

УДК 532. 783 + 547

О. Б. Аكوпова, Н. М. Курочкина*, Г. С. Саломатина*, И. Н. Сенчихин*,
М. Р. Киселев*, В. Е. Баулин*, А. Ю. Цивадзе*

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МЕЗОМОРФИЗМ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОКТА(БЕНЗО-15-КРАУН-5)-
ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ**

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND MESOMORPHISM OF SANDWICH
COMPLEXES OF RARE-EARTH METALS WITH OKTA(BENZO-15-CROWN-5)
SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE**

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака, 37/7. E-mail: akorov@dsn.ru
* Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
E-mail: nad_log@mail.ru

Проведено моделирование, расчет молекулярных параметров и прогноз мезоморфизма 15 новых сэндвичевых комплексов РЗМ с окта(бензо-15-краун-5) замещенным фталоцианином (II). По результатам прогноза установлено, что соединения данного строения не склонны к формированию термотропного мезоморфизма колончатого и нематического типов. Причиной отсутствия мезоморфизма является малая величина параметра К, отвечающего за дискообразность таких металлокомплексов (II).

С целью подтверждения результатов прогноза из указанной серии соединений синтезировано три металлокомплекса (M = La, Sm, Lu). Термополяризационные исследования образцов таких металлокомплексов показали отсутствие у них жидкокристаллических свойств, что хорошо согласуется с результатами прогноза.

Ключевые слова: колончатый мезоморфизм, производные фталоцианина и краун-эфира, прогноз, синтез.

Modelling, calculation of molecular parameters and the prognosis of mesomorphism of 15 new sandwich complexes of REM with octa(benzo-15-crown-5) substituted phthalocyanine (II) is realized. The results of the prognosis revealed that compounds of the structures mentioned above could not build-up the columnar and nematic termotropic mesomorphism. The reason of mesomorphism absence is the small size of the K parameter, responsible for discoid form of such metalcomplexes (II).

With the purpose of prognosis results' acknowledgement three metalcomplexes (M = La, Sm, Lu) were synthesized. Thermopolarizational researche of these samples II (M = La, Sm, Lu) has shown that they have no liquid crystal properties that adjusts well with the prognosis results.

Key words: columnar mesomorphism, phthalocyanine and crown-ether derivatives, prognosis, synthesis.

Интенсивное развитие исследований по молекулярному дизайну фталоцианинов и их комплексов с металлами, способными формировать колончатые и нематические мезофазы, связано с их необычными физико-химическими свойствами и перспективой применения в качестве нанообъектов, материалов для опто- и микроэлектроники, в нелинейной оптике и в др. направлениях.

Ранее [1] синтезированы новые окта(бензо-15-краун-5)замещенный фталоцианин (I) и его комплексы с переходными металлами, мезоморфизм которых был предсказан нами заранее. Исследование с помощью ДСК и ПМА доказало способность многих из них формировать мезофазы колончатого и нематического типов.

Задача настоящего исследования – изучить влияние на проявление мезоморфизма комплексообразования краун-эфир-содержащих фталоцианинов с РЗЭ. С этой целью предстояло выполнить прогноз мезоморфизма, синтезировать и изучить ЖК-свойства новой серии сэндвичевых фталоцианинатов РЗЭ с краун-эфирными фрагментами строения (II), установив при этом достоверность прогноза.

Прогноз возможного проявления мезоморфных свойств у новой серии (II) сэндвичевых комплексов производных фталоцианина I с РЗЭ (рис. 1, а) проводили по методике, подробно изложенной в работах [1 – 3]. Она предполагает построение и оптимизацию моделей молекул с помощью программы *HyperChem Pro 6.0* методом молекулярной механики (рис. 1, б), дальнейший расчет молекулярных параметров (MP) и прогноз по ним – с использованием программного продукта *ChemCard* – наличия или отсутствия у дископодобных веществ жидкокристаллических свойств (табл. 1).

