

УДК 547.979.73

Н. Е. Галанин, Г. П. Шапошников, Г. А. Ананьева*, В. В. Быкова*, Н. В. Усольцева*

**ФТАЛОЦИАНИНЫ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ
3,6-ДИОКТИЛОКСИФТАЛОНИТРИЛА И 3,4,5,6-ТЕТРАХЛОР-
ФТАЛОНИТРИЛА. СИНТЕЗ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА**

**ASYMETRICAL PHTHALOCYANINES WITH 3,6-DIOCTYL-
OXYPHTHALONITRILE AND 3,4,5,6-TETRACHLOROPHTHALONITRILE.
SYNTHESIS AND MESOMORPHIC PROPERTIES**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений

153000 Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. E-mail: nik-galanin@yandex.ru

*Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Взаимодействием 3,6-диоктилоксифталонитрила (компонент А) с 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрилом (компонент В) синтезированы фталоцианины несимметричного строения типов А₃В, АВАВ и ААВВ и исследованы методом поляризационной оптической микроскопии их мезоморфные свойства. Установлено, что соединения типов А₃В, АВАВ и ААВВ обладают термотропным мезоморфизмом, сохраняя текстуру мезофазы при охлаждении. Все соединения в бинарных системах с толуолом, хлороформом, ДМФА, ДМСО формируют лиомезофазы. Медные комплексы фталоцианинов несимметричного строения типов АВАВ и ААВВ термотропного мезоморфизма не проявляют.

Ключевые слова: синтез, фталоцианины несимметричного строения, лиотропный и термотропный мезоморфизм.

The asymmetrical phthalocyanines of A₃B, ABAB and AABV types were synthesized by the interaction of 3,6-dioctyloxyphtalonitrile (component A) and 3,4,5,6-tetrachlorophthalonitrile (component B). Their mesomorphic properties were investigated by polarization optical microscopy method. It was established that the compounds of A₃B, ABAB and AABV types possessed thermotropic mesomorphism. They kept their mesophase texture at cooling. All these compounds formed lyomesophases in binary systems with toluol, chloroform, DMFA, DMSO. Copper complexes of asymmetrical phthalocyanines of ABAB and AABV types did not possess thermotropic mesomorphism.

Key words: synthesis, asymmetrical phthalocyanines, lyotropic and thermotropic mesomorphism.

Замещенные фталоцианины и порфиразины несимметричного строения являются весьма интересными соединениями. При наличии в молекуле одновременно электронодонорных и электроноакцепторных заместителей они обладают поляризованной электронной структурой [1] и перспективны для практического применения в оптике [2, 3]. Кроме того, фталоцианины несимметричного строения, содержащие в своем со-

