

Е.А. Гуреева, А.В. Борисов, Г.П. Шапошников

Екатерина Александровна Гуреева (✉), Альберт Валерьевич Борисов, Геннадий Павлович Шапошников
НИИ макрогетероциклических соединений, кафедра технологии тонкого органического синтеза,
Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7,
Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: ttoc@isuct.ru (✉)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ТЕТРААНТРАХИНОНИЛ- И ТЕТРААНТРАХИНОНИЛОКСИЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

В работе получены 6-(3,4-дицианофенил)антрахинон-2,3- и 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновые кислоты, а также на их основе тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]- и тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианины меди, кобальта и никеля. Изучены спектральные свойства синтезированных металлокомплексов.

Ключевые слова: металлофталоцианин, антрахинон, 4-бромфталонитрил, электронные спектры поглощения, ИК спектры, спектры ЯМР ¹H

E.A. Gureeva, A.V. Borisov, G.P. Shaposhnikov

Ekaterina A. Gureeva (✉), Albert V. Borisov, Gennadiy P. Shaposhnikov
Scientific Research Institute of Macro Heterocyclic Compounds, Department of Technology of Fine Organic Synthesis, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: ttoc@isuct.ru (✉)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBOXYLIC ACIDS OF TETRAANTHRAQUINONILE- AND TETRAANTHRAQUINONILEOXY-SUBSTITUTED METALPHTALOCYANINES

6-(3,4-Dicyanophenyl)antraquinone-2,3- and 6-(3,4-dicyanophenoxy)-antraquinone-2,3-dicarboxylic acids, and tetra-[4-(antraquinone-6,7-dicarboxy)]- as well as on their basis tetra-[4-(antraquinone-6,7-dicarboxy)oxy]phtalocyanines of copper, cobalt and nickel were received. Spectral properties of the synthesized metalcomplexes were studied.

Key word: metalphtalocyanine, anthraquinone, 4-bromophthalonitrile, electronic absorption spectra, IR spectra, ¹H spectra

Исследования в области синтеза фталоцианинов (Pc) с различными заместителями по периферии развиваются очень интенсивно [1].

Арилированные фталоцианины представляют интерес в качестве пигментов зеленого цвета с повышенной устойчивостью к щелочному гидролизу [2]. Арилоксизамещенные Pc успешно исследуются в качестве жидких кристаллов [3, 4], фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [5], тонкопленочных материалов в электрофотографии, микроэлектронике [6] и др. В связи с этим исследования, направленные на раз-

работку методов синтеза подобных соединений и изучение их свойств, являются, по нашему мнению, важными и актуальными.

Настоящая работа является продолжением исследований в области синтеза и изучения свойств антрахинонил- и антрахинонилоксизамещенных фталоцианинов, литературные данные по которым немногочисленны и носят эпизодический характер [6, 7]. С целью придания тетраантрахинонил- и тетраантрахинонилоксизамещенным металлофталоцианинам растворимости в водно-щелочных средах предпринята попытка синтеза

фталоцианинов, содержащих в антрахиноновом остатке карбоксильные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследования проводили на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-OAnalyzer.

MALDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме отрицательных ионов. В качестве матрицы использована 2-(4-гидроксибензоазо)-бензойная кислота. Образцы готовили растворением исследуемого соединения в тетрагидрофуране ($C = 10^{-4}$ – 10^{-5} моль/л) и смешивали в мольном соотношении 1:1 с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране.

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировались на спектрофотометре UV/VIS Perkin Elmer Spectrometer Lambda 200 при комнатной температуре в диапазоне длин волн (250-1000) нм.

ИК спектры регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IRESP в области 400 – 4000 cm^{-1} в таблетках (с бромидом калия).

Синтез 6-(3,4-дицианофенил)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (I). В колбу помещаем 0,21 г (0,1 моль) магния, приливаем 7 мл абсолютного эфира, прибавляем 0,84 г (0,1 моль) хлорной меди, 1,4 г (0,05 моль) 6-хлорантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (III) и 0,88 г (0,05 моль) 4-бромфталодинитрила, энергично перемешиваем. Нагреваем смесь до 40 °С и выдерживаем 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры, реакцию массу выливаем в 200 мл воды, фильтруем от примесей. Фильтрат подкисляем 10%-ной соляной кислотой до pH 3-4 по УБ, отфильтровываем выпавший осадок и сушим.

