

РФЭС исследование несимметричных тетраарилпорфиринов и их иттербиевых комплексов

Р. Н. Можчиль,^{a,b@} А. П. Менушенков,^a А. М. Ионов,^b А. Ф. Миронов,^c
В. Д. Румянцева^{c,d}

^aНациональный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», 115409 Москва, Россия

^bИнститут физики твердого тела РАН, 142432 Москва, Россия

^cМосковский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, Россия

^dИнститут радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141120 Фрязино, Московская область, Россия

@E-mail: mr_mozhchil@mail.ru

Особенности электронной структуры несимметричных тетраарилпорфиринов, синтезированных методом Адлера-Лонго, исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Изучены особенности электронной структуры основных уровней Yb4d, N1s, C1s, O1s иттербиевых комплексов несимметричных тетраарилпорфиринов.

Ключевые слова: Несимметричные мезо-тетраарилпорфирины, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, иттербий, металлокомплексы.

XPS Study of Asymmetrical Tetraarylporphyrins and Their Ytterbium Complexes

Rais N. Mozhchil,^{a,b@} Aleksey P. Menushenkov,^a Andrey M. Ionov,^b
Andrey F. Mironov,^c and Valentina D. Rumyantseva^{c,d}

^aNational Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 115409 Moscow, Russia

^bInstitute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Moscow, Russia

^cM.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, 119571 Moscow, Russia

^dKotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 141120 Fryazino, Moscow Region, Russia

@Corresponding author E-mail: mr_mozhchil@mail.ru

Organic molecular films of RE porphyrins have attracted attention over the past years in view of potential applications as templates for nanomaterials synthesis, biology, and medicine. As shown for a wide class of porphyrins one can vary electronic state by ligands and metal doping. Additional interest in ytterbium porphyrins complexes is determined by a possibility of their use as effective markers in luminescent diagnostics of malignant tumors since porphyrins are capable to accumulate in various types of cancer cells and tumors microvessels. Such substances can be used at present for the cancer photodynamic therapy. Unlike the free bases of porphyrins ytterbium complexes under the light irradiation do not create toxic concentration of singlet oxygen ¹O₂, retaining a high affinity to malignant tumors at the same time. For understanding and tailoring their properties knowledge of electronic structure and bonding in these compounds are required. The occupied and empty states of porphyrins which are involved in chemical bonding are essentially responsible for promising properties and should be studied by optic photoelectron spectroscopy. In present work electronic structure and chemical bonding in tetrakis-porphyrins and precursors were studied experimentally by X-ray (XPS) photoemission spectroscopy. To obtain this information high resolution of N1s, C1s, valence band spectra were measured at Kratos AXIS Ultra DLD spectrometer (the photon energy 1486.69 eV,

Al K_α mono) (total resolution *Ag 3d_{5/2}* was about 0.48 eV). Spectra were calibrated using *Ag3d_{5/2}* and *In3d_{5/2}* lines. Samples for X-ray photoemission spectroscopy were prepared by chemical deposition (drop coating solution of the compounds) self-assembling techniques *ex situ* from the *CHCl₃* or *CCl₄* solution onto *Ag* and/or the sample was pressed in an indium substrate *ex situ*. The surfaces of *ex situ* prepared samples were additionally cleaned *in situ* by resistive heating up to ~ 400 K in ultra high vacuum (UHV) and/or cleaned by ion gun. The base pressure during measurements was in the range $5 \cdot 10^{-10}$ – $2 \cdot 10^{-9}$ torr. All elements of pristine TPP and metalloporphyrins were found in XPS spectra (photon energy 1486.69 eV (*Al K_α*) after moderate annealing in UHV. The X-ray photoemission data show these different atomic constituents in accordance with its states in the molecules which can be related to the peaks of N1s, C1s, O1s, Yb4d appearing in the electronic spectra. Different peaks were seen in the C1s spectra related to the chemically unequivalent C atoms in the molecules. Wide peak in the range 282 and 290 eV were seen in the wide C1s spectra that are related to the unequivalent C atoms in the molecules (aromatic at 284.5 eV, 286.5 eV and 288.5 eV for methoxycarbonyl and acetilacetone group respectively). There are two peaks at the spectrum of the core levels of the N1s level in the pristine TPP. These N1s levels with binding energies of 399.8 and 397.8 eV were assigned to *sp³* and *sp²* nitrogen respectively (pyrrol- and aza-states associated with the protonated and not protonated nitrogen). The central atom of Yb, replacing the two hydrogen atoms has bound to the all equivalent the nitrogen atoms. In symmetric Yb metalloporphyrin charge distribution is more uniform for N1s spectra, thus wide peak of N1s states shows small difference between pyrrole- and aza-nitrogen in metalloporphyrins, in consequence of that formed a single N1s state. In N1s spectra of asymmetric Yb pyridyl-phenyl complexes two peaks of nitrogen structure were observed at 399.6 and 398.5 eV related with pyridyl group and central Yb-N group features. Note that there are imposing the peaks of N1s and Yb4p, whose parameters are derived from the decomposition peak at Yb4p_{1/2} in Yb oxide. In the O1s core spectra of asymmetric triscomplexes the intensity of peak at 533 eV (related with methoxycarbonyl group) is smaller compare with tetracomplexes in accordance with structural formula. The analysis of Yb4d electronic states shows that spectra do not consist of the usual spin-orbit split doublet, but instead they are composed of asymmetric peak with multiplet splitting. For Yb two cases are possible. Divalent Yb has a filled 4f shell, i.e. a 4f¹⁴ configuration, and the 4d spectra show the usual doublet with a 3:2 ratio, while for trivalent Yb, 4f¹³, the 4d peaks consist of a multiplet. Using the parameters of metal Yb analysis and Yb sesquioxide we can conclude that the multiplet 4d spectrum of Yb is clearly indicative of trivalent state of Yb atom in symmetric Yb(acac)-5,10,15,20-tetrakis(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin, and assymmetric Yb(acac)-5-(4-pyridyl)-10,15,20-tris(4-methoxycarbonylphenyl)porphyrin, Yb(acac)-5(3-pyridyl)-10,15,20-tris(4-methoxycarbonylphenyl) porphyrin.