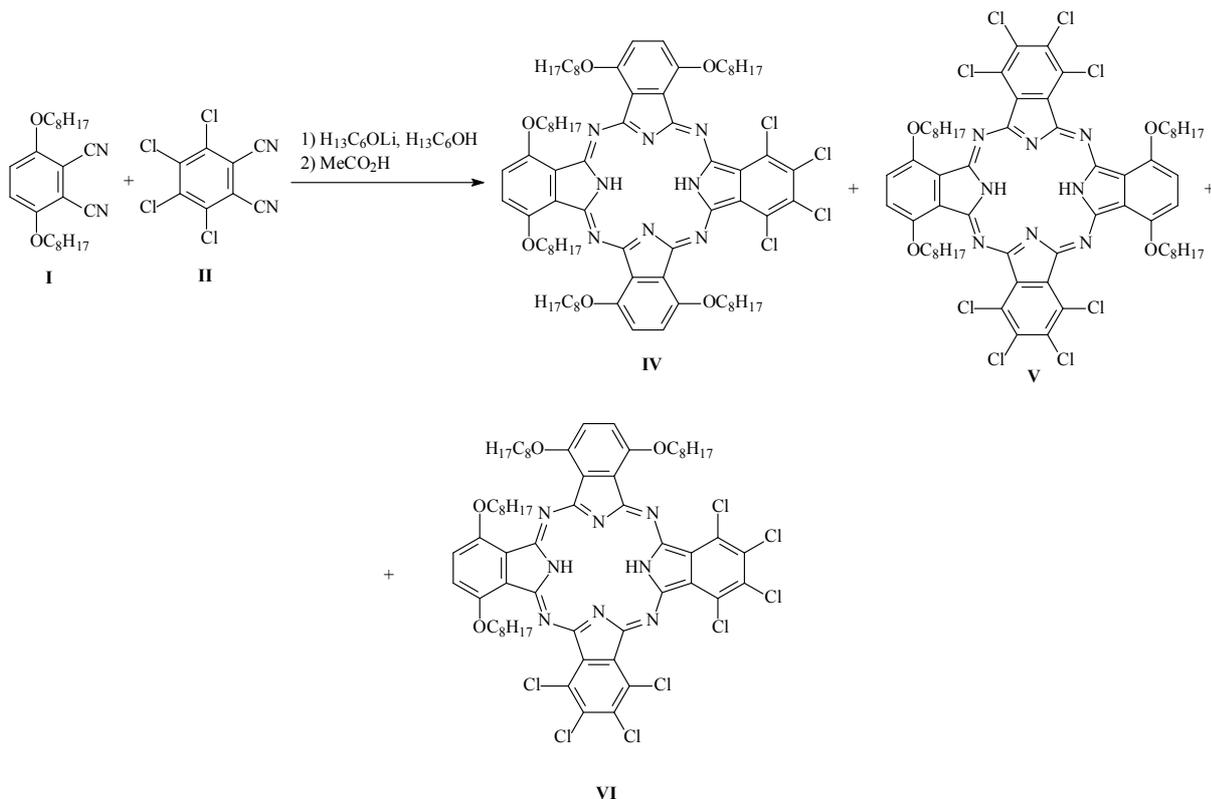
ставе протяженные алкильные или алкоксильные заместители, часто обладают жидкокристаллическими свойствами [4 – 6]. Особенности молекулярной и электронной структуры несимметрично замещенных фталоцианинов обуславливают возможность использования их в нанотехнологиях [7].

Настоящее сообщение касается синтеза несимметричных фталоцианинов, содержащих в молекуле одновременно сильные электронодонорные и электроноакцепторные заместители, и изучения их мезоморфных свойств.

Для синтеза соединений подобного строения наиболее часто используется метод статистической конденсации двух различных замещенных фталонитрилов (компонентов **A** и **B**) [8, 9]. В настоящей работе в качестве компонента **A** был выбран 3,6-диоктилэфталонитрил (**I**), а в качестве компонента **B** – 3,4,5,6-тетрахлорфталоцианин (**II**).

Нитрил (**I**) был получен алкилированием 3,6-дигидроксифталоцианина (**III**) 1-бромоктаном в ДМФА в присутствии K_2CO_3 в соответствии с методикой [9].

Нагревание смеси нитрилов (**I**) и (**II**) в мольном соотношении 3:1 в кипящем 1-гексаноле в присутствии 1-гексаноля лития с последующей обработкой уксусной кислотой приводит к образованию смеси фталоцианинов (**IV** – **VI**), из которой 1,4,8,11,15,18-гексаоктил-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин (**IV**) (**A₃B**), 1,4,15,18-тетраоктил-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианин (**V**) (**ABAB**) и 1,4,8,11-тетраоктил-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианин (**VI**) (**AABB**) были выделены методом колоночной хроматографии.



Состав и строение соединений (**IV** – **VI**) подтверждены данными элементного анализа, колебательной, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии.

В их ИК-спектрах отмечен ряд общих полос. Так, полосы в области $3280 - 3269 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связей N–H внутрициклических иминогрупп, интенсивные полосы при $2955 - 2855 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей C–H алкильных остатков, полосы в областях $1498 - 1465$, $1274 - 1272 \text{ см}^{-1}$ характеризуют колебания связей C=C и C=N в макроциклах. Полосы в области $1135 - 1130 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$, а в области $1060 - 1056 \text{ см}^{-1}$ – колебаниям связей $\text{C}_{\text{Alk}}-\text{O}$. Колебания связей C–Cl проявляются в области $757 - 753 \text{ см}^{-1}$.