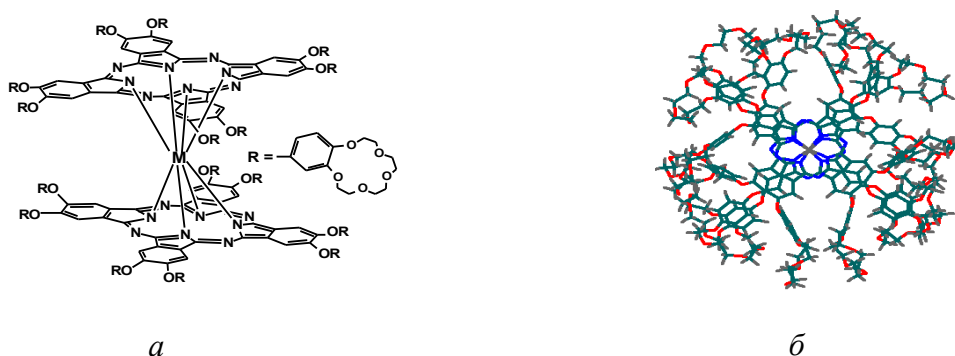


Рис. 1. Структурная формула сэндвичевых комплексов РЗЭ II, $M = \text{La-Nd, Sm-Lu, Y}$ (а) и пример оптимизированной с помощью программы *HyperChem Pro 6.0*, MM^+ молекулярной модели металлокомплекса самария (II-Sm) (б)

В табл. 1 приведены результаты расчета MP и прогноз по ним мезоморфизма для рассматриваемой серии соединений (II), а также экспериментальные данные термополяризационных исследований ряда синтезированных металлокомплексов (II).

Таблица 1

Данные прогноза мезоморфизма и результатов эксперимента сэндвичевых производных фталоцианина серии (II)

№ соед.	E , ккал/моль	K_c	K	K_p	K_{ar}	M_m	M_r	P_{Col+N}	T , °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
II-La	467,48	1,22	1,46'	0,70	0,78	0,33	0,16	–	160
II-Ce	470,90	1,21	1,46'	0,76'	0,78	0,33	0,16	–	
II-Pr	469,19	1,18	1,46'	0,73	0,80	0,33	0,16	–	
II-Nd	470,30	1,20	1,46'	0,73	0,80	0,33	0,16	–	
II-Sm	474,33	1,20	1,46'	0,71	0,76	0,33	0,16	–	162
II-Eu	467,01	1,22	1,46'	0,76'	0,79	0,33	0,17	–	
II-Gd	475,58	1,21	1,47'	0,75	0,78	0,33	0,17	–	
II-Tb	478,72	1,24	1,46'	0,75	0,78	0,33	0,17	–	
II-Dy	478,60	1,23	1,46'	0,75	0,78	0,33	0,17	–	
II-Ho	480,34	1,23	1,46'	0,75	0,78	0,33	0,17	–	
II-Er	482,17	1,23	1,46'	0,74	0,76	0,34	0,17	–	
II-Tm	484,17	1,23	1,46'	0,74	0,76	0,34	0,17	–	
II-Ib	481,16	1,22	1,46'	0,73	0,75	0,34	0,17	–	
II-Lu	486,58	1,18	1,46'	0,69	0,77	0,34	0,17	–	168
II-Y	470,92	1,16	1,46'	0,71	0,77	0,32	0,16	–	

Примечание: $K_p = 0,5$ – для всей серии соединений; ' – штрихом отмечены значения MP , выходящие за границы ряда (1). T – температуры плавления приведены только для тех соединений, которые были синтезированы нами (столбец 10, данные ПМА). $T_d = 250$ °C – температура деградации образца II-Lu; $T_d = 390$ °C – образца II-Sm (данные ДСК).