Keywords: Asymmetrical meso-tetraarylporphyrins, X-ray photoemission spectroscopy, ytterbium, metal complexes.

Введение

Редкоземельные органические соединения на основе порфиринов представляют новый класс соединений, который в последнее время вызывает большой интерес у химиков, биологов и физиков благодаря своим интересным физико-химическим и биологическим свойствам, возможности применения в качестве активных компонентов современных электронных и оптоэлектронных устройств, а также в качестве соединений для нанотехнологии, создания элементов и устройств на основе отдельных макромолекул чувствительных к воздействию электрических, магнитных и электромагнитных полей.^[1-4]

Наряду с этим, порфирины широко используются в медицине благодаря своей способности селективно накапливаться в злокачественных новообразованиях. Это уникальное свойство порфиринов лежит в основе фотодинамической терапии рака, а также для проведения флуоресцентной диагностики.^[5,6] Особый интерес представляют иттербиевые комплексы несимметричных мезо-арилзамещенных порфиринов, которые обладают достаточно интенсивной люминесценцией в ближней ИК-области около 975–985 нм, в так называемом «окне прозрачности тканей», что позволяет обнаруживать небольшие и глубокозалегающие опухоли.^[7,8,9]

В настоящей работе были предприняты исследования электронной структуры симметричного иттербиевого комплекса 5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина и несимметричных 10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфиринов, у которых в качестве четвертого мезо-заместителя представлены 3- и 4-пиридилльные радикалы, с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для понимания физико-химических свойств тетраарилпорфиринов и их комплексов с иттербием важно выяснение особенностей электронной структуры валентной зоны и основных уровней элементов (валентные состояния азота, иттербия) в макроциклах с иттербием.^[10,11]

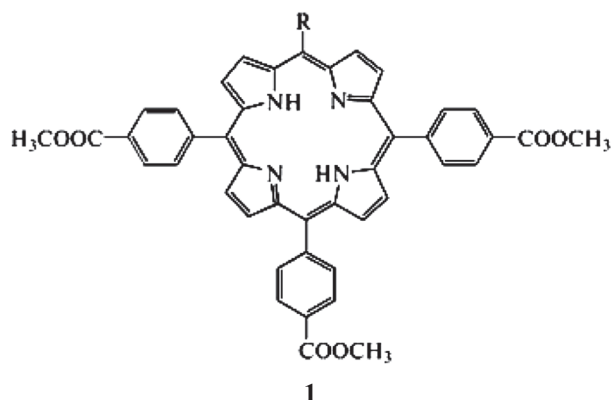
Ранее были изучены^[12] спектрально-люминесцентные характеристики иттербиевых комплексов триэфиров и трикислот этих соединений, и было найдено, что времена жизни трикислот в 2–3 раза ниже, чем у их триметилловых эфиров. Проводилось сравнение времен жизни несимметричных порфиринов со временем жизни симметричного иттербиевого комплекса 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, который имел максимальное значение времени жизни 20 мкс, как и у Yb-тетрапиразолилпорфирина.^[13] Оказалось, что введение изомерных гетероциклических заместителей при-