В спектрах ЯМР ^1H фталоцианинов (**IV** – **VI**) наблюдаются три группы сигналов, характеризующих резонанс протонов бензольных колец, алкоксильных заместителей и протонов внутрициклических групп N–H. Так, в случае фталоцианина (**IV**) мультиплет при $7,19 - 7,16$ м.д. характеризует резонанс шести протонов бензольных колец изоиндольных фрагментов, мультиплет при $4,17 - 4,11$ м.д. соответствует резонансу 12 протонов метиленовых групп в α -положениях шести алкоксильных заместителей, мультиплет при $1,88 - 1,84$ м.д. соответствует резонансу 12 протонов в β -положениях, мультиплет при $1,30 - 1,27$ м.д. – резонансу 60 протонов остальных метиленовых групп, триплет при $0,89 - 0,87$ м.д. характеризует резонанс 18 протонов метильных групп. Резонанс двух протонов внутрициклических иминогрупп зарегистрирован в виде уширенного синглета при $1,06$ м.д.

В спектрах ЯМР ^1H соединений (**V**) и (**VI**) отмечено смещение сигналов протонов внутрициклических иминогрупп в область сильного поля, соответственно до $0,10$ и $0,41$ м.д. Данный факт свидетельствует о несколько более планарном строении молекул соединений (**V**) и (**VI**), причем *цис*-изомер (**VI**) несколько более искажен, нежели *транс*-изомер (**V**).

Электронные спектры поглощения фталоцианинов (**IV** – **VI**) характеризуются наличием интенсивного поглощения, соответствующего $\pi-\pi^*$ – переходам, в видимой (полосы *Q*) и УФ области (полосы *B*).

В электронном спектре поглощения фталоцианина (**IV**) (**A₃B**) (рис. 1, 1) длинноволновая полоса расщеплена на две компоненты, с максимумами при 733 и 669 нм, причем на коротковолновом спаде длинноволновой полосы присутствует инфлексия при 706 нм.

Такой характер спектра в длинноволновой области является одной из характерных особенностей безметалльных фталоцианинов типа **A₃B**, причем наиболее длинноволновая компонента полосы *Q* относится к полосе переноса заряда с донорной части молекулы на акцепторную [11], роль которой в данном случае играет фрагмент тетрахлорбензола. Полоса *B* имеет максимум при 353 нм.

В электронном спектре соединения (**V**) (**ABAB**) (рис. 1, 2) полоса *Q* расщеплена на три компоненты, с максимумами при 847 , 734 и 667 нм. Увеличение степени расщепления полосы *Q* характерно для *транс*-изомеров несимметричных фталоцианинов и обусловлено, согласно четырехорбитальной модели Гоутермана [13], снятием вырождения двух низших молекулярных π^* -орбиталей.

Что касается электронного спектра поглощения фталоцианина (**VI**) (**AABB**) (рис. 1, 3), то в нем, как и следовало ожидать, происходит уменьшение числа компонент полосы *Q* до двух, с максимумами при 737 и 667 нм, причем эти полосы находятся в тех же областях, что и в спектре соединения (**V**). Однако если в спектре последнего наибольшую интенсивность имеет полоса при 667 нм, то в спектре фталоцианина (**VI**) наиболее интенсивной является полоса с максимумом при 737 нм.

