

УДК 532.783

Т. В. Тихомирова, Р. А. Бадаукайте, В. П. Кулинич, Г. П. Шапошников,  
Н. В. Жарникова\*, Г. А. Ананьева\*, В. В. Быкова\*, Н. В. Усольцева\*

**СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ НА ПЕРИФЕРИИ АЗОХРОМОФОРЫ**

**SYNTHESIS AND MESOMORPHIC PROPERTIES OF AZO CHROMOPHORES  
TERMINATED PHTHALOCYANINE DERIVATIVES**

НИИ МГЦ Ивановского государственного химико-технологического университета,  
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7. E-mail: [ttoc@isuct.ru](mailto:ttoc@isuct.ru)

\* Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов  
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: [nv\\_usoltseva@mail.ru](mailto:nv_usoltseva@mail.ru)

*Представлены обобщенные данные по синтезу производных фталоцианина, содержащих на периферии в качестве заместителей азохромофоры. Проведен сравнительный анализ их электронно-оптических и мезоморфных свойств.*

**Ключевые слова:** азохромофоры, фталоцианины, металлокомплексы, синтез, электронные спектры поглощения, мезоморфные свойства.

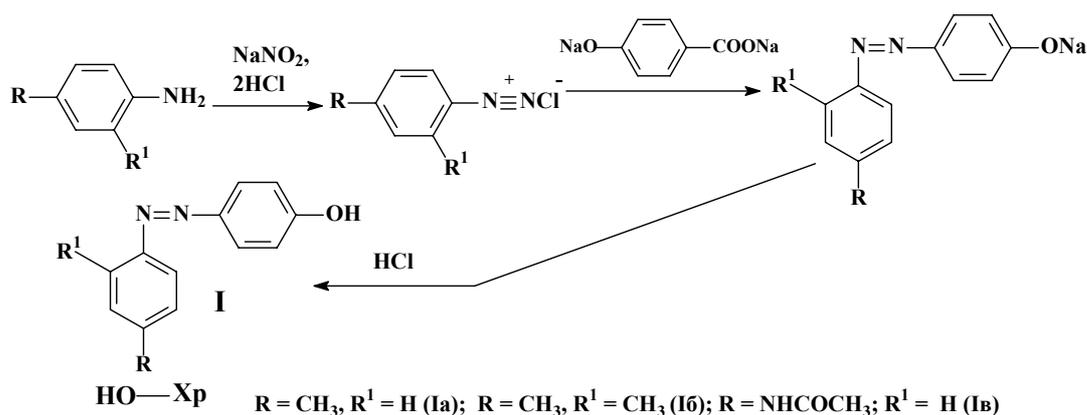
*The generalized data on the synthesis of azo chromophores terminated phthalocyanine derivatives are shown. The comparative analysis of their electronic absorption and mesomorphic properties is carried out.*

**Key word:** azo chromophores, phthalocyanines, metal complexes, synthesis, electronic absorption spectra, mesomorphic properties.

Большой интерес к фталоцианинам (Pc) как жидкокристаллическим материалам связан с их возможностью формировать колончатые мезофазы, перспективные в качестве одномерных проводников [1]. Варьируя природой и количеством заместителей, характером металла-комплексобразователя в молекуле Pc, можно задавать определенные жидкокристаллические и другие физико-химические свойства. Известно [2], что замещенные азобензолы обладают высокой термостабильностью мезофаз и широким температурным интервалом их существования. Таким образом, введение в молекулу фталоцианина фрагментов азобензола позволяет ожидать получение термостабильных мезогенов, что делает интерес к этим объектам вполне обоснованным.

В продолжение и развитие проводимых нами работ в этом направлении [3 – 4] представлены данные по синтезу и изучению физико-химических свойств фталоцианинов, содержащих на периферии макроцикла азохромофоры.

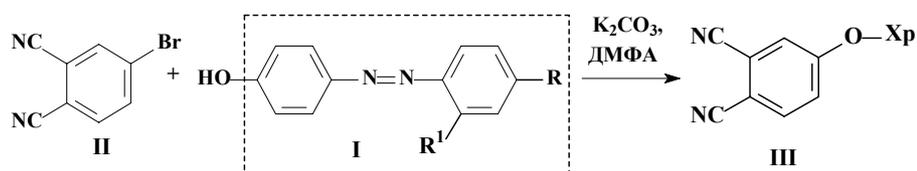
Первый этап работы заключался в синтезе азокрасителей, имеющих в своем составе свободные гидроксигруппы, в частности R-фенилазофенолы (**Ia-в**). Соединения (**Ia-в**) были получены диазотированием R-замещенных анилина с последующим азосочетанием с *n*-гидроксibenзойной кислотой в щелочной среде [5].