Как следует из данных табл. 1 (столбец 9), для всей серии сэндвичевых металлокомплексов наблюдается отрицательный прогноз формирования ими колончатых и нематических мезофаз. Такой вывод сделан нами на основании низких значений параметра K , величины которого значительно выходят за границы классификационного ряда (1а, б), служащего для отбора потенциальных дискогенов из многообразия дископодобных веществ [1 – 3].

K 2.0 – 8.5; K_c 1.0 – 2.6; K_p 0.2 – 0.7; K_s 0.25 – 1.00; K_{ar} 0.08 – 0.45; M_m 0.3 – 0.8; M_r 0.15 – 0.80 (для выделения класса ДМ) (1а); $M_m' = 0.9 – 2.3$ (для выделения подкласса N_D или N_{col} в классе ДМ) (1 б).

Для подтверждения результатов прогноза часть соединений из представленной выборки металлокомплексов была синтезирована (табл. 1). Соединения серии (II) получали по схеме 1 путем взаимодействия I с ацетатами РЗЭ в кипящем 1-хлор-нафталине в присутствии DBU, выделяя комплексы в виде анионных форм, стабилизированных протоном или DBU с выходами 20 – 70 % (здесь DBU – 1, 8-диазабицикло[5, 4, 0]ундец-7-ен). Состав и строение полученных комплексов установлены методами ЭСП (табл. 2), ЯМР H^1 -спектроскопии (табл. 4, рис. 3), MALDI-TOF масс-спектрометрии (табл. 3, рис. 2) и элементного анализа. Подробная методика синтеза приведена в конце статьи.

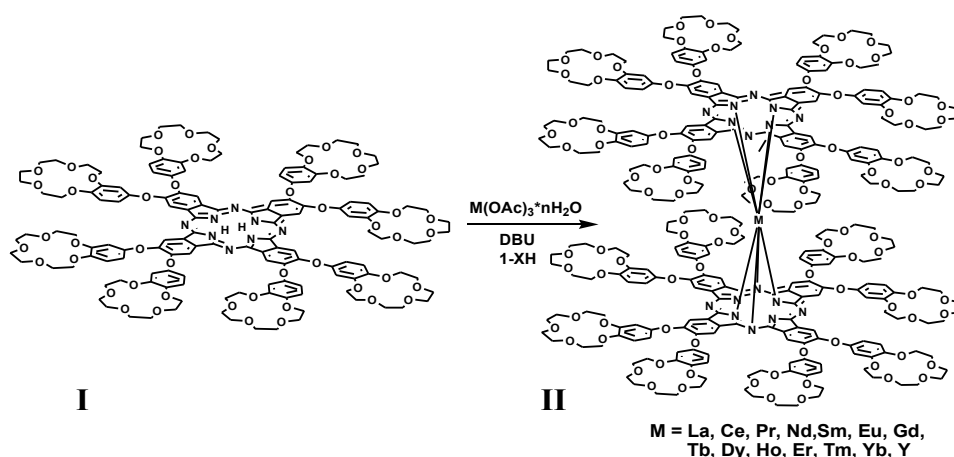


Схема 1

Контроль за протеканием реакций и степенью чистоты образующихся продуктов осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Сорбфил» (сорбент – силикагель) в системе хлороформ : метанол 9 : 1 (объёмн.). Проявление хроматограмм осуществляли в парах иода. Контроль за протеканием реакций комплексообразования проводили методом электронной спектроскопии поглощения по исчезновению полос поглощения лиганда и появлению полос поглощения комплексов (табл. 2). Все комплексы бис(окта-бензо-15-краун-5-фталоцианинатов) РЗЭ были получены нами в одноэлектронно-восстановленной анионной форме $[M(R_8Pc)_2]^-$. По-видимому, нейтрально-радикальная форма является неустойчивой для данного класса соединений.