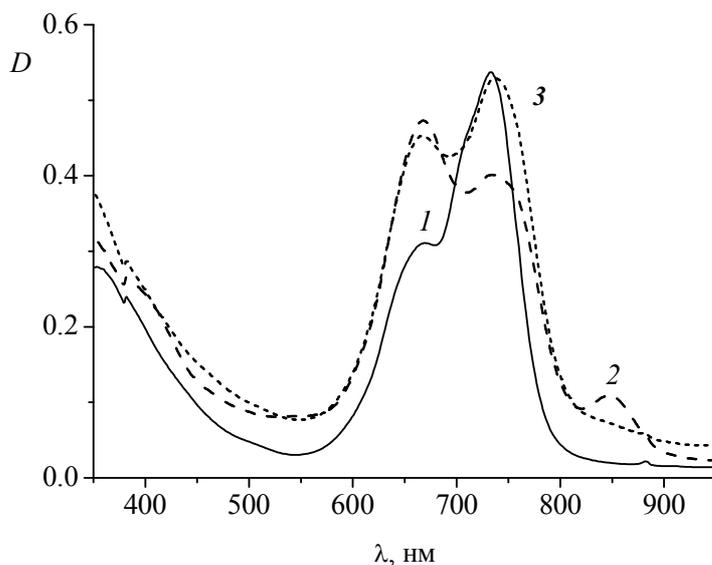
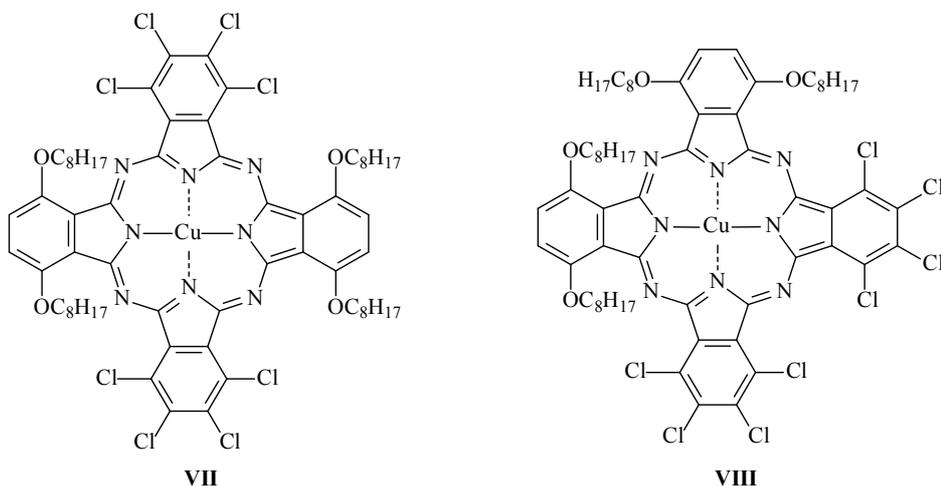


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в CHCl_3 :
1 – соединение (IV), 2 – соединение (V), 3 – соединение (VI)

С целью изучения влияния комплексообразования на спектральные свойства фталоцианинов (V, VI), их взаимодействием с ацетатом меди в растворе ДМФА был осуществлен синтез соответственно их комплексов (VII, VIII) с медью.



В электронном спектре поглощения металлокомплекса (VII) (рис. 2, 1) наблюдается уменьшение числа компонент полосы Q до двух, с максимумами при 740 и 662 нм, а в спектре соединения (VIII) (рис. 2, 2) присутствует лишь не расщепленная полоса Q с максимумом при 658 нм. Такое изменение спектров связано с повышением симметрии занятых молекулярных орбиталей в результате замены двух внутрициклических атомов водорода на катион меди. Изменение спектра для соединения VIII аналогично изменению спектра соединения VII (рис. 2).

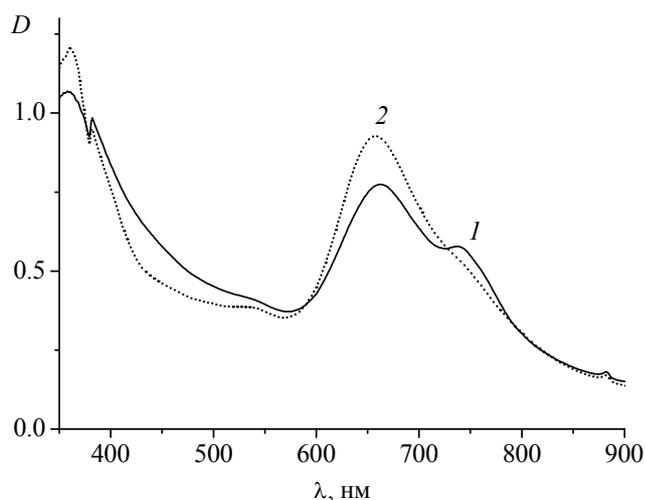


Рис. 2. Электронные спектры поглощения в CHCl_3 . 1 – соединение (VII), 2 – соединение (VIII)