На следующем этапе работы, синтезированные R-фенилазофенолы (**Ia-в**) были использованы как нуклеофильные агенты для получения новых замещенных фталонитрилов (**IIIa-в**).

Исходным соединением в синтезе указанных нитрилов являлся 4-бромфталонитрил (**II**), полученный по известной методике [6]. Как следует из литературных данных [7] галоген- и нитрофталонитрилы являются в настоящее время наиболее популярными в качестве субстратов для реакций нуклеофильного замещения. Имеющиеся в бензольном ядре соединения (**II**) электроноакцепторные заместители ( $\text{C}\equiv\text{N}$ - группы), а также поляризация связей  $\text{C}-\text{Br}$  обуславливают эффективный положительный заряд на бромсодержащем атоме углерода, что способствует замещению атома галогена.

Синтез нитрилов (**IIIa-в**) осуществляли в среде ДМФА в присутствии карбоната калия взаимодействием бромфталонитрила (**II**) с соответствующими R-фенилазофенолами при 130,0 – 145,0 °С.



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}^1 = \text{H}$  (Ia, IIIa);  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}^1 = \text{CH}_3$  (Iб, IIIб);  $\text{R} = \text{NHCOCH}_3; \text{R}^1 = \text{H}$  (Iв, IIIв)  
 Xp - азохромофор, выделенный пунктирной линией

Роль карбоната калия заключается в переводе соединения **I** в анионную форму, обладающую большей реакционной способностью при нуклеофильном замещении [8].

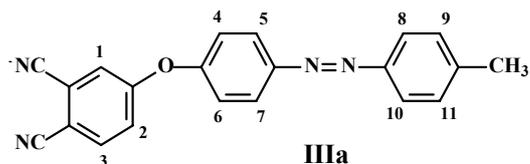
Выбор ДМФА в качестве растворителя связан с тем, что в апротонных растворителях скорость реакции нуклеофильного замещения увеличивается на 3 – 5 порядков по сравнению с неполярными растворителями [9].

Синтезированные фталонитрилы (**IIIa-в**) представляют собой порошки красновато-оранжевого цвета, которые хорошо растворяются в органических растворителях (ацетон, ДМФА, этанол).

Идентификацию полученных соединений осуществляли с привлечением данных элементного анализа, ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР- и электронной спектроскопии.

Сравнивая ИК-спектры исходного и целевых фталонитрилов, следует отметить сохранение полос, соответствующих валентным колебаниям нитрильной группы 2230 –

2240  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах всех соединений появляется полоса поглощения в интервале 1250 – 1255  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для колебаний связи Ag-O-Ag, а в области 2848 – 2930  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются полосы, соответствующие валентным и при 1460 – 1480  $\text{cm}^{-1}$  деформационным асимметричным и симметричным колебаниям связей C-H метильных групп, а также присутствуют полосы при 1595 – 1585  $\text{cm}^{-1}$  соответствующие валентным колебаниям азогрупп (N=N). Кроме того, для нитрила **IIIв** отмечено поглощение при 1671  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающее колебаниям групп C=O связи амидной группировки и при 3307  $\text{cm}^{-1}$  присутствует поглощение, характерное для вторичных аминогрупп (рис. 1) [10].



Хорошая растворимость синтезированных фталонитрилов в органических растворителях, в частности хлороформе, позволила провести их изучение методом  $\text{H}^1$  ЯМР спектроскопии.