Выход 0,60 г (30,92%). Порошок бежевого цвета, растворим в этаноле, уксусной кислоте, водно-щелочных растворах, ДМФА, ДМСО. ИК спектр в KBr, ν , cm^{-1} : 1645 (ν C=O), 1402 (ν COOH), 2235 (ν C_{Ar} -C≡N), 1639 и 1450 (ν C_{Ar} - C_{Ar}). Найдено, %: C 67,91; H 2,30; N 6,7; O 23,09. $C_{24}H_{10}N_2O_7$. Вычислено, %: C 68,25; H 2,39; N 6,63; O 22,73. Масс-спектр. m/z: 431,24 $[M+H]^+$, вычислено M 422,05.

Синтез 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (II). К 38 мл ДМФА при перемешивании прибавляем 3,93 г (1,1 моль) 2,3-дикарбокси-6-гидроксиантрахинона (IV), 4,0 – 4,7 г (2,5±3 моля) безводного поташа и 2,37 г (1 моль) 4-бромфталодинитрила. Полученную смесь перемешиваем при 90 – 100 °С в течение

10 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакцию массу выливаем в 300 мл воды и подкисляем 15%-ной соляной кислотой до pH 3 – 4 по УБ. Выпавший осадок отфильтровываем и сушим.

Выход 0,47 г (8,57%). Порошок коричневого цвета, растворим в ацетоне, этаноле, хлороформе, уксусной кислоте, водно-щелочных растворах, ДМФА, ДМСО. ИК спектр в KBr, ν , cm^{-1} : 1645 (ν C=O), 1402 (ν COOH), 2235 (ν C_{Ar} -C≡N), 1134 (ν C_{Ar} -O- C_{Ar}). Найдено, %: C 66,01; H 2,26; N 6,7; O 25,03. $C_{24}H_{10}N_2O_7$. Вычислено, %: C 65,76; H 2,30; N 6,39; O 25,55. Масс-спектр. m/z: 439,25 $[M+H]^+$, вычислено M 438,35.

Синтез тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]-(V) и тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)окси]фталоцианинов (VI) меди, кобальта и никеля.

Общая методика: в кварцевую ампулу помещали растертую смесь 0,60 ммоль 6-(3,4-дицианофенил)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (I) или 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты (II) соответственно, 4,00 ммоль (0,24 г) мочевины, 0,18 ммоль ацетата меди (0,036 г), кобальта (0,038 г) или никеля (0,032 г), 0,40 ммоль (0,02 г) хлорида аммония. Массу медленно нагревали до 180 °С в течение часа и выдерживали 3 ч. После охлаждения реакцию массу измельчали, переносили на фильтр Шота, промывали 5%-ой соляной кислотой и водой, пока в промывной жидкости при нанесении ее капли на предметное стекло и выпаривании не остается твердого остатка. Сушили при 100 °С. Затем переосаждали из концентрированной серной кислоты и промывали в аппарате Сокслета ацетоном в течение 10 ч. Сушили при 100 °С.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]-фталоцианин меди (Va). Выход 0,02 г (19,27%). ИК спектр в KBr, ν , cm^{-1} : 1645 (ν C=O), 1402 (ν COOH), 1639 и 1450 (ν C_{Ar} - C_{Ar}). Найдено, %: C 65,28; H 2,23; N 6,30; O 22,56. $C_{96}H_{40}CuN_8O_{24}$. Вычислено, %: C 65,78; H 2,30; N 6,39; O 21,91. Масс-спектр, m/z: 1748,79 $[M-2H]^+$, вычислено M 1752,93.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]-фталоцианин кобальта (Vb). Выход 0,023 г (22,22%). ИК спектр в KBr, ν , cm^{-1} : 1645 (ν C=O), 1402 (ν COOH), 1639 и 1450 (ν C_{Ar} - C_{Ar}). Найдено, %: C 66,01; H 2,28; N 6,32; O 22,02. $C_{96}H_{40}CoN_8O_{24}$. Вычислено, %: C 65,95; H 2,31; N 6,41; O 21,96. Масс-спектр, m/z: 1748,51 $[M]^+$, вычислено M 1748,32.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)]-фталоцианин никеля (Vc). Выход 0,025 г (24,15 %) ИК спектр в KBr, ν , cm^{-1} : 1645 (ν C=O), 1402 (ν

COOH), 1639 и 1450 (ν C_{Ar}-C_{Ar}). Найдено, %: С 65,81; Н 2,40; N 6,33; O 22,10. С₉₆H₄₀NiN₈O₂₄. Вычислено, %: С 65,96; Н 2,31; N 6,41; O 21,97. Масс-спектр, m/z: 1747,92 [M]⁺, вычислено M 1748,08.

