 8, 11]tetraaza[14]annulene nickel on steel in 1 M HCl // *Corrosion science*. — 2008. — Vol. 50. — No. 8. — P. 2166—2171.
  20. Mezo G., Herényi L., Habdas J. et al Syntheses and DNA binding of new cationic porphyrin-tetrapeptide conjugates // *Biophysical Chemistry*. — 2011. — Vol. 155. — No. 1. — P. 36—44.
  21. Stojkovic M. R.<sup>1</sup>, Piantanida I., Kralj M., Marjanovic M., Zinz M., Pawlica D., Eilmes J. The dicationic derivatives of DBTAA: Interactions with DNA/RNA and antiproliferative effects on human cell lines // *Bioorg. Med. Chem*. — 2007. — Vol. 15. — No. 4. — P. 1795—1801.
  22. Stojkovic M. R., Marjanovic M., Pawlica D. et al. Cationic side-chains control DNA/RNA binding properties and antiproliferative activity of dicationic dibenzotetraaza[14]annulene derivatives // *New J. Chem*. — 2010. — No. 3. — P. 500—507.
  23. Chandra S., Tyagi M., Agrawal S. Spectral and antimicrobial studies on tetraaza macrocyclic complexes of PdII, PtII, RhIII and IrIII metal ions // *Journal of Saudi Chemical Society*. — 2011. — Vol. 15. — No. 1. — P. 49—54.
  24. Chandra S., Tyagi M., Agrawal S. Synthesis and characterization of a tetraaza macrocyclic ligand and its cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes // *J. Serb. Chem. Soc*. — 2010. — Vol. 75. — No. 7. — P. 935—941.
  25. Tyagi M., Chandra S. Synthesis and spectroscopic studies of biologically active tetraazamacrocyclic complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) and Pt(II) // *Journal of Saudi Chemical Society*. — 2014. — Vol. 18. — No. 1. — P. 53—58.
  26. Mahadeo A. Sakhare, Santosh L. Khillare, Machindra K. Lande et al. Synthesis, characterisation and antimicrobial studies on La(III), Ce(III) and Pr(III) complexes with a tetraaza macrocyclic Ligand // *Advances in Applied Science Research*. — 2013. — Vol. 4. — No. 1. — P. 94—100.
  27. Sustmann R., Korth H-G., Kobus D. et al. FeIII Complexes of 1, 4, 8, 11-Tetraaza[14]annulenes as Catalase Mimics // *Inorg. Chem*. — 2007. — Vol. 46. — No. 26. — P. 11416—11430.
  28. Rauen U., Kettler-Thiel T., De Groot H. et al. Conversion of the Synthetic Catalase Mimic Precursor TAA-1 into the Active Catalase Mimic in Isolated Hepatocytes // *Chemical Biology & Drug Design*. — 2009. — Vol. 73. — No. 5. — P. 494—501.
  29. Eilmes J., Michalski O., Wozniak K. New chiral receptors based on dibenzotetraaza[14]annulenes // *Inorganica Chimica Acta*. — 2001. — Vol. 317. — No. 1—2. — P. 103—113.
  30. Molecular materials / Duncan W. Bruce, Dermot O'Hare, Richard I. Walton, Eds. — John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — 374 p.
  31. Kymissis I. Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization. — Springer, 2009. — 149 p.
  32. Organic Electronics. Structural and Electronic Properties of OFET / edited by Christof Woll. — Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. — 2009. — 634 p.
  33. Jianzhuang Jiang Functional Phthalocyanine Molecular Materials. — Verlag-Berlin- Heidelberg, Springer. — 2010. — 325 p.
  34. Lin L-S., Marks T. J., Kannewurf C. R. et al. New class of electrically conductive metallo-macrocycles: iodine-doped dihydrodibenzo[ $b, i$ ] [1, 4, 8, 11]tetraazacyclotetradecine complexes // *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. — 1980. — No. 20. — P. 954—955.
  35. Honeybourne C. L., Ewen R. J. Semiconductor, patent DE3244453 A1, data prioriteta — 1 dekabrya 1981 g., data publikacii — 23 iyunya 1983 g.
  36. Honeybourne C. L., Hill C. A. S., Ewen R. J. The use of conjugated organic macrocycles as the active elements in toxic gas sensors // *Proc. 2-nd International Conf. on Chemical Sensors*. — Bordeaux (France). — 1986. — P. 111—114.