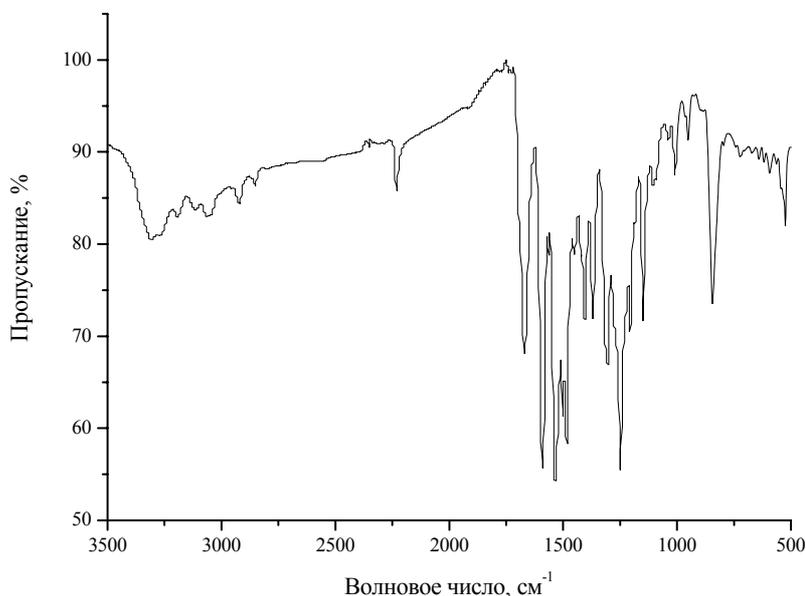


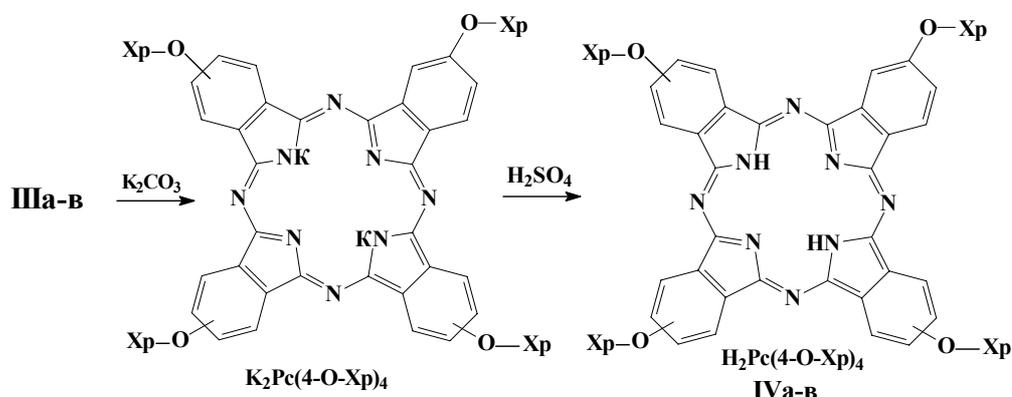
Рис. 1. ИК-спектр соединения **IIIв**

Так, рассматривая  $\text{H}^1$  ЯМР-спектр соединения **IIIa**, следует отметить следующее. Триплет при 2,48 м.д. соответствует резонансу трех протонов группы  $\text{CH}_3$ .

В более слабом поле в виде двух мультиплетов в области 7,24 – 7,38 м.д. отмечены резонанс четырех протонов (8–11) бензольного кольца остатка *n*-толуидина и резонанс двух протонов (4, 6) бензольного кольца, находящихся в *орто*-положении к кислороду феноксильного остатка. Сигналы трех протонов (1–3) остатка фталонитрила находятся также в слабом поле в виде мультиплета в области 7,78 – 7,88 м.д., а в наиболее слабом поле мультиплет при 8,03 м.д. соответствует сигналам протонов (5, 7), находящихся в *орто*-положении к азогруппе феноксильного остатка.

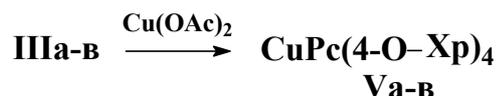
Путем взаимодействия синтезированных фталонитрилов (**IIIa-б**) с  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , выполняющего роль щелочного агента [8], при температуре 185,0 – 190,0 °С были получены соответствующие дикалийфталоцианины  $\text{K}_2\text{Pc}(4\text{-O-Xr})_4$ , деметализированные

переосаждением из концентрированной серной кислоты до тетра-R-фенилазофеноксифталоцианинов (IVa-в).



R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H (IIIa, IVa); R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> (IIIб, IVб); R = NHCOCH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = H (IIIв, IVв)

Синтез фталоцианинов меди (Va-в) осуществлялся «нитрильным» методом при температуре 185,0 – 195,0 °С.



R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H (IIIa, Va); R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> (IIIб, Vб); R = NHCOCH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = H (IIIв, Vв)

Очистка полученных фталоцианинов проводилась путем переосаждения из концентрированной серной кислоты с последующей промывкой органическими растворителями в аппарате Сокслета и заключительной колоночной хроматографией на силикагеле М 60.

Фталоцианины (IV, Va-в) – зеленые или сине-зеленые порошкообразные вещества. Их растворимость в органических растворителях зависит от природы и количества заместителей R и R<sub>1</sub>. Все соединения растворяются в ДМФА, наличие метильных групп в макромолекулах придает им растворимость в хлороформе, а ациламиногрупп – в ацетоне.