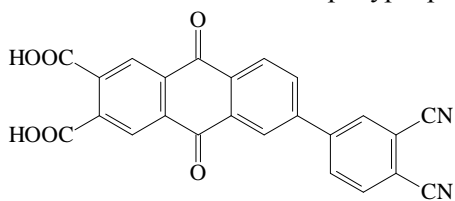
Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)-окси]фталоцианин меди (VIa). Выход 0,018 г (19,27%). ИК спектр в KBr, ν , см⁻¹: 1645 (ν C=O), 1402 (ν COOH), 1134 (ν C_{Ar}-O-C_{Ar}). Найдено, %: С 65,12; Н 2,36; N 6,09; O 23,03. С₉₆H₄₀CuN₈O₂₈. Вычислено, %: С 63,46; Н 2,22; N 6,17; O 24,66. Масс-спектр, m/z: 1816,52 [M]⁺, вычислено M 1816,93.

Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)-окси]фталоцианин кобальта (VIb). Выход 0,022 г (23,41%). ИК спектр в KBr, ν , см⁻¹: 1645 (ν C=O), 1402 (ν COOH), 1134 (ν C_{Ar}-O-C_{Ar}). Найдено, %: С 64,01; Н 2,23; N 6,22; O 24,25. С₉₆H₄₀CoN₈O₂₈. Вычислено, %: С 63,62; Н 2,22; N 6,18; O 24,72. Масс-спектр, m/z: 1812,68 [M]⁺, вычислено M 1812,34.

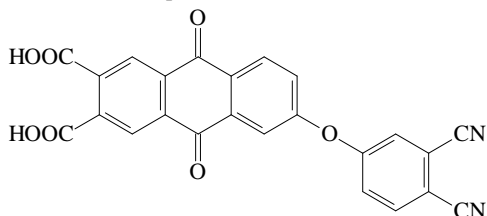
Тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбокси)-окси]фталоцианин никеля (VIc). Выход 0,024 г (25,38%) ИК спектр в KBr, ν , см⁻¹: 1645 (ν C=O), 1402 (ν COOH), 1134 (ν C_{Ar}-O-C_{Ar}). Найдено, %: С 63,8; Н 2,44; N 6,13; O 24,41. С₉₆H₄₀NiN₈O₂₈. Вычислено, %: С 63,63; Н 2,22; N 6,18; O 24,72. Масс-спектр, m/z: 1809,65 [M]⁺, вычислено M 1812,10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку для синтеза карбоновых кислот тетраантрахинонил- и тетраантрахинонилоксизамещенных металлофталоцианинов был выбран метод темплатного синтеза, первым этапом работы явился синтез необходимых прекурсоров:



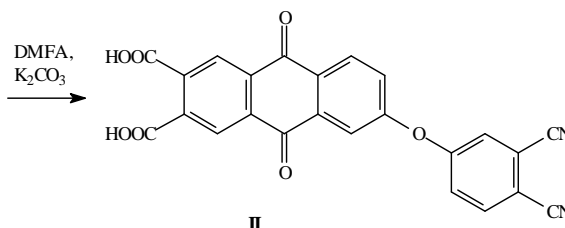
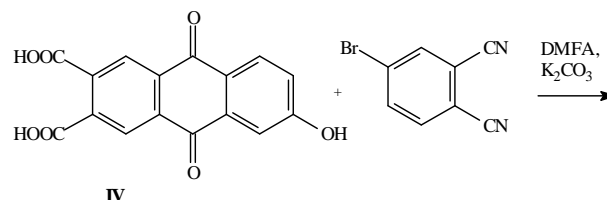
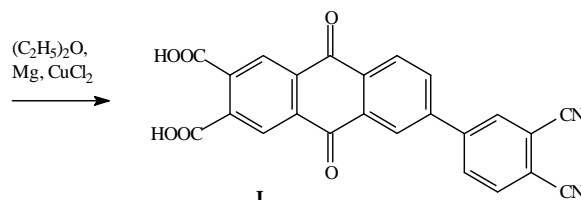
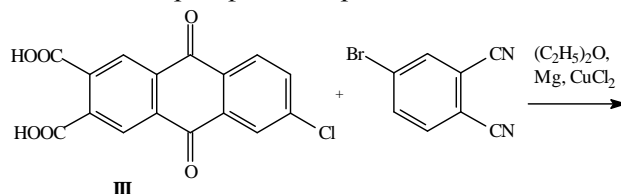
6-(3,4-дицианофенил)-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3-дикарбоновая кислота (I)