  37. Orlov V. D., Udovickij V. G. Fiziko-himicheskie issledovaniya nekotoryh ftalocianinov i tetraazaannulenov-gazochuvstvitel'nyh componentov himicheskikh sensorov // *Mat. mezhd. konf. «SENSOR-TECHNO-93»*. — Sankt-Peterburg. — 1993. — 283 p.
  38. Orlov V. D., Kolos N. N., Udovickij V. G.



- Datchik zagazovannosti vozduha galogenami AS SSSR №1770877 MKI3 G01N 27/12, opubl. 23. 10. 92, byul. No. 39.
39. Kryglenko I. V., Snopok B. A., Shirshov V. M., Vengher E. F. Digital aroma technology for chemical images of complex mixtures // *Semiconductor Physics, Quant. Electronics and Optoelectronics*. — 2000. — Vol. 3. — No. 4. — P. 529—541.
  40. Yamana M., Shinozaki M., Kashiwazaki N. Gas-sensing properties of Cu-tetraazaannulene thin films // *Sensors and Actuators.b.chemical*. — 2000. — Vol. 66. — No. 1. — P. 299—302.
  41. Slipchenko N. I., Udovitskiy V. G., Orlov V. D. Thin films of organic semiconductors for gas sensors development // *Functional Materials*. — 2003. — Vol. 10. — No. 3. — P. 559—564.
  42. Slipchenko N. I., Udovickij V. G. Tendencii razvitiya i konstruktivno-tehnologicheskie osobennosti poluprovodnikovh gazovyh sensorov na osnove organicheskikh poluprovodnikov // *Trudy I-go Mezhd. radioelektronnogo foruma «Prikladnaya elektronika. Sostoyanie i perspektivy razvitiya» (MRF-2002)*, Har'kov. — 2002. — P. 500—501.
  43. Udovic'kij V. G., Orlov V. D. Vpliv himichnogo modifikuvannya tonkih plivok dibenzotetraaza [14]anuleniv na ih hemochutlivi vlastivosti // *Materiali XIX Ukraïns'koï konferencii z organichnoï himii*, L'viv. — 2001. — P. 136.
  44. Bin Y., Yi J., Zhang F. Dibenzotetraaza[14]annulene compound and preparation method and application thereof, Patent KNR CN101157660 A, data prioriteta 9 noyabrya 2007 g., data publikacii 9 aprelya 2008 g.
  45. Bin Y., Zhao F., Huang L. et al. Dibenzotetraaza[14]annulene materials for recordable blue laser optical disk // *Proceeding of SPIE*. — 2007. — Vol. 6827, *Quantum Optics, Optical Data Storage, and Advanced Microlithography*. — P. 682712(1—4).
  46. Udovic'kij V. G. Vlastivosti i praktichne vikoristannya v elektronici tonkih plivok organichnogo napivprovodnika digidrodibenzotetraazaanulenu ta jogo pohidnih. Tezi dopovidej Sh Mizhn. naukovopraktichnoï konferencii «Napivprovodnikov material, informacijni tehnologii ta fotovol'taika» (NMITF-2014), 20—23 travnya 2014 g., m. Kremenchuk, Ukraïna. — C. 179—180.
  47. Whyte A. M., Shuku Y., G., Nichol G. S. et al. Planar Ni(II), Cu(II) and Co(II) tetraaza[14]annulenes: structural, electronic and magnetic properties and application to field effect transistors // *J. Mater. Chem.* — 2012. — No. 22. — P. 17967—17975.
  48. Sister E., Gottfried V., Kapon M. et. al. Structural characterization of the pro-duct of oxidation of a macrocyclic cobalt (II) complex in pyridine solution // *Inorg. Chem.* — 1988. — Vol. 27. — No. 4. — P. 600—604.
  49. Azuma N., Tani H., Ozava T. et. al. A Crystal Modification of Dibenzo(*b, i*)(1, 4, 8, 11)tetraaza[14]annulene: X-Ray Molecular Structure and Proton Tautomerism of the Highly *n*-Conjgated Form // *J. Chem. Soc. Perkin Trans., II*. — 1995. — No. 2. — P. 343—348.
  50. Orlov V. D., Udovic'kij V. G., Orlova N. M. ta in. Vakuumne nanosenyennya tonkih plivok organichnih napivprovodnikov i doslidzhennya ih budovi // *Mat. Mizhn.konf. z fiziki i tehnologii tonkih plivok. Ch. II, Ivano-Frankivs'k (Ukraïna)*. — 1995. — P. 333.