Для идентификации полученных фталоцианинов использовали данные элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии.

В ИК-спектрах синтезированных соединений (IV, Va-в) сохраняются типичные для арилокси-, метокси- и азогрупп полосы поглощения, отмеченные в соответствующих фталонитрилах. Кроме того, в ИК-спектрах замещенных H<sub>2</sub>Pc отмечено наличие полосы поглощения в области 1000 см<sup>-1</sup> (рис. 2), являющейся характерной для спектров безметалльных фталоцианинов [11].

Электронные спектры поглощения синтезированных фталоцианинов в органических растворителях и серной кислоте представлены в табл. 1 и на рис. 3 и 4.

ЭСП металлокомплексов в органических растворителях характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области 666 – 680 нм, обусловленным π-π\* электронным переходом в главном контуре сопряжения фталоцианинового макрокольца.

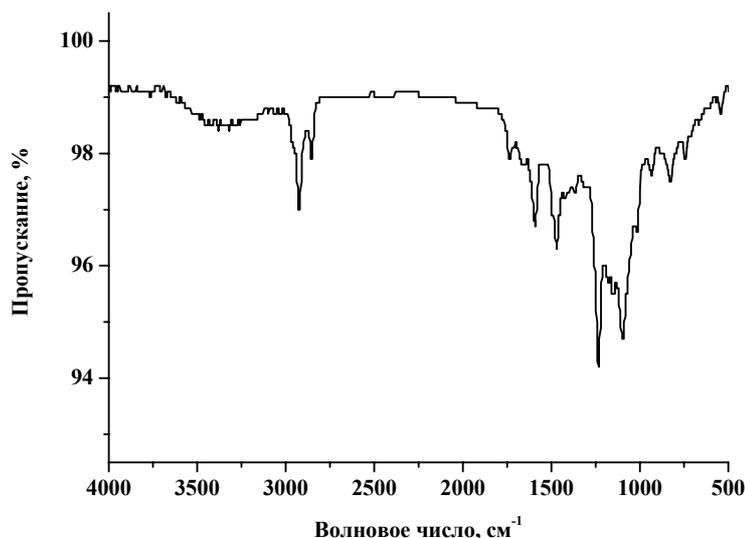


Рис. 2. ИК-спектр соединения IVa

Кроме того, отличительной особенностью всех спектров является интенсивная полоса поглощения в области 330 – 360 нм, соответствующая электронным переходам в хромофорной системе азокрасителя, подключенного к бензольным кольцам фталоцианинового лиганда (рис. 3, табл. 1). Природа заместителя практически не оказывает влияние на положение полос поглощения в органических растворителях (табл. 1).

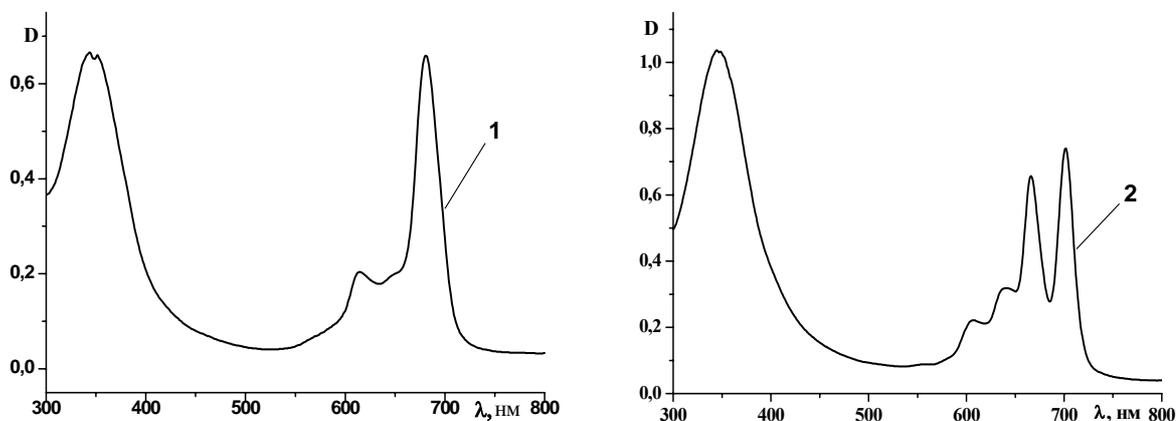


Рис. 3. Электронные спектры поглощения в хлороформе соединений: 1 – Vb и 2 – IVa

Спектральные кривые тетра-R-фенилазофеноксифталоцианинов (IVa-в) в органических растворителях характеризуются наличием дублета в длинноволновой области (рис. 3, табл. 1), что является характерным для безметалльных соединений и объясняется понижением симметрии молекулы от  $D_{4h}$  до  $D_{2h}$  [12].