6-(3,4-дицианофенокси)-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2,3-дикарбоновая кислота (II)

Анализ литературных данных, касающихся получения подобных соединений, показал, что сведений по ним нет.

В настоящей работе соединения **I** и **II** были получены по методикам [8, 9] взаимодействием 6-хлорантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **III** или 6-гидроксиантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **IV** с 4-бромфталонитрилом:



Выделение 6-(3,4-дицианофенил)-9,10-антрахинон-2,3- (**I**) и 6-(3,4-дицианофенокси)-антрахинон-2,3-дикарбоновых кислот (**II**) проводили выливанием реакционной массы в воду, подкислением раствором соляной кислоты до pH 4 – 5 и фильтрацией выпавшего осадка. Полученные вещества – порошки от светло- до темно-бежевого цвета, обладающие растворимостью как в органических растворителях, так и в водно-щелочных растворах.

Идентификацию полученных соединений проводили с привлечением данных элементного анализа, электронной и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии.

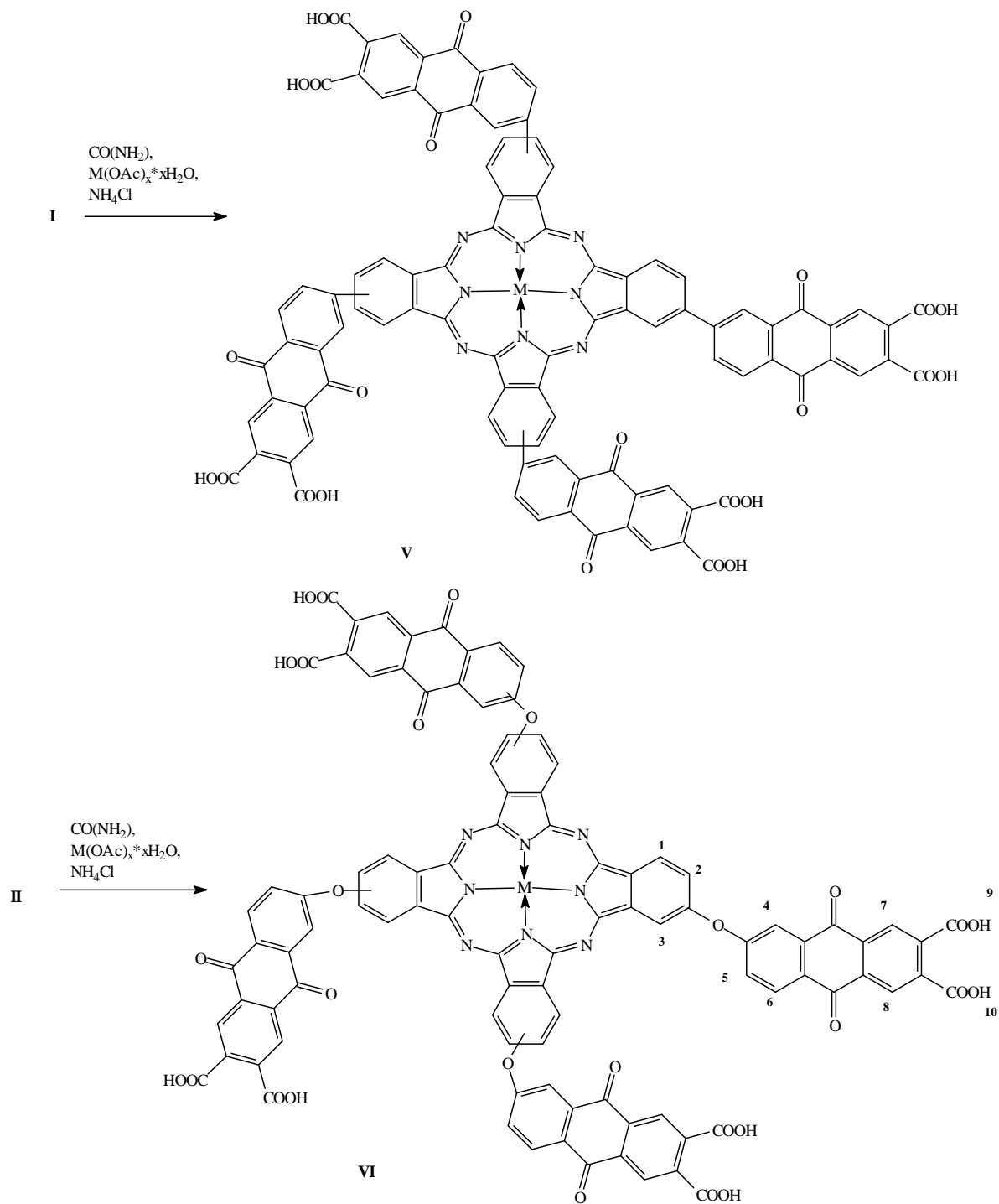
Особенностью ИК спектров соединений **I**, **II** является наличие полосы поглощения, типичной для антрахинона (1645 см⁻¹), и полосы, соответствующей колебаниям C_{Ar}-O-C_{Ar} (1134 см⁻¹). В спектрах соединений **I**, **II** присутствует полоса интенсивного поглощения в области 1700-1710 см⁻¹, которая отвечает карбоксильной группе, также