Были изучены мезоморфные свойства соединений IV – VI, VII и VIII (табл.). Исследование мезоморфных свойств этих соединений методом оптической поляризационной микроскопии показало, что соединения IV – VI проявляют энантиотропный мезоморфизм, образуя колончатую фазу (рис. 3). Соединения VII и VIII не обладают термотропным мезоморфизмом. Все соединения проявляют лиотропный мезоморфизм в бинарных системах с органическими растворителями, такими как хлороформ, толуол, ДМФА и ДМСО (рис. 4, 5).

Температуры фазовых переходов

Тип соединения	№ соединения	Фазовые переходы: нагрев/охлаждение	Лиотропный мезоморфизм
A ₃ B	IV	Cr • 92,4 °C Col • 184,8 °C I I • 169,2 °C Col • 28,8 °C G стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, хлороформ, ДМФА, ДМСО)
ABAB	V	Cr • 132,0 °C Col • 245,5 °C I I • 215,0 °C Col • 90,9 °C G стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, хлороформ, ДМФА, ДМСО)
AABB	VI	Cr • 150,9 °C Col • 299,9 °C I + Col* I + Mes • 274,5 °C Col • 211,8 °C G стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, хлороформ, ДМФА, ДМСО)
CuABAB	VII	Cr • 200,0 °C I	+ (толуол, хлороформ)
CuAABB	VIII	Cr • 160,2 °C I	–

*300 °C – предел нагрева образца на нагревательном столике микроскопа

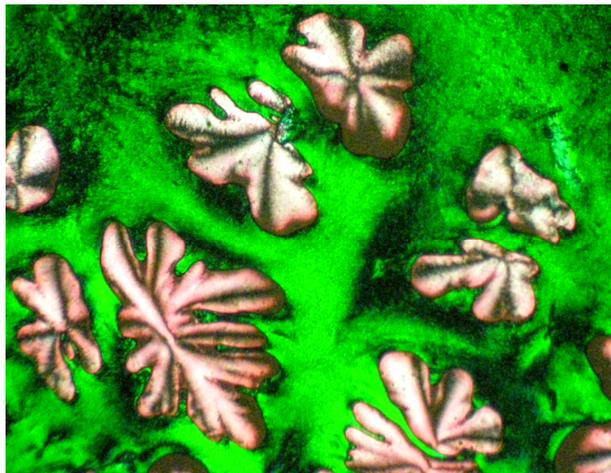


Рис. 3. Дендритный рост агрегатов дискотической колончатой фазы соединения IV в процессе охлаждения, $T = 74,2^{\circ}\text{C}$. Николи скрещены, $\times 250$

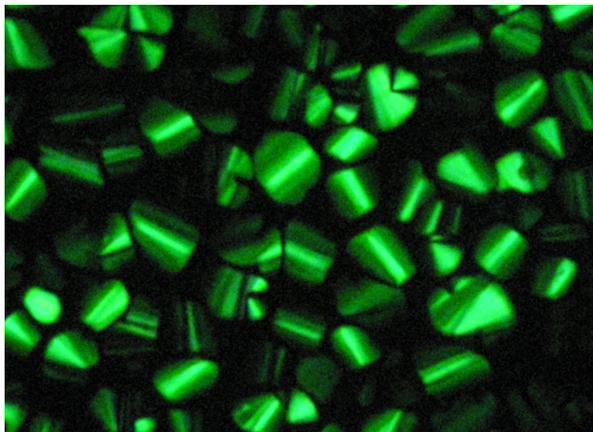


Рис. 4. Псевдо фокально-коническая веерная текстура лиотропной дискотической колончатой фазы. Система: соединение IV – ДМФА. Николи скрещены, $\times 250$