водит к более значительному снижению времени жизни по сравнению с 4-гидроксифенильным заместителем (16.3 мкс). Для изомерных моно-пиридилзамещенных порфиринов времена жизни составляют 13.4 и 14.8 мкс.^[14]

5-(4-Гидроксифенил)тетраарилпорфирин **1a** получен с выходом 11 %. В качестве побочного продукта был выделен симметричный 5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирин **1b**, его также получали направленным синтезом из пиррола и метилового эфира 4-формилбензойной кислоты в пропионовой кислоте с выходом 15–18 %.^[15]

Несимметричные гетероциклические производные **1c** и **1d**, содержащие по одному фрагменту 4- и 3-изомерных остатков пиридина и три замещенных фенильных остатка, получали из пиррола, метилового эфира 4-формилбензойной кислоты и изомерных пиридин-4 и 3-карбальдегидами в соотношении 4:3:1 в пропионовой кислоте. Следует отметить, что подобные порфирины изучены значительно меньше, чем симметричные *тетракис*-пиридилные аналоги.

Из ранее описанных в литературе иттербиевых комплексов порфиринов с гетероциклическими остатками наибольшим временем жизни возбужденного состояния обладали Yb-тетрапиридилпорфирины (12.1 мкс).^[16]



R = (a) 4-OH-Ph; (b) 4-CH₃COO-Ph; (c) 4-Py; (d) 3-Py

Рисунок 1. Несимметричные тетраарилпорфирины.

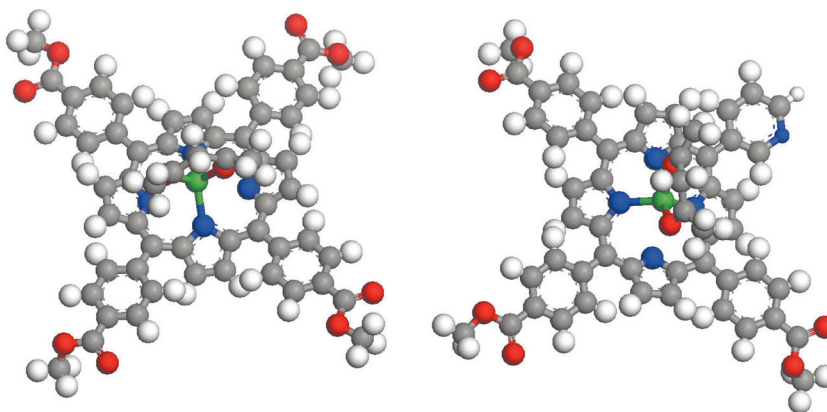


Рисунок 2. Структурные формы исследуемых образцов: Yb(асас)-5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирин (слева) и Yb(асас)-5-(3-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил) порфирин (справа).

Экспериментальная часть

Образцы для исследования электронной структуры несимметричных иттербиевых комплексов методом фотоэлектронной спектроскопии готовили методом химического осаждения растворов металлопорфиринов в CHCl₃ и CCl₄ на подложки Ag и механического впрессовывания в подложку In аналогично работе.^[10,11,17] Перед проведением исследований методом РФЭС поверхность некоторых образцов порфирина и металлопорфиринов очищалась отжигом (0.5–1 часа) при T=400 K *in situ* в сверхвысоком вакууме (10⁻⁹ торр) электронного спектрометра для удаления легколетучих загрязнений. Фотоэлектронные спектры снимались на фотоэлектронном спектрометре (KRATOS AXIS ULTRA DLD) со сферическим секторным анализатором, с возможностью нагрева образца и ионными пушками, ультрафиолетовыми и рентгеновскими источниками. Эксперименты по исследованию поверхностей проводили в сверхвысоком вакууме 5·10⁻¹⁰–3·10⁻⁹ торр, с использованием монохроматизированного излучения AlK_α 1486.6 эВ (mono) (энергетическое разрешение 0.48 эВ, энергии связи калибровались по линии Ag3d_{5/2}).

Результаты и обсуждение

В работе исследовали особенности электронной структуры симметричного и несимметричных металлопорфиринов иттербия: Yb(асас)-5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина (**1b**), Yb(асас)-5(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина (**1c**) и Yb(асас)-5(3-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина (**1d**) (Рисунки 1,2).