  51. Orlov V. D., Udovickij V. G. Vakuumnoe napylenie tonkih plenok organicheskikh poluprovodnikov i issledovanie ih struktury // *Tehnol. i konstruir. v elektron. apparat.* — 2001. — No. 6. — P. 9—11.
  52. Snopok B. A., Lampeka Ya. D. Thin films of organic molecular crystals (OMC) possessing type B lattice: spatial structure of dibenzotetraazaannulene film is related to its thickness // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics*. — 1999. — Vol. 2. — No. 2. — P. 69—72.
  53. Udovickij V. G. Rentgenovskoe issledovanie kristallicheskoj struktury tonkih plenok dibenzotetraaza[14]annulena // *Fizichna inzheneriya poverhni*. — 2003. — Vol.1. — No. 3—4. — P. 310—315.
  54. Udovickij V. G. Issledovanie kristallicheskoj struktury tonkih plenok organicheskogo poluprovodnika-digidrodibenzotetraazaannulena // *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii*. — 2008. — Vol. 6. — No. 4. — P. 1343—1354.
  55. Udovickij V. G., Kropotov A. Yu. Polimorfizm v tonkih plenkah organicheskikh poluprovodnikov. Zbirn. nauk. prac' Mizhn. nauk. konf. «Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikro- ta nanostruktur» (FMMN'2010), Harkiv, 2010. — Vol. 1. — P. 83—84.
  56. Udovickij V. G. Doslidzhennya spektru optichnogo poglinannya ta shirini zaboronenoï zoni visokoorientovanih tonkih plivok digidrodibenzotetraazaanulenu // *Fizichna inzheneriya poverhni*. — 2009. — Vol. 7. — No. 1—2. — P. 82—86.
  57. Organic nanomaterials: synthesis, characterization, and device applications / edited by T. Torres, G. Bottari, John Wiley & Sons Inc.,

- Hoboken, New Jersey, 2013, 601 p.
58. Mauricio J., Caiut A., Nakagaki S. et al. Nickel (II) and manganese (III) tetraazaannulenes complexes encapsulated in porous Vycor glass (PVG): investigation of catalytic activity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2004. — Vol. 222. — No. 1—2. — P. 213—222.
  59. Mauricio J., Caiut A., Nakagaki S. et al. Encapsulation of Tetraazaannuleno Compounds in Matrix by Sol-Gel Process // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2003. — Vol. 28. — No. 1. — P. 57—64.
  60. Andrews P. C., Atwood J. L., Barbour L. J. et al. Supramolecular confinement of  $C_{60}$ ,  $S_8$ ,  $P_4Se_3$  and toluene by metal (II) macrocyclic complexes // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1999. — No. 17. — P. 2927—2932.
  61. Croucher P. D., Nichols P. J., Raston C. L. Confinement of  $C_{60}$  in an extended saddle shaped nickel(II) macrocycle // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1999. — No. 3. — P. 279—284.
  62. Ishii T., Aizawa N., Kanehama R. et al. CocrySTALLITES consisting of metal macrocycles with fullerenes // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2002. — Vol. 226. — No. 1—2. — P. 113—124.
  63. Basiuk E. V., Rybak-Akimova E. V., Basiuk V. A. et al. Adsorption Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes with Tetraazaannulene Macrocyclic Complexes // *Nano Letters*. — 2002. — Vol. 2. — No. 11. — P. 1249—1252.
  64. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Rybak-Akimova E. V. et al. Hybrid Materials Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Tetraazamacrocyclic Compounds — in book: *Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices* / Editors: Kamat P. V., Guldi D. M., D Souza F. — The Electrochemical society INC, Pennington, New Jersey, USA, 2003. — P. 375—381.
  65. Basiuk V. A. Interaction of Tetraaza[14]annulenes with Single-Walled Carbon Nanotubes: A DFT Study // *J. Phys. Chem. B*. — 2004. — Vol. 108. — No. 52. — P. 19990—19994.
  66. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Rybak-Akimova E. V. et al. Self-Assembly of Tetraazamacrocyclic Compounds on Single-Walled Carbon Nanotubes: Experimental and Theoretical Studies // *NSTI-Nanotech*. — 2004. — Vol. 3. — Ch. 5 — P. 198—201.
  67. Basiuk E. V., Martínez-Herrera M., Álvarez-Zauco E. Noncovalent functionalization of graphene with a Ni(II) tetraaza[14]annulene complex // *Dalton Trans.* — 2014. — Vol. 43. — No. 20. — P. 7413—7428.