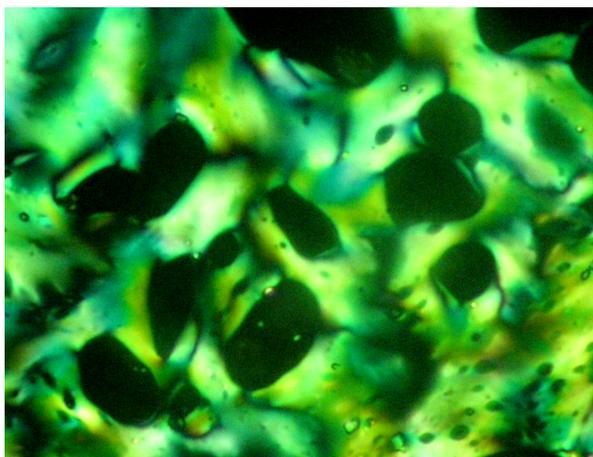


Рис. 5. Текстура лиотропной N-хромонической фазы. Система: соединение VII – хлороформ. Николи скрещены, $\times 250$

Итак, в результате исследований жидкокристаллических свойств соединений **IV** – **VI**, **VII** и **VIII** было установлено, что мезоморфными свойствами обладают фталоцианины **IV** – **VI** несимметричного строения с фрагментами 3,6-диоктил-оксифталонитрила и 3,4,5,6-тетрахлорфталоцитрилла. Текстуальная характеристика мезофазы свидетельствует о колончатом типе её строения. Однако, на проявление термотропного мезоморфизма (термостабильность кристаллической фазы, температурный интервал и термостабильность мезофазы) соотношение донорных и акцепторных заместителей и их распределение в молекуле оказывают существенное влияние. Соединение **IV** (**A₃B**), менее планарное, по сравнению с **V** и **VI** и имеющее превалирование донорных заместителей ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$) в непериферических положениях бензольного кольца – обладает менее термостабильными кристаллической и колончатой фазами, с интервалом существования колончатой фазы 92,4 °C в цикле нагрева. Соединения **V** и **IV**, более планарные по сравнению с **VI**, и имеющие равное количество донорных и акцепторных заместителей, имеют и более термостабильные кристаллические и жидкокристаллические мезофазы. Исследование показало, что сосредоточение попарно донорных и акцепторных заместителей (*цис*-изомер) способствует наибольшей термостабильности как кристаллической, так и мезофазы. Интервал существования мезофазы в случае соединения **VI** (**AABB**) превышает 150 °C и точно установлен не был в связи с ограничением температурного предела нагревательного столика (300 °C). Если мы обозначим немезогенный аналог октаоктил-оксифталоцианина [14] как **A₄**, то диапазон существования термотропной мезофазы будет возрастать в следующей последовательности



Таким образом, путем синтеза производных фталоцианина несимметричного строения с непериферическим алкоксизамещенным $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ можно создать новые мезогенные соединения, в том числе с высоко термостабильной колончатой мезофазой. Медные комплексы соединений **VII** – **VIII** термотропным мезоморфизмом не обладают.

Все лиганды в бинарных системах с толуолом, хлороформом, ДМФА и ДМСО формируют лиомезофазу; немезоморфный медный комплекс **CuABAB** (соединение **VII**) лиомезогенен в системах с толуолом и хлороформом.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения полученных соединений измерены на спектрофотометре Hitachi UV-2001, ИК спектры – на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR в области 400 – 4000 cm^{-1} в тонких пленках на стекле из ТII, спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 – на приборе Bruker Avance-500. Масс-спектр зарегистрирован на хромато-масс-спектрометре Varian Saturn 2000R. Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer.

Термотропный мезоморфизм данных соединений изучали методом термополяризационной оптической микроскопии (микроскоп «Leitz LaborLux 12 Pol» с термосистемой фирмы «Mettler FP-82»). Изучение лиотропного мезоморфизма осуществлялось методом контактных препаратов.