Анализ обзорных фотоэлектронных спектров показывает присутствие всех элементов входящих в состав исследуемых соединений. В спектрах основных уровней иттербиевых металлопорфиринов, эталонных симметричных тетрафенилпорфиринов и тетрапиридилпорфиринов выделяются линии Yb4d, N1s, C1s, O1s. На Рисунках 3–5 приведены обзорные фотоэлектронные спектры исследованных иттербиевых комплексов порфиринов. Анализ фотоэлектронных спектров металлопорфиринов показывает помимо наличия спектров составляющих элементов (C, N, O, Yb), незначительные следы загрязнения Si.

В спектрах глубоких (остовных) уровней выделялись линии C1s, N1s, O1s, Yb4d. Присутствующее загрязнение на поверхности металлокомплексов после очистки (нагрев до 120 °C в течение 0.5–1.5 часа) незначительны, относительные концентрации элементов в первом приближении соответствуют химическому составу молекулярных соединений.

В спектрах остовного C1s уровня исследованных металлопорфиринов, наблюдается широкий пик, обусловленный фотоэмиссией состояний углерода, находящихся в неэквивалентных положениях в молекуле (выделяются ароматические при 284.7 эВ, 286.5 эВ и 288.5 эВ в метоксикарбонильном заместителе и аце-

тилацетоне). Аналогичные значения C1s состояний для различных порфиринов были получены ранее методом РФЭС и для родственных пиридил-порфиринов.^[10,11,17] На Рисунках 6–8 представлены фотоэлектронные спектры C1s несимметричных металлокомплексов.

Проведенные исследования методом РФЭС (с энергетическим разрешением 0.48 эВ) не выявили существенной разницы между спектрами C1s в данных несимметричных и симметричных соединениях.

В спектрах исследованного Yb(асас)-5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина **1a** наблюдается один уширенный пик N1s состояний представленный на Рисунке 9, (на который частично накла-

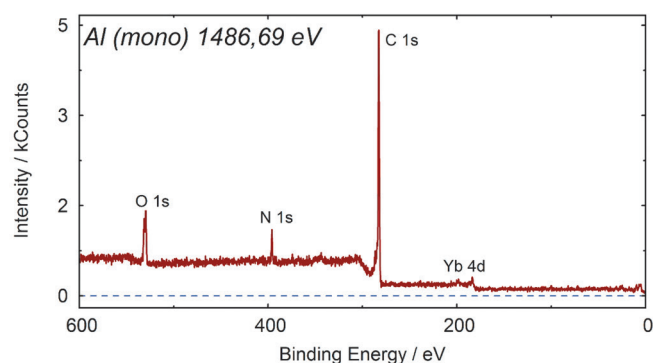


Рисунок 3. Обзорный спектр Yb(асас)-5,10,15,20-тетракис-(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

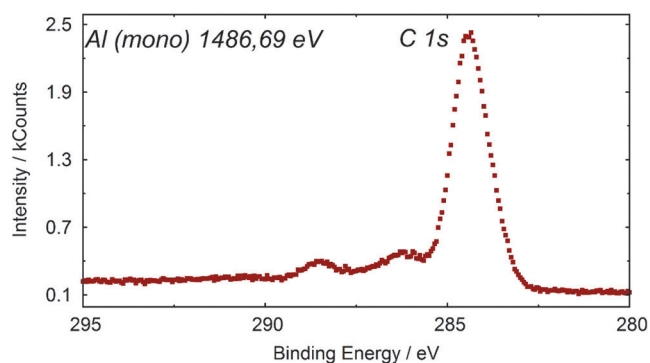


Рисунок 6. Спектр линии C1s Yb(асас)-5,10,15,20-тетракис-(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

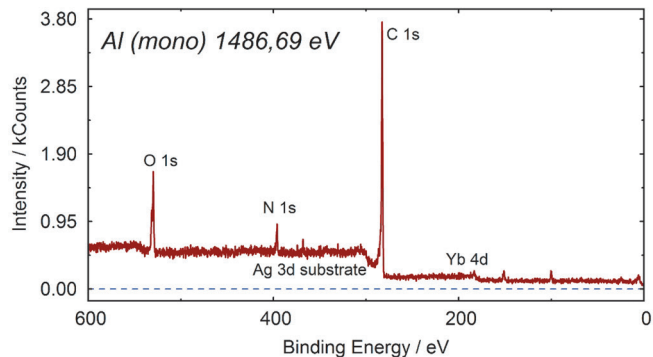


Рисунок 4. Обзорный спектр Yb(асас)-5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