В электронных спектрах поглощения сэндвичевых дифталоцианинатовых комплексов по сравнению с однопалубными фталоцианинатами металлов положение N-полосы не изменяется, полоса Сорэ сдвигается гипсохромно на 10 нм, Q-полоса смещена гипсохромно на 32 – 52 нм и имеет длинноволновое плечо либо расщеплена на две компоненты Q_1 и Q_2 . При этом bathochромно смещенная Q_2 -полоса имеет меньшую интенсивность. Подобные спектральные превращения обусловлены диполь-дипольным экситонным взаимодействием переходных диполей – двух эквивалентных лигандов $[M(R_8Pc)_2]^-$, расположенных в параллельных плоскостях и развернутых друг относительно друга [5]. Величина расщепления и взаимное положение полос Q_1 и Q_2 зависят от угла разворота фталоцианиновых лигандов. Степень расщепления Q-полосы комплексов редкоземельных элементов увеличивается с уменьшением ионного радиуса ионов РЗЭ [6]. Поэтому, исходя из полученных нами данных ЭСП для $[La(R_8Pc)_2]^-$, в спектре которого нет расщепления Q-полосы, можно предположить, что величина угла разворота является минимальной и стремится к 0° [4]. То есть, положение максимума Q_1 -полосы определяется степенью π - π взаимодействия фталоцианиновых лигандов, которая зависит от межлигандного расстояния, связанного с радиусом металла-комплексообразователя [7].

Таблица 2

Параметры электронных спектров поглощения растворов двухпалубных металлокомплексов окта(бензо-15-краун-5)замещенного фталоцианина в хлороформе

Соединение	λ_{\max} , нм (lg ϵ)			
	N-полоса	Полоса Соре	Q ₁	Q ₂
II-La	288 (5,23)	348 (5,24)	649 (5,47)	-
II-Sm	288 (4,89)	348 (4,90)	640 (5,01)	686 (4,59)
II-Lu	289 (5,08)	348 (5,12)	630 (5,12)	708 (4,80)

Для дополнительного подтверждения состава полученных соединений нами использовался метод MALDI-TOF масс-спектрометрии (масс-спектрометрия с адсорбцией на матрице, последующей десорбцией под действием лазерного излучения и время-пролетным детектированием), применение которого для изучения состава фталоцианинатов металлов описано в литературе [8, 9]. Преимущество метода MALDI-TOF по сравнению с классическими масс-спектрометрическими методами заключается в высокой чувствительности, широком диапазоне определяемых молекулярных масс и возможности зафиксировать наличие молекулярного иона за счет мягкой лазерной ионизации. Результаты приведены в табл. 3. Масс-спектры MALDI-TOF были получены в режиме положительных ионов. Ионизация происходит путем протонирования. Наличие протона в спектрах дифталоцианинатов РЗЭ может быть обусловлено тем, что в качестве матрицы выбраны кислоты и в процессе эксперимента происходит протонирование комплекса. Для примера на рис. 2 представлен MALDI-TOF масс-спектр дифталоцианината самария. На врезке показано теоретически рассчитанное изотопное распределение.

Таблица 3

Данные масс-спектров MALDI-TOF дифталоцианинатов РЗЭ

Молекулярный ион	Брутто-формула	m/z	
		Найдено	Рассчитано
II-La {[La(R ₈ Pc) ₂]H} ⁺	C ₂₈₈ H ₃₂₁ N ₁₆ O ₉₆ La	5680,67	5681,69
II-Sm {[Sm(R ₈ Pc) ₂]H} ⁺	C ₂₈₈ H ₃₂₁ N ₁₆ O ₉₆ Sm	5694,80	5693,14
II-Lu {[Lu(R ₈ Pc) ₂]H} ⁺	C ₂₈₈ H ₃₂₁ N ₁₆ O ₉₆ Lu	5715,67	5714,01

Наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений m/e , а также характеристичное изотопное распределение, что подтверждает состав синтезированных соединений.