3,4,5,6-Тетрахлорфталоцитрил (**II**) (концентрация 98 %) и 3,6-дигидроксифталоцитрил (**III**) (концентрация 98 %) получены от фирмы «Aldrich» и использовались без дополнительной обработки.

3,6-Диоктилорфталонитрил (I). Смесь 2,0 г (12,5 ммоль) 3,6-дигидроксифталодинитрила (III), 5,3 г (27,5 ммоль) 1-бромоктана, 6,9 г (50 ммоль) K_2CO_3 и 30 мл ДМФА перемешивали при 130 °С в течение 10 ч, после чего охлаждали, разбавляли 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 20 мл 10 %-ного раствора HCl , 50 мл воды, 20 мл ацетона и высушивали. Выход 4,5 г (94 %), светло-серый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3087, 2919, 2851, 2224, 1496, 1463, 1287, 1199, 1078, 832, 469.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,17 с (2H); 4,08–4,04 т (4H); 1,86–1,82 т (4H); 1,50–1,46 т (4H); 1,29 м (16H); 0,90–0,87 т (6H). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 384 $[M]^+$ (55), 357 $[M-HCN]^+$ (69), 255 $[M-OC_8H_{17}]^+$ (100), 126 $[M-2OC_8H_{17}]^+$ (72). Найдено, %: С 74,71; Н 9,47; N 7,12. $C_{24}H_{36}N_2O_2$. Вычислено, %: С 74,96; Н 9,44; N 7,28.

Конденсация 3,6-диоктилорфталонитрила (I) с 3,4,5,6-тетрахлорфталоцианином (II). В кипящий раствор 1-гексанолята лития в 1-гексаноле, приготовленный растворением 0,1 г лития в 20 мл безводного 1-гексанола, вносили 0,8 г (2,1 ммоль) соединения (I), 0,18 г (0,7 ммоль) соединения (III) и выдерживали 4 ч. Реакционную массу охлаждали, добавляли 50 мл ацетона и 5 мл уксусной кислоты, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 50 мл ацетона и высушивали. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной оксидом алюминия II степени активности (элюент – смесь хлороформа и ацетона, 100:1 по объему). При этом происходило разделение смеси на 3 зоны, содержащие соответственно фталоцианины (IV), (V) и (VI), которые элюировали до вымывания из колонки. После удаления растворителя получили:

1,4,8,11,15,18-Гексаоктилорфталоксид-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин (IV) (A₃B), выход 0,12 г (12 %), зеленое воскообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения ($CHCl_3$), $\lambda_{max.}$, нм ($D/D_{max.}$): 733 (1,00), 706_{пл.}, 669 (0,58), 353 (0,52). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3275, 2954, 2922, 2860, 1470, 1273, 1134, 1059, 795, 757. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,19–7,16 м (6H); 4,17–4,11 м (12H); 1,88–1,84 м (12H); 1,30–1,27 м (60H); 1,06 с (2H); 0,89–0,87 т (18H). Найдено, %: С 67,81; Н 7,99; N 9,27. $C_{80}H_{110}Cl_4N_8O_6$. Вычислено, %: С 67,59; Н 7,80; N 9,98.

1,4,15,18-Тетраоктилорфталоксид-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианин (V) (A₃B₃), выход 0,13 г (29 %), зеленое воскообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения ($CHCl_3$), $\lambda_{max.}$, нм ($D/D_{max.}$): 847 (0,23), 734 (0,85), 667 (1,00), 351 (0,67). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3269, 2955, 2925, 2855, 1616, 1498, 1466, 1274, 1130, 1058, 753. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6,95–6,89 м (4H); 4,15–4,08 м (8H); 1,85–1,82 м (8H); 1,35–1,32 м (40H); 0,87 м (12H); 0,10 с (2H). Найдено, %: С 59,34; Н 5,84; N 8,39. $C_{64}H_{74}Cl_8N_8O_4$. Вычислено, %: С 59,00; Н 5,72; N 8,60.