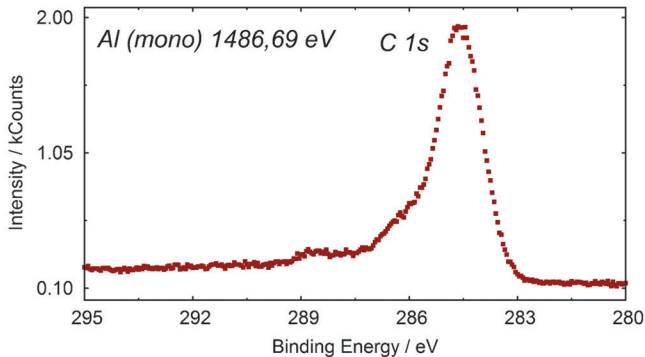


Рисунок 7. Спектр линии C1s Yb(асас)-5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

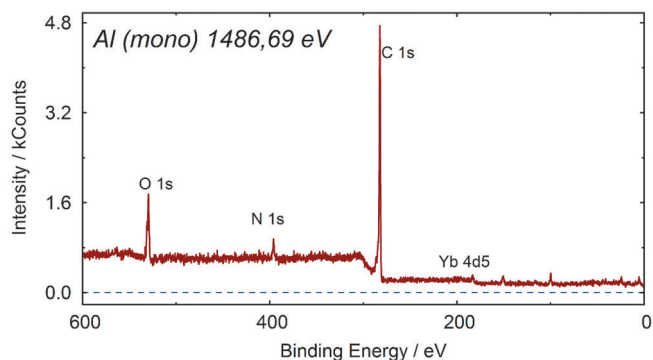


Рисунок 5. Обзорный спектр Yb(асас)-5-(3-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

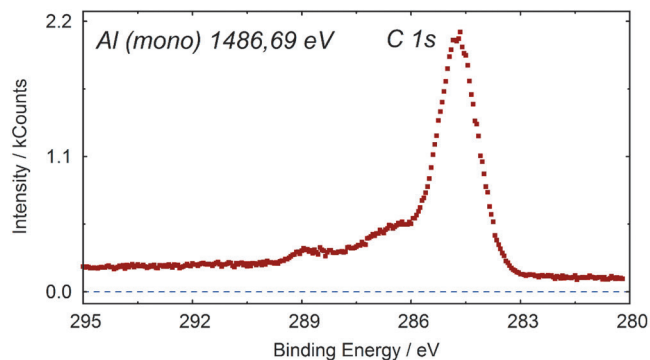


Рисунок 8. Спектр линии C1s для Yb(асас)-5-(3-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

дается линия $\text{Yb}4p_{1/2}$, с энергией связи 398.6 эВ, отражающий выравнивание электронной структуры между аза-азотом и пиррольным при введении металла. Отмеченное находится в хорошем согласии с данными, полученными для комплексов порфиринов ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) и фталоцианинов Cu .^[11]

В спектрах несимметричных (Рисунки 10, 11) иттербиевых изомерных 3- и 4-пиридилзамещенных порфиринов (в отличие от иттербиевых фенилпорфиринов) наблюдается дополнительные особенности: заметное плечо пика $\text{N}1s$ с энергией связи 399.6 эВ, соответствующее пиридилному азоту, и пик азотных состояний макроцикла при 398.5 эВ, связанных с металлом.^[11] Для рассмотрения тонкой структуры спектров $\text{N}1s$ со-

стояний в несимметричных пиридилпорфиринов было дополнительно проведено разложение $\text{N}1s$ спектра (Рисунок 10) с учетом вклада линии $\text{Yb}4p_{1/2}$ в спектры $\text{N}1s$.

В РФЭС спектрах основного уровня $\text{O}1s$ в Yb -металлопорфинах (Рисунки 12–14) наблюдается двоякий пик $\text{O}1s$, указывающий на два различных состояния кислорода. При разложении спектра на составляющие компоненты было выделены два состояния кислорода: одно, с энергией связи 531.5 эВ, отвечает кислороду в ацетилацетонатной группе,^[17] второе состояние при 533 эВ связано, по-видимому, с метоксикарбонильной группой (см. Рисунок 1). Из вышесказанного следует, что ацетилацетонатный лиганд симметрично соединен с макроциклом через центральный атом иттербия, как показано на Рисунке 2 (модель соединений).

Отметим, что на спектрах $\text{O}1s$ несимметричных *трис*-комплексов, интенсивность пика (связанного с метоксикарбонильной группой) при 533 эВ меньше, чем в *тетракис*-комплексах, что хорошо согласуется со структурной формулой комплекса.

Исследования $\text{Yb}4d$ уровня выявили сложную структуру $4d$ -состояний редкоземельного элемента в этих металлопорфинах. Спектры симметричного тетрафенилпорфирина иттербия показаны на Рисунке 15, а несимметричных *трис*-комплексов – на Рисунках 16, 17.