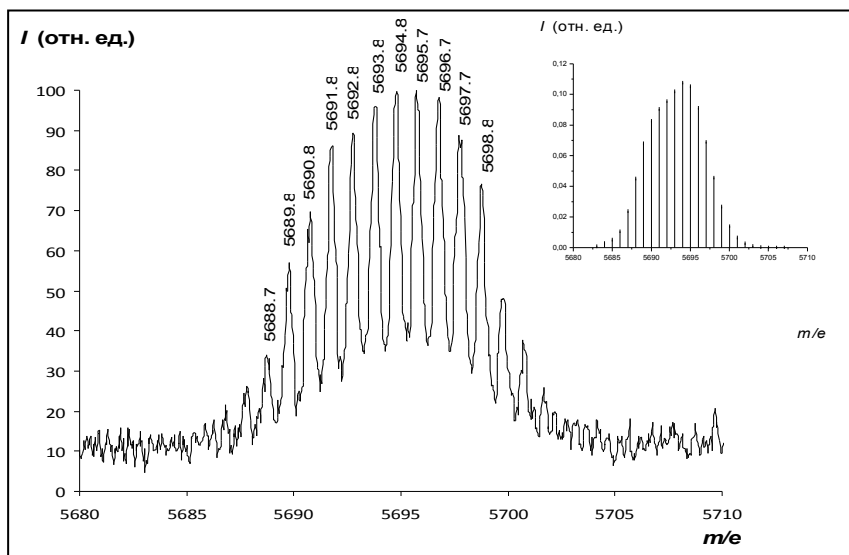


Рис. 2. Масс-спектры MALDI-TOF $[\text{Sm}(\text{R}_8\text{Pc})_2]^- \text{II-Sm}$ (расчетный – справа)

В табл. 4 приведено отнесение сигналов протонов в ЯМР ^1H -спектрах дифталоцианинатов диамагнитных лантана и лютеция.

В ароматической области, в слабом поле, наблюдается один узкий синглет с ХС $\delta = 8.58, 8.66$ для лантана и лютеция соответственно. Этот факт свидетельствует об эквивалентности всех ароматических протонов С-Н Аг (ϵ) и образовании соединения двухпалубного строения [4, 10].

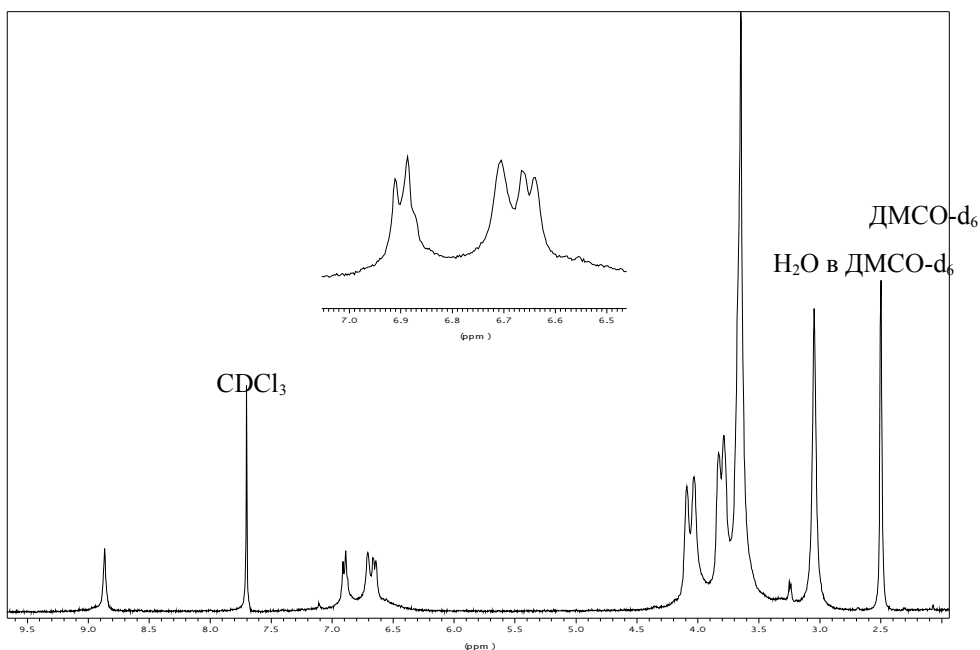
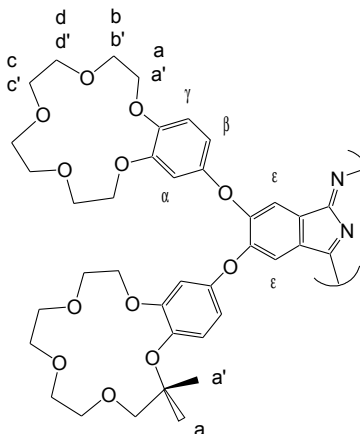