Таблица 1

## Положение полос поглощения в ЭСП синтезированных фталоцианинов

№ соединения, M, R, R <sub>1</sub>	$\lambda_{\max}$ , нм (D: D <sub>1</sub> : D <sub>2</sub> )		
	хлороформ	ДМФА	H <sub>2</sub> SO <sub>4, конц</sub>
<b>IVa</b> : M = 2H; R = CH <sub>3</sub> , R <sub>1</sub> = H	702;666;641;607;345 (1:0,71:0,63:0,31: 0,21)	698;670; 641;610; 349 (1:0,47:0,40: 0,29: 0,27)	891;836;468 (1:0,35:0,34)
<b>IVб</b> : M = 2H; R = CH <sub>3</sub> , R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	700;665;640; 605; 350 (1:0,92:0,82: 0,34:0,26)	697;669; 637;605; 359 (1:0,36:0,32:0,21:0,18)	901;841;475 (1:0,60:0,57)
<b>IVв</b> : M = 2H; R = CH <sub>3</sub> , R <sub>1</sub> = NHCOCH <sub>3</sub>	—	700;669; 635;610; 366 (1:0,42:0,40: 0,21:0,19)	873;817;767;470 (1:0,26:0,19:0,18)
<b>Va</b> : M = Cu; R = CH <sub>3</sub> , R <sub>1</sub> = H	680;605;345 (1:0,52:0,21)	675;610; 345 (1:0,45:0,21)	839;740;470 (1:0,52:0,15)
<b>Vб</b> : M = Cu; R = CH <sub>3</sub> , R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	681; 615; 344 (1:0,99:0,31)	675,5; 610;355 (1:0,71:0,52)	846;740; 476 (1:0,88: 0,39)
<b>Vв</b> : M = Cu; R = CH <sub>3</sub> , R <sub>1</sub> = NHCOCH <sub>3</sub>	—	675;610; 365 (1:0,71: 0,26)	824;725; 470 (1:0,72: 0,20)

При переходе от органических растворителей к концентрированной серной кислоте у синтезированных фталоцианинов наблюдается значительное батохромное смещение всех полос поглощения, обусловленное протонированием фталоцианинового макрокольца по мезоатомам азота [13].

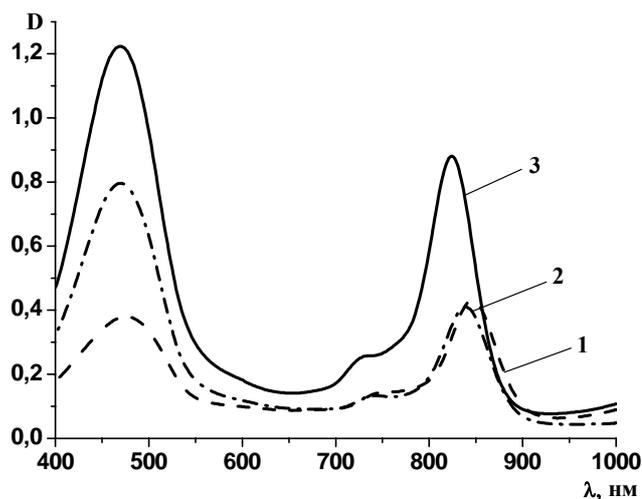


Рис. 4. ЭСП в концентрированной серной кислоте: 1 – Vб; 2 – Va; 3 – Vв

Величина смещения в случае синтезированных нами соединений несколько меньше, чем для незамещенных фталоцианинов, и располагается по увеличению в следующем ряду:  $IV - Vв < IV - Va < IV - Vб$  (рис. 4, табл. 1). Это, на наш взгляд, объясняется участием в процессах протонирования периферийных атомов азота ациламино- и азогрупп и одновременным снижением степени протонирования по мезо-атомам азота макрокольца.

Методом поляризационной микроскопии были изучены мезоморфные свойства соединений **IVa**, **IVб** и **Va**, **Vб**.

По данным поляризационной микроскопии установлено, что только соединения **IVб** и **Vб** обладают термотропным мезоморфизмом с интервалами существования мезофаз 121,0 – 290,0 °С и 127,2 – 290,0 °С соответственно (рис. 5, 6). Соединение **IVб** формирует мезофазу при более низких температурах по сравнению с его металлокомплексом.