характерно наличие колебаний $C_{Ar}-C\equiv N$ в области $2215-2240\text{ см}^{-1}$ [10].

После идентификации соединения **I**, **II** использованы для синтеза соответствующих металлокомплексов фталоцианина взаимодействием с мочевиной, ацетатом меди, кобальта или никеля, и хлоридом аммония. Полученную смесь медленно нагревали до $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа и выдерживали 3 ч, после чего реакционную массу охлаждали,

измельчали и подвергали промывке на фильтре Шота 5 %-ой соляной кислотой и водой до нейтральной среды.

Дальнейшую очистку полученных металлокомплексов осуществляли промывкой ацетоном, переосаждением из концентрированной серной кислоты и экстракцией примесей изопропиловым спиртом в аппарате Сокелета до отсутствия в выпаренном экстракте твердого остатка.



Полученные металлокомплексы – твердые вещества сине-зеленого цвета. Все соединения хорошо растворяются в ДМСО, ДМФА, концентрированной серной кислоте.

Идентификацию полученных соединений проводили с привлечением данных элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, электронной спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектрах у всех металлокомплексов наблюдаются полосы поглощения в интервалах 1612-1620, 1505-1524, 1342-1360, 1246-1288, 1170-1188, 1140-1150, 1116-1130, 1080-1092, 1048-1060, 910-950, 850-880, 770-780, 734-736 cm^{-1} , соответствующие фталоцианиновому скелету. Вместе с тем, в ИК спектрах соединений **V**, **VI** присутствует полоса, характерная для антрахинона (1645 cm^{-1}) и полосы, характерные для прекурсоров (валентное колебание связи $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Ar}}$ 1134 cm^{-1}).

В спектре ЯМР ^1H фталоцианина (**VIc**) отмечены сигналы при 8,11; 7,80-7,81 и 7,44-7,45 м.д., соответствующие протонам в положениях 1, 3 и 2 фталоцианина, в области 8,54 (6), 8,32-8,33 (7, 8), 7,80-7,81 (4) и 6,55 (5) м.д. – протонам антрахинонового фрагмента. В слабом поле проявляется сигнал при 12,46 м.д., соответствующий 8 протонам карбоксильных групп (9, 10).