Для выяснения валентного состояния иттербия в металлопорфинах и рассмотрения тонкой струк-

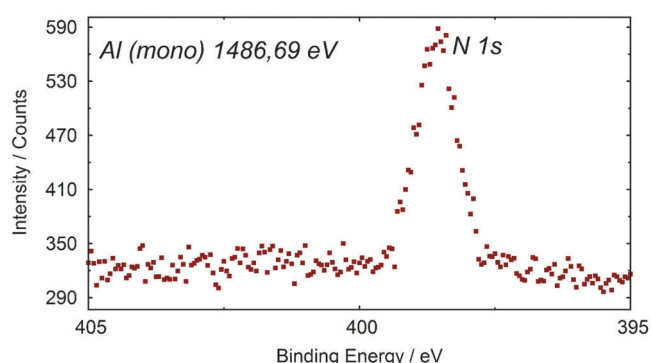


Рисунок 9. Спектр линии $\text{N}1s$ для $\text{Yb}(\text{acac})$ -5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

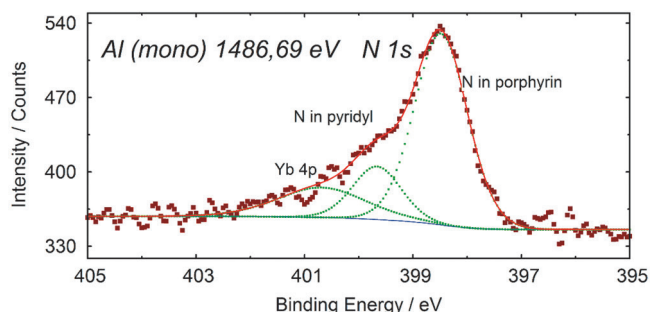


Рисунок 10. Спектр линии $\text{N}1s$ и ее разложение для $\text{Yb}(\text{acac})$ -5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

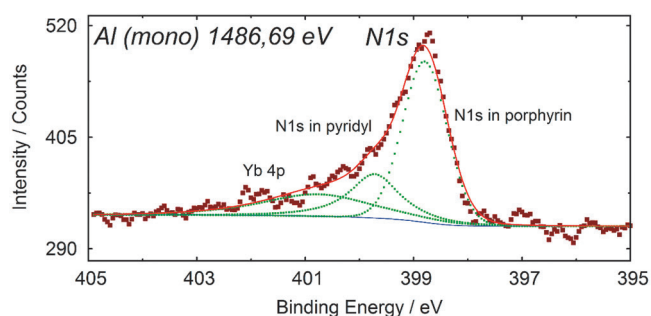


Рисунок 11. Спектр линии $\text{N}1s$ для $\text{Yb}(\text{acac})$ -5-(3-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

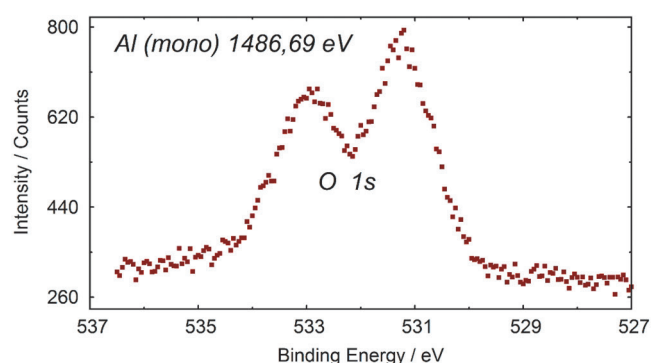


Рисунок 12. Спектр линии $\text{O}1s$ для $\text{Yb}(\text{acac})$ -5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

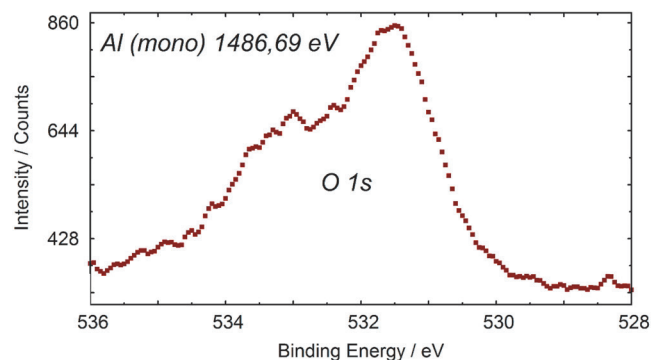


Рисунок 13. Спектр линии $\text{O}1s$ для $\text{Yb}(\text{acac})$ -5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