Исследование лиотропных свойств данных соединений с органическими растворителями (хлороформ, толуол, ДМФА) показало, что соединение **IVa** формирует мезофазу в бинарной системе с хлороформом, а соединения **IVб** и **Vб** – с хлороформом и толуолом (рис. 7, 8).

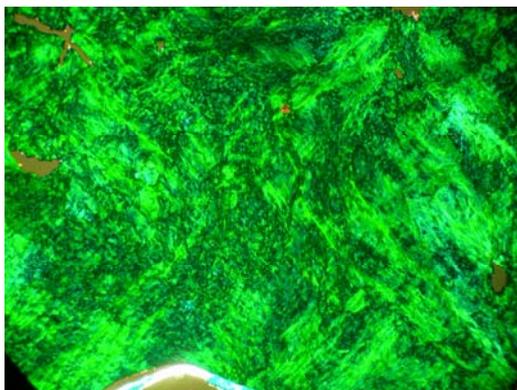


Рис. 5. Микрофотография негеометрической текстуры мезофазы соединения **IVб** в цикле нагрева,  $T = 206,9$  °С. Николи скрещены,  $\times 250$

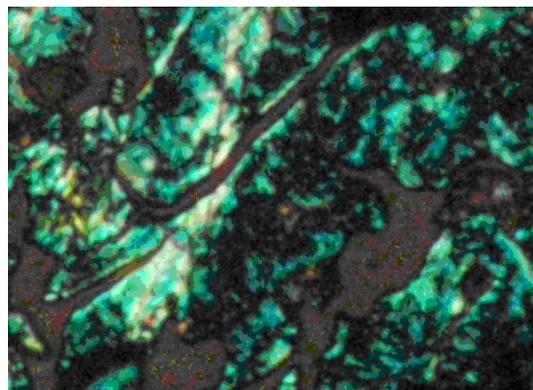


Рис. 6. Микрофотография негеометрической текстуры мезофазы соединения **Vб** в цикле нагрева,  $T = 182,7$  °С. Николи скрещены,  $\times 250$

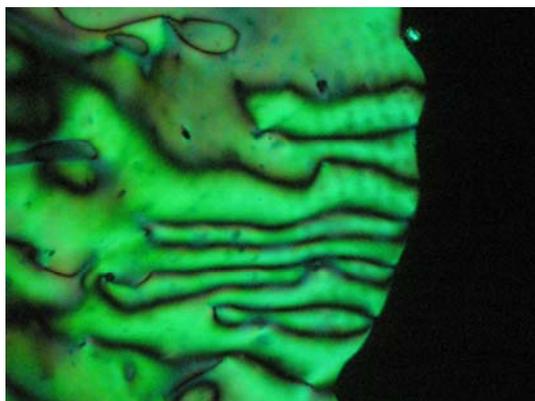


Рис. 7. Микрофотография шлирен-текстуры бинарной системы соединения **IVб** – хлороформ. Николи скрещены,  $\times 250$

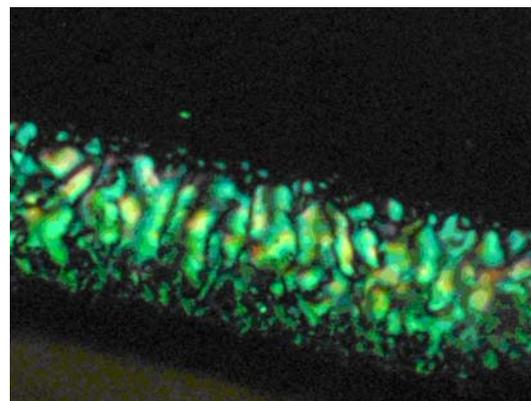


Рис. 8. Микрофотография нематической фазы контактного препарата системы соединение **Vб** – хлороформ. Николи скрещены,  $\times 250$

## Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре HITACHI U-2001 в органических растворителях (ДМФА и хлороформе) и в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325 – 900 нм. ИК спектры получали на спектрофотометре «AVATAR 360 FT-IR ESP» в тонких пленках. Элементный анализ синтезированных соединений осуществляли на элементном анализаторе CHNS-O FlashEA, 1112 series. Фазовое состояние комплексов исследовали методом поляризационной микроскопии, используя оптический термополяризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol», снабженный термостолком «Mettler FP 82». Формирование лиотропных мезофаз изучали в бинарных системах органических растворителей (хлороформ, ДМФА, толуол).