Электронные спектры поглощения соединений (**Va,b,c** – **VIa,b,c**) в концентрированной серной кислоте характеризуются наличием нескольких полос различной интенсивности в областях: полоса Soret при 333-343 нм, характеризующаяся большой интенсивностью, полоса Q при 783-796 нм с плечом на коротковолновом спаде 697-711 нм (рис. 1-2). Сопоставление ЭСП соединений со спектрами соответствующих незамещенных МРС показывает, что наличие в молекулах остатков антрахинонов приводит к гипсохромному сдвигу полосы Q примерно на 50 нм, что связано, на наш взгляд, с влиянием карбонильных групп в антрахиноновом остатке, которые, обладая выраженными электроноакцепторными свойствами, вызывают снижение основности *мезо*-атомов азота. Кроме того, в растворе H_2SO_4 возможно протонирование карбонильных групп с повышением их электроноакцепторных свойств, что еще в большей степени снижает электронную плотность на *мезо*-атомах азота. Все это уменьшает степень их протонирования в серной кислоте.

Наличие растворимости у соединений (**Va,b,c**–**VIa,b,c**) в органических растворителях в ДМФА и ДМСО позволило зафиксировать их спектры в данных средах.

Как и следовало ожидать, природа растворителя оказывает существенное влияние на харак-

тер спектральной кривой. Так, при переходе от концентрированной серной кислоты к органическому растворителю, в частности, диметилформиду отмечается гипсохромный сдвиг полосы Q.

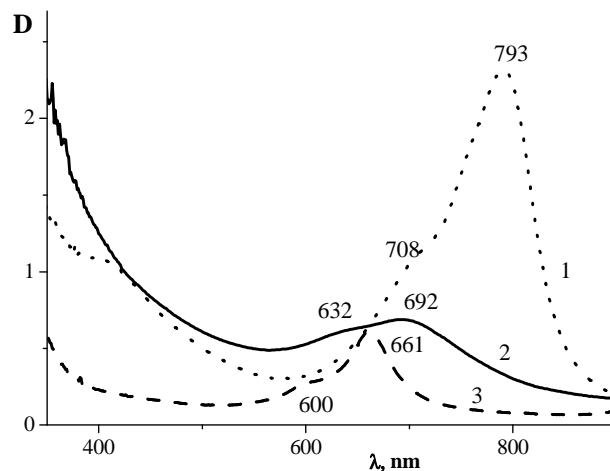


Рис. 1. ЭСП соединения **VIb**: 1 - в H_2SO_4 , 2 - в NaOH 1%, 3 - ДМФА

Fig. 1. UV-Vis spectra of compound **VIb**: 1 - H_2SO_4 , 2 - NaOH of 1%, 3 - DMFA

Электронные спектры поглощения имеют интенсивную длинноволновую полосу в области 658-661 нм, обусловленную $\pi-\pi^*$ электронными переходами в главном контуре сопряжения фталоцианинового макрокольца и полосу Soret в коротковолновой области. Интенсивная длинноволновая полоса Q в области 658-661 нм для соединений (**Va,b,c**–**VIa,b,c**) соответствует, на наш взгляд, мономерной форме (рис. 1).

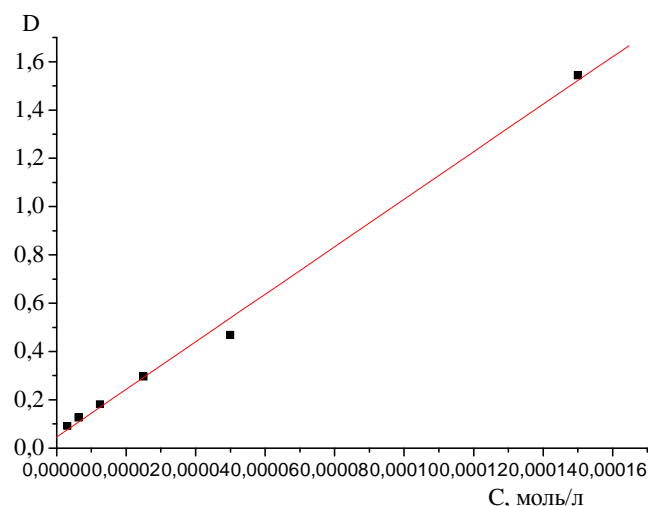


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D от концентрации C соединения **VIa** в 1 %-ном водном растворе NaOH

При сопоставлении спектров соединений **Va,b,c** и **VIa,b,c** выявлено, что разобшение цепи

сопряжения атомом кислорода остатка фталоцианинового макроцикла и антрахинонового ядра приводит к батохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения на 20-30 нм, что связано, на наш взгляд, с донорными свойствами атома кислорода.