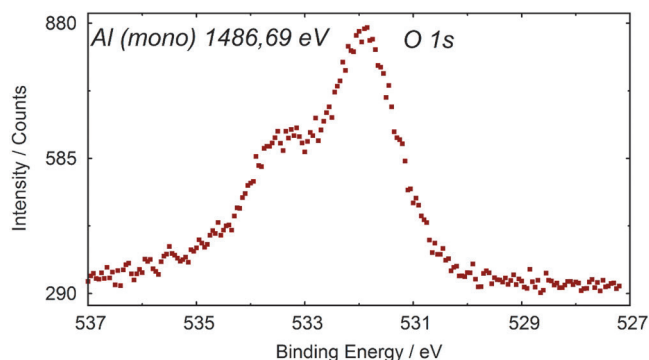


Рисунок 14. Спектр линии O1s для Yb(acac)-5-(3-пиридил)-10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

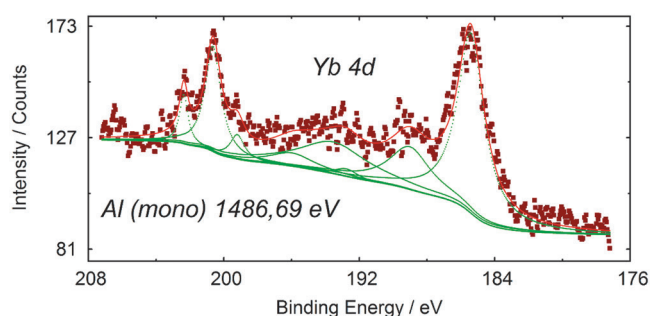


Рисунок 15. Спектр линии Yb4d для Yb(acac)-5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

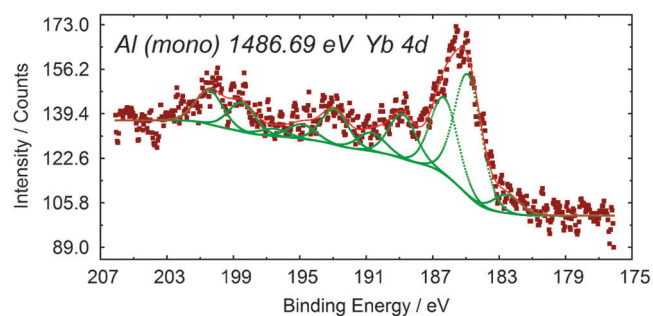


Рисунок 16. Спектр линии Yb4d и ее разложение для Yb(acac)-5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

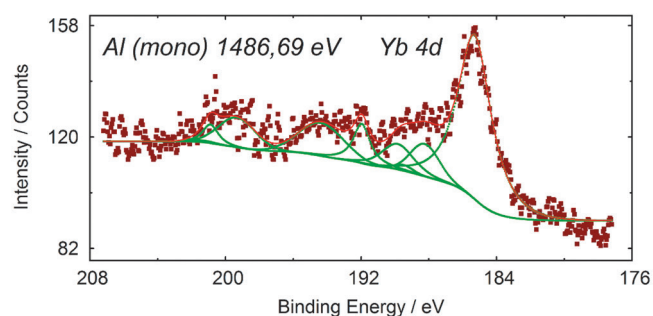


Рисунок 17. Спектр линии Yb4d Yb(acac)-5-(3-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина.

туры спектров основного уровня Yb4d металлопорфиринов предварительно были сняты и проведено разложение сложных спектров уровня Yb4d оксида иттербия (Yb_2O_3) и металлического иттербия.^[10] Известно, что для иттербия характерны два валентных состояния. У Yb^{2+} ($\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 \dots$) 4f-оболочка заполнена полностью и 4d-спектр представляет собой дублет с отношением площадей под пиками как 3:2, в то время как для Yb^{3+} ($\dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{13} 5s^2 \dots$) 4f оболочка заполнена частично, и 4d спектр представлен мультиплетом. Разложение спектров основного уровня Yb4d оксида иттербия(III) и металлического иттербия(II) проводились согласно литературным данным.^[18]

Электронная структура 4d мультиплета иттербия в симметричном и несимметричных металлопорфиринах по параметрам хорошо согласуется с мультиплетным расщеплением в спектре Yb4d оксида иттербия(III) (Yb_2O_3), отличаясь от 4d дублета двухвалентного иттербия. После разложения спектров основного уровня Yb4d симметричного и несимметричных металлопорфиринов Yb, отчетливо наблюдается мультиплетное расщепление (Рисунки 15–17), что подтверждает трехвалентное состояние иттербия в комплексах. Типичное разложение 4d-спектра для Yb(acac)-5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил)порфирина иттербия представлено на Рисунке 16.