## Синтез моноазокрасителей

**Общая методика.** Фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и термометром, помещают в воздушную баню. В стакан при размешивании загружают 100 мл воды, 30 мл концентрированной соляной кислоты (0,27 моль) и 0,1 моль соответствующего замещенного амина. Раствор охлаждают до 0 – 3 °С смесью льда с солью. При этой температуре и перемешивании из капельной воронки прикапывают 24 мл 30 % раствора нитрита натрия (0,13 моль). По окончании прибавления раствора нитрита натрия размешивание продолжают при 2 – 3 °С в течение 30 минут. В процессе реакции поддерживают кислую среду, прикапывая соляную кислоту. Таким образом, получают замещенный фенилдиазонийхлорид, который сразу направляют на стадию азосочетания.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и термометром, вносят 32 мл 25 % раствора карбоната натрия (0,08 моль), 8,0 г (0,2 моль) едкого натра и 13,8 г (0,1 моль) *n*-гидроксibenзойной кислоты. Полученный раствор охлаждают добавлением льда до 8 ÷ 10 °С. Затем при хорошем перемешивании из капельной воронки прикапывают замещенный фенилдиазонийхлорида. Сочетание ведут при температуре 14 ÷ 15 °С в щелочной среде. После введения всего количества замещенного фенилдиазонийхлорида размешивание продолжают еще 30 минут. Затем образовавшийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 15 %-ным раствором соляной кислоты и водой до нейтральной реакции. Полученный продукт сушат на воздухе. Целевое соединение экстрагируют в аппарате Сокслета этиловым спиртом, этанол отгоняют, а краситель сушат на воздухе.

**4-(4'-метилфенилазо)фенол (Ia).** Получали по общей методике из 10,70 г *n*-толуидина. Выход: 14,27 г (67,3 %).

**4-(2',4'-диметилфенилазо)фенол (Iб).** Получали по общей методике из 12,4 мл *m*-ксилидина. Выход: 17,08 г (75,6 %).

**4-(4'-аминоацетфенилазо)фенол (Iв).** Получали по общей методике из 15,0 г *n*-аминоацетанилида. Выход: 9,11 г (67,13 %).

## Синтез R-фенилазофталонитрилов

**Общая методика.** В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 30 мл ДМФА, 2,07 г (0,01 моль) 4-бромфталонитрила (II), 2,07 г (0,015 моль) карбоната калия и 0,015 моль соответствующего R-фенилазофенола (IIIa-в). Полученную смесь нагревают при перемешивании до 130 ÷ 145 °С и выдерживают

вают при этой температуре в течение двух часов. Затем реакционную массу выливают при перемешивании в 300 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают 5 % раствором гидроксида натрия до бесцветных фильтратов и водой до нейтральной среды. Полученный осадок сушат на воздухе.

**4-[4'-(4"-метилфенилазо)феноксифталонитрил (IIIa).** Получали по общей методике из 3,18 г 4-(4'-метилфенилазо)фенола. Выход: 3,25 г (64,2%).  $T_{пл.} = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ИК (пленка): 2232 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1247 ( $\text{Ar-O-Ar}$ ), 1586 ( $\text{N}=\text{N}$ ), 2920 ( $\text{CH}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 8,03 (м, H5,7; 2H); 7,88 (м, H1,3; 2H); 7,78 (с, H2; 1H); 7,38 (м, H8,10; 2H); 7,29 (с, H4,6; 4H); 7,24 (м, H9,11; 4H); 2,48 м ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 74,43; Н 4,30; N 16,28.  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 74,54; Н 4,17; N 16,56.

**4-[4'-(2", 4"-диметилфенилазо)феноксифталонитрил (IIIб).** Получали по общей методике из 3,39 г 4-(2',4'-диметилфенилазо)фенола. Выход: 3,76 г (71,3 %).  $T_{пл.} = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ИК (пленка): 2231,83 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1249,10 ( $\text{Ar-O-Ar}$ ); 1586,57 ( $\text{N}=\text{N}$ ); 2919,08 ( $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: С 74,63; Н 4,93; N 15,43.  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ . Вычислено, %: С 74,98; Н 4,58; N 15,90.

**4-[4'-(4"-ацетиаминфенилазо)феноксифталонитрил (IIIв).** Получали по общей методике из 4,15 г 4-(4'-ацетиаминфенилазо)фенола. Выход: 3,91 г (68,5 %).  $T_{пл.} = 108\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ИК (пленка): 2230,05 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ); 1249 ( $\text{Ar-O-Ar}$ ); 1592,87 ( $\text{N}=\text{N}$ ); 2929,29 ( $\text{CH}_3$ ); 1671,14 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 3307,18 (N-H вт). Найдено, %: С 68,96; Н 4,74; N 18,87.  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 69,28; Н 3,96; N 18,36.