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H дифталоцианината лютеция $[\text{Lu}(\text{R}_8\text{Pc})_2]^-$ в смеси CDCl_3 : DMSO-d_6 3 : 1 объёмн.

Таблица 4

Отнесение сигналов протонов в ЯМР ¹H-спектрах диамагнитных дифталлоцианинатов в La и Lu и парамагнитного металлокомплекса Sm в смеси CDCl₃ : ДМСО-d₆ 3 : 1 объёмн.

' – Штрихом обозначены протоны краун-эфирных заместителей, обращенные внутрь фталлоцианинового кольца.



M	Химический сдвиг сигнала δ, м.д.								
	С-Н Ar (ε) (с., 16)	С-Н Ar (γ) (д., 16)	С-Н Ar (α) (с., 16)	С-Н Ar (β) (д., 16)	CH ₂ -O (a или a') (м., 32)	CH ₂ -O (a' или a) (м., 32)	CH ₂ -O (b или b') (м., 32)	CH ₂ -O (b' или b) (м., 32)	CH ₂ -O (c, c', d' и d) (м., 128)
II-La	8,58	6,90 не разр.	6,88	6,83 не разр.	4,21 – 3,98	3,94 – 3,84	3,84 – 3,77	3,77 – 3,72	3,72 – 3,60
II-Lu	8,66	6,93 J = 8,34	6,80	6,72 J = 9,46	4,20 – 4,01	4,01 – 3,93	3,92 – 3,81	3,81 – 3,77	3,77 – 3,60
II-Sm	7,78	6,75 J = 8,44	6,51	6,46 J = 9,50	4,05 – 3,93	3,93 – 3,88	3,85 – 3,78	3,78 – 3,73	3,73 – 3,60

Сигналы ароматических протонов β, γ, α наблюдаются в спектрах ЯМР ¹H дифталлоцианинатов диамагнитных РЗЭ в виде синглета (α) и в виде дублетов (β и γ).

Сигналы протонов полиэфирных цепочек наблюдаются в спектрах ЯМР ¹H дифталлоцианинатов РЗЭ в сильном поле при значениях δ = 3,5 – 4,3 м.д. в виде мультиплетов, также как и в спектрах монофталлоцианинатов. Но в дифталлоцианинатах атомы водорода, обращенные внутрь кольца, и внешние атомы Н магнитно неэквивалентны, поэтому они имеют разные химические сдвиги в спектре. Например, в ЯМР ¹H-спектре дифталлоцианината лутеция [Lu(R₈Pc)₂]⁻ (см. рис. 3) четыре мультиплета с δ = 4,20 – 4,01; 4,01 – 3,93; 3,92 – 3,81; 3,81 – 3,77 м. д. соответствуют протонам в положении a, a', b и b'. Пятый сигнал – мультиплет 3,81 – 3,77 м.д. соответствует протонам c, c', d' и d. Соотношение интегральных интенсивностей в молекуле [Lu(R₈Pc)₂]⁻ составляет N_{ар γ} : N_{ар α} : N_{ар β} : N_а : N_{а'} : N_б : N_{б'} : N_{с, с', d, d'} = 1:1:1:2:2:2:2:8.