1,4,8,11-Тетраоктилорфталоксид-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианин (VI) (A₃B₃), выход 0,11 г (25 %), зеленое воскообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения ($CHCl_3$), $\lambda_{max.}$, нм ($D/D_{max.}$): 737 (1,00), 667 (0,86), 352 (0,71). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3280, 2956, 2926, 2855, 1465, 1378, 1273, 1131, 1056, 752. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 7,17 с (2H); 7,10 с (2H); 4,11–4,01 м (8H); 1,87–1,85 м (8H); 1,38–1,34 м (40H); 0,90 м (12H); 0,41 с (2H). Найдено, %: С 59,42; Н 5,25; N 8,11. $C_{64}H_{74}Cl_8N_8O_4$. Вычислено, %: С 59,00; Н 5,72; N 8,60.

Синтез медьфталоцианинов (VII, VIII). *Общая методика.* Смесь 10 мг (0,008 ммоль) соединения (V) или (VI), 25 мг (0,10 ммоль) тетрагидрата ацетата меди(II)

и 20 мл ДМФА кипятят 1 ч, охлаждают, добавляют 100 мл воды и 20 мл хлороформа. Органический слой отделяют, промывают 20 мл воды и высушивают. Остаток растворяют в бензоле и хроматографируют на колонке, заполненной оксидом алюминия II степени активности (элюент – смесь бензола и ацетона, 10:1 по объему), собирая основную фиолетовую зону. После удаления растворителя получают:

1,4,15,18-Тетраоктилокси-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианинат меди (VII), выход 8 мг (75 %), темно-фиолетовое воскообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 740 (0,54), 662 (0,72), 352 (1,00). Найдено, %: С 56,03; Н 5,48; N 8,19. $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{Cl}_8\text{CuN}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,34; Н 5,32; N 8,21.

1,4,8,11-Тетраоктилокси-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианинат меди (VIII), выход 7 мг (66 %), темно-фиолетовое воскообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, малорастворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 658 (0,77), 360 (1,00). Найдено, %: С 56,87; Н 5,71; N 8,03. $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{Cl}_8\text{CuN}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,34; Н 5,32; N 8,21.

Список литературы

1. *de la Torre G., Torres T.* // J. Porph. Phthal. 1997. Vol. 1. № 3. P. 221 – 227.
2. *Lawrence D. S., Whitten D. G.* // J. Chem. Soc. 1996. Vol. 64. № 6. P. 923 – 935.
3. *Sastre A., Del Rey B., Torres T.* // J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. № 24. P. 8591 – 8597.
4. *Eichhorn H., Bruce D. W., Wohrle D.* // Adv. Mater. 1998. Vol. 10. № 5. P. 419 – 422.
5. *Eichhorn H.* // J. Porph. Phthal. 2000. Vol. 4. № 1. P. 88 – 102.
6. *Usol'tseva N., Bykova V., Ananjeva G., Zharnikova N., Kudrik E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. Vol. 411. P. 1371 – 1378.
7. *de la Escosura A., Martinez-Diaz V. M., Thordarson P., Rowan A. E., Nolte R. J. M., Torres T.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. № 40. P. 12300 – 12308.
8. *Ul-Haq A., Stuzhin P. A.* // Macroheterocycles. 2008. Vol. 1. № 1. P. 82 – 84.
9. *Галанин Н. Е., Кудрик Е. В., Шапошников Г. П.* // ЖОрХ. 2008. Т. 44. Вып. 2. С. 234 – 239.
10. *Trifunac A. D., Katz J. J.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. № 16. P. 5233 – 5240.
11. *Kudrik E. V., Bauer E., Ercolani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C., Gaberkorn A., Stuzhin P. A.* // Mend. Commun. 2001. № 2. P. 45.
12. *Галанин Н. Е., Шапошников Г. П.* // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 5. С. 699 – 704.
13. *Gouterman M.* // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. № 5. P. 1139 – 1161.
14. *Усольцева Н. В.* // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. Гл. 7. С. 142 – 166.

Поступила в редакцию 7.04.2011 г.