### Синтез тетра-R-фенилазофеноксифталоцианинов

**Общая методика.** В стеклянную пробирку помещают необходимое количество растертой смеси из соответствующего 0,001 моль R-фенилазофеноксифталонитрила (IIIa-в) и 0,21 г (0,0015 моль) карбоната калия, нагревают до  $185 \div 190\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при этой температуре в течение часа. После охлаждения реакционную массу измельчают и растворяют в концентрированной серной кислоте. Полученный раствор выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают водой до нейтральной реакции. Затем полученный порошок промывают в аппарате Сокслета ацетоном и заключительную очистку проводят методом колоночной хроматографии на силикагеле М 60, используя в качестве элюента либо хлороформ (IVa, IVб), либо ДМФА (IVв).

### Синтез тетра-R-фенилазофеноксифталоцианинов меди

**Общая методика.** Смесь 0,001 моль замещенного фталонитрила (IIIa-в) и 0,0013 моль ацетата меди тщательно растирают и нагревают в стеклянной пробирке до  $190 - 195\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдерживают при этой температуре до затвердения массы. После охлаждения реакционную массу измельчают и растворяют в концентрированной серной кислоте. Полученный раствор выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают водой до нейтральной реакции. Затем полученный порошок промывают в аппарате Сокслета ацетоном и заключительную очистку проводят методом колоночной хроматографии на силикагеле М 60, используя в качестве элюента либо хлороформ (Va, б), либо ДМФА (Vв).

Выход, данные элементного анализа для синтезированных фталоцианинов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Выход, данные элементного анализа тетра-4-(*R*-фенилазофенокси)фталоцианинов

№ п/п	Выход, г (%)	Брутто-формула	Данные элементного анализа Найдено / Вычислено, %		
			С	Н	N
1	2	3	4	5	6
<b>IVa</b>	2,51 (46,26)	C <sub>84</sub> H <sub>58</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	73,9/74,4	5,5/4,3	16,2/16,5
<b>IVб</b>	2,54 (44,95)	C <sub>88</sub> H <sub>66</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	74,5/74,9	5,3/4,7	15,8/15,9
<b>IVв</b>	2,63 (43,13)	C <sub>88</sub> H <sub>62</sub> N <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	68,7/69,2	4,2/4,1	18,0/18,3
<b>Va</b>	1,78 (31,54)	C <sub>88</sub> H <sub>64</sub> CuN <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	70,3/71,7	4,5/4,4	15,1/15,2
<b>Vб</b>	1,39 (23,70)	C <sub>88</sub> H <sub>64</sub> N <sub>16</sub> NiO <sub>4</sub>	70,1/71,9	4,6/4,4	14,9/15,3
<b>Vв</b>	2,06 (32,56)	C <sub>88</sub> H <sub>64</sub> CoN <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	71,5/71,9	4,6/4,4	15,1/15,3

## Список литературы

1. Жидкие кристаллы : дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.
2. Кувшинова С. А., Литов К. М., Новиков И. В. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 2 (28). С. 45 – 51.
3. Бадаукайте Р. А., Тихомирова Т. В., Кулинич В. П., Шапошников Г. П. // Тез. докл. междунар. конф. «Новые направления в химии гетероциклических соединений. Вторая Международная научная конференция». Ставрополь : Графа, 2011. С. 104.
4. Тихомирова Т. В., Бадаукайте Р. А., Кулинич В. П., Шапошников Г. П. // Тез. докл. XXV Международной конференции по координационной химии и II Молодежной конференции–школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Суздаль, 6 – 11 июня 2011. С. 139.
5. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей: учебн. для вузов / Изд. 3-е.; перераб. и доп. М. : Химия, 1984. 592 с.
6. Шишкина О. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П. // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 842 – 845.
7. Шапошников Г. П., Майзлиш В. Е. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 26 – 35.
8. Кулинич В. П., Шапошников Г. П., Бадаукайте Р. А. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. №. 1. С. 23 – 29.
9. Шейн С. М. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1970. 46 с.
10. Дайер Д. Р. Приложения адсорбционной спектроскопии органических соединений. М. : Химия, 1970. 163 с.
11. Сидоров А. Н., Котляр И. П. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. Вып. 2. С. 175 – 184.
12. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. Н. С. Ениколопьяна М. : Наука, 1987. 384 с.
13. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина М. : Наука, 1978. 280 с.

Поступила в редакцию 5.09.2011 г.