В 1 %-ном водном растворе гидроксида натрия у соединений **Va,b,c-VIa,b,c** наблюдаются 2 полосы поглощения в областях при 344-349 и уширенная Q полоса при 689-692 нм (рис. 1).

На примере соединения **VIb** исследована подчиняемость закону Бугера – Ламберта – Бера в водно-щелочном растворе. Результаты, представленные на рис. 2, позволяют говорить, что в диапазоне концентраций от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $3,125 \cdot 10^{-6}$ соединение **VIb** находится преимущественно в мономерной форме.

ВЫВОДЫ

Таким образом, взаимодействием 6-хлор-антрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **III** и

6-гидроксиантрахинон-2,3-дикарбоновой кислоты **IV** с 4-бромфталоцитрилом получены 6-(3,4-дицианофенил)-антрахинон-2,3-дикарбоновая кислота **I** и 6-(3,4-дицианофенокси)антрахинон-2,3-дикарбоновая кислота **II**, взаимодействием которых с солями металлов в присутствии мочевины и хлорида аммония синтезированы тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбоксо)]- и тетра-[4-(антрахинон-6,7-дикарбоксо)окси]фталоцианины меди, кобальта и никеля (**V-VI**).

Изучено влияние химического строения синтезированных фталоцианинов на спектральные свойства синтезированных металлокомплексов, установлена индивидуальность синтезированных соединений и исследованы электронно-оптические свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение 14-23-00204.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: КРАСАНД. 2012. 480 с.
2. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия. 1984. 592 с.
3. Hari Singh Nalwa. Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials. Gulf Professional Publishing, Academic Press. 2001. 970 p.
4. Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5245. DOI: 10.1021/ja00383a050.
5. Tedesco A.C., Rotta J.C.G., Lunardi C.N. // Curr. Org. Chem. 2003. V. 7. P. 187. DOI: 10.2174/1385272033373076.
6. Phthalocyanines: Properties and Applications / Eds C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publ. 1989. V. 2. 436 p.; 1993. V. 3. 303 p.; 1996. V. 4. 524 p.
7. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook. Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA). 2003. V. 14. 3925 p.; V. 15. 3925 p.
8. Гуреева Е.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 6. С. 13-17.
9. Борисов А.В., Корельчук М.В., Агеева Е.С., Галанин Н.Е., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2014. Т. 50. № 7. С. 1001-1010.
10. Дайер Д.Р. Приложения абсорбционной спектроскопии. М.: Химия. 1970. 164 с.

REFERENCES

1. Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E. Modified phthalocyanines and their analogies. M.: Krasand. 2013. 450 p.
2. Stepanov B.I. Introduction to chemistry and technology of organic dyes. M.: Khimiya. 1984. 592 p. (in Russian).
3. Hari Singh Nalwa. Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials. Gulf Professional Publishing, Academic Press. 2001. 970 p.
4. Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5245. DOI: 10.1021/ja00383a050.
5. Tedesco A.C., Rotta J.C.G., Lunardi C.N. // Curr. Org. Chem. 2003. V. 7. P. 187. DOI: 10.2174/1385272033373076.
6. Phthalocyanines: Properties and Applications / Eds C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publ. 1989. V. 2. 436 p.; 1993. V. 3. 303 p.; 1996. V. 4. 524 p.
7. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook. Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA). 2003. V. 14. 3925 p.; V. 15. 3925 p.
8. Gureeva E.A., Borisov A.V., Shaposhnikov G.P. // Izv. vyssh. uchebn. zaved. Khim. khim. tekhnol. 2015. V. 58. N 6. P. 13-17 (in Russian).
9. Borisov A.V., Korelchuk M.V., Ageeva E.S., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Org. Khimii. 2014. V. 50. N 7. P. 1001-1010 (in Russian).
10. Dyer J.R. Applications of absorption Spectroscopy. Prentice-Hall, Inc. NY: Englewood Cliffs. 1970. 163 p.

Поступила в редакцию 05.02.2016

Принята к печати 04.03.2016