Для парамагнитного комплекса самария происходит небольшой сдвиг резонансных сигналов ароматических протонов С-Н Ar (ε) в сторону сильного поля (на 0,84 м.д.).

Полученные результаты о парамагнитных сдвигах, вызываемых лантанидными реагентами, согласуются с литературными данными о двухпалубных комплексах РЗЭ с незамещенным фталоцианином [11], а также с данными об алкилзамещенных дифталоцианинатах РЗЭ [12] и с литературными сведениями о бис(тетра-15-краун-5-фталоцианинатах) РЗЭ [7].

Термополяризационные исследования показали, что образцы синтезированных металлокомплексов при нагревании размягчаются, а затем плавятся в изотропную фазу в области 160 – 168 °С (табл. 1), не переходя в жидкокристаллическое состояние. Мезофазы не наблюдается и при охлаждении образцов. На кривых ДСК тоже виден один растянутый фазовый переход в области 100 – 160 °С. Деструкция металлокомплексов происходит при температуре выше 250 °С (см. примечание к табл.1).

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения (табл. 2) в видимой и УФ-областях регистрировали на спектрофотометре Cary-100 фирмы Varian в прямоугольных кварцевых кюветках толщиной 10 мм.

MALDI-TOF масс-спектры (рис. 1) получены на масс-спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics (лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектроскопии ИФХЭ РАН) в режиме положительных ионов с использованием рефлектомода с напряжением на мишени 20 кВ. В качестве матрицы использованы α -циано-4-гидроксикоричная и α -цианокоричная кислоты, дитранол (1,8,9-три-гидроксиантрацен). Образцы готовили путем растворения исследуемого соединения в хлороформе ($c = 10^{-4} - 10^{-6}$ моль/л) и смешивания с раствором матрицы в соотношении 1 : 1 (20 мг/л) в 30 %-ном растворе ацетонитрила в воде. Поиск подходящей матрицы осуществляли методом подбора.

Спектры ЯМР ^1H (рис. 2) записывали на спектрометрах Bruker DPX 300, Bruker AM 360 и Avance 600 с рабочими частотами 300, 360 и 600 МГц соответственно и внутренней стабилизацией по дейтерию при комнатной температуре. Внутренним стандартом для определения химических сдвигов ядер ^1H служили сигналы остаточных протонов дейтерированных растворителей ($\text{CDCl}_3 - 7,25$ м.д. и $\text{DMSO-d}_6 - 2,50$ м.д.) Синтез и идентификация лиганда (I) подробно изложены в работе [1].

Элементный анализ на содержание C, H, N проводили по стандартным методикам на CHNF-анализаторе Flash EA серии 1112.

Синтез анионной формы ди-окта-15-краун-5-фталоцианината лантана(II-La). К раствору $\text{H}_2(\text{R}_8\text{Pc})$ (I) (100 мг, 36,06 мкмоль) в 4,8 мл 1-хлорнафталина добавляли $\text{La}(\text{OAc})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (18,6 мг; 54,10 мкмоль) и DBU (82 мкл; 0,54 ммоль); соотношение реагентов 1:1,5:15. Реакцию проводили в кипящем 1-хлорнафталине (260 °С, сплав Вуда) в колбе с обратным воздушным холодильником в токе сухого аргона в течение 3 ч. Реакционную массу отфильтровывали от избытка соли лантана и к фильтрату приливали 5 мл хлороформа. Смесь продуктов выделяли из раствора путем высаживания избытком диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром. После переосаждения из диэтилового эфира, осадок отфильтровывали, промывали и высушивали, после чего его растворяли в 20 мл хлороформа и наносили на колонку с нейтральным оксидом алюминия. Элюированием смесью хлороформ : 2 % (объемн.) метанол выделяли анионную форму дифталоцианината лантана $[\text{La}(\text{R}_8\text{Pc})_2]^-$. Выход комплекса (II-La) составил 44,0 мг (43 % от теор.). Для $\text{C}_{288}\text{H}_{320}\text{N}_{16}\text{O}_9\text{La}$ вычислено: C 60,89; H 5,68; N 3,95; найдено: C 60,94; H 5,49; N 3,78.