Сравнительные исследования 4d-состояний иттербия в металлопорфиринах методом РФЭС не выявили существенной разницы между состояниями

РЗМ металла в симметричном и несимметричных порфиринах.

Выводы

В спектрах симметричного Yb(acac)-5,10,15,20-тетракис(4-метоксикарбонилфенил) порфирина наблюдается один уширенный пик N1s состояний, отражающий малую разность энергии связи пиррольного и аза-N. Введение центрального атома иттербия в металлопорфирины приводит к выравниванию электронной плотности между азотами пиррольной и аза-группы и появлению одного уширенного пика N1s состояния. В ФЭС спектрах несимметричных Yb(acac)-5-(4-пиридил)-10,15,20-трис(4-метоксикарбонилфенил) порфирине и его изомере присутствует двухпиковая структура N1s, представленная суперпозицией порфиновой и пиридинной групп азота соответственно.

Обнаружено, что на спектрах O1s несимметричных комплексов интенсивность пика (связанного с метоксикарбонильной группой) при 533 эВ меньше, чем в симметричных комплексах, что хорошо согласуется со структурной формулой комплекса.

В спектрах состояний Yb4d металлопорфирина наблюдается малый химический сдвиг энергии связи по сравнению с оксидом иттербия(III), что указывает на аналогичное валентное состояния иттербия (Yb^{3+}). Наблюдаемое мультиплетное расщепления Yb4d состо-

яний, подтверждает трехвалентное состояние иттербия в исследуемых металлопорфинах.

Благодарность. Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ. № проекта 4.128.2014/К.

Список литературы

References

1. Berezin B.D. In: *Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Application* (Enikolopyan N.S., Ed.), Moscow: Nauka, **1987**. 384 p. (in Russ.). [Березин Б.Д. В кн.: *Порфирины: Спектроскопия, электрохимия, применение* (Ениколопян Н.С., ред.), М.: Наука, **1987**. 384 с.]
2. Mironov A.F. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 333–351.
3. Yamamshita K., Harima Y., Matsubayashi T. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1989**, 93, 5311.
4. Anderson H.L. Martin S.J., Bradley D.D.C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 655–657.
5. Bonnett R. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 19–33.
6. Ivanov A.V., Rummyantseva V.D., Shchamkhalov K.S., Shilov I.P. *Laser Physics* **2010**, 20, 2056–2065.
7. Paszko E., Ehrhardt C., Senge M.O., Kellcher D.P., Reynolds J.V. *Photodiagn. Photodyn. Ther.* **2011**, 8, 14–29.
8. Gupta A., Avci P., Sadasivam M., Chandrana R., Parizotto N., Vecchioa D., de Melo W.C.M.A., Dai T., Chiang L.Y., Hamblin M.R. *Biotechnology Advances* **2014**, 31, 607–631.
9. LeCours S.M., Guan H.-W., DiMagno S.G., Wang C.H., Therien M.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1497–1503.
10. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P., Ionov A.M., Bozhko S.I., Rummyantseva V.D. In: *X International Conference "Spectroscopy of Coordination Compounds". The book of abstracts*. Tuapse, **2013**, 63–64 (in Russ.).
11. Belogorokhov A.I., Bozhko S.I., Ionov A.M., Chaika A.N., Trofimov S.A., Rummyantseva V.D., Vyalikh D. *J. Surf. Invest.* **2009**, 3, 912–916.
12. Fedorova L.D., Rummyantseva V.D., Roshchina N.V., Mironov A.F., Markushev V.M., Shilov I.P. *Macroheterocycles* **2011**, 4, 122–123.
13. Patent RF 2372099, **2009**.
14. Rummyantseva V.D., Roshchina N.V., Fedorova L.D., Mironov A.F., Markushev V.M., Shilov I.P. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **2011**, 37, 765–774.
15. Koifman O.I., Askarov K.A., Berezin B.D. In: *Porphyrins: Structure, Properties, Synthesis* (Enikolopyan N.S., Ed.), Moscow: Nauka, **1985**. pp. 175–200 (in Russ.) [Койфман О.И., Аскаров К.А., Березин Б.Д. В кн.: *Порфирины: структура, свойства, синтез* (Ениколопян Н.С., ред.), М.: Наука, **1985**, с. 175–200].
16. Rusakova N.V., Korovin Yu.V., Zhilina Z.I., Vodzinskii S.V., Ishkov Yu.V. *J. Appl. Spectrosc.* **2004**, 71, 506–511.
17. Gorshkova A.S., Gorbachev S.V., Kopylova E