Синтез анионной формы ди-окта-15-краун-5-фталоцианината самария (II-Sm). Процедура синтеза и выделения в индивидуальном виде аналогична описанной для комплекса (II-La); выход комплекса $[\text{Sm}(\text{R}_8\text{Pc})_2]^-$ (II-Sm) составил 45,3 мг (44 % от теор.). Для $\text{C}_{288}\text{H}_{320}\text{N}_{16}\text{O}_9\text{Sm}$ вычислено: С 60,77; Н 5,67; N 3,94; найдено: С 60,93; Н 5,71; N 3,98.

Синтез анионной формы ди-окта-15-краун-5-фталоцианината лютеция(II-Lu). Процедура синтеза и выделения в индивидуальном виде аналогична описанной для комплекса (II-La); выход комплекса $[\text{Lu}(\text{R}_8\text{Pc})_2]^-$ (II-Lu) составил 38,9 мг (38 % от теор.). Для $\text{C}_{288}\text{H}_{320}\text{N}_{16}\text{O}_9\text{Lu}$ вычислено: С 60,51; Н 5,64; N 3,92; найдено: С 60,71; Н 5,48; N 3,81.

Заклучение

Проведенные исследования показали, что сэндвичевые комплексы РЗМ с окта(бензо-15-краун-5)замещенным фталоцианином типа II ($M = \text{La}, \text{Sm}, \text{Lu}$) не склонны к формированию СоI и N мезофаз, что мы связываем с малой величиной параметра К, отвечающего за дискообразность таких металлокомплексов (II). Результаты прогноза хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 09-03-01208а, а также целевых Программ № 1 и № 8 Президиума РАН.

Список литературы

1. Аكوпова О. Б., Логачева Н. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // ЖОХ. 2008. Т. 78. С. 1885 – 1889.
2. Усольцева Н. В., Аكوпова О. Б., Быкова В. В. и др. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т. 2004. 546 с.
3. Аكوпова О. Б. // Дисс. ... д-ра хим. наук. Иваново, ИХР РАН, 2009. 779 с.
4. Мартынов А. Г., Горбунова Ю. Г., Храпова И. В. и др. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 10. С. 1616 – 1622.
5. Kasha M., Rawls H. R., El-Bayoumi M. A. // Pure. Appl. Chem. 1965. Vol. 11. P. 371 – 378.
6. Kobayashi N. // Coord. Chem. Reviews. 2002. Vol. 227. P. 129 – 152.
7. Горбунова Ю. Г. // Дисс. ... д-ра хим. наук. М. : ИОНХ РАН, 2006. 272 с.
8. Takahashi K., Shimoda J., Itoh M. et al. // Chem. Lett. 1998. P. 173 – 175.
9. Jiang J., Liu R., Mak T. et al. // Polyhedron. 1998. Vol. 16. P. 515 – 520.
10. Горбунова Ю. Г., Лапкина Л. А., Мартынов А. Г. и др. // Коорд. Химия. 2004. Т. 30. № 4. С. 263 – 270.
11. Ishikawa N., Sigita M., Okubo T. et al. // Inorg. Chem. 2003. Vol. 142. №7. P. 2440 – 2446.
12. Пушкарев В. Е., Бреусова М. О., Шулишов Е. В., Томилов Ю. В. // Изв. АН, Сер. хим. 2005. № 9. С. 2024 – 2030.

Поступила в редакцию 02.09.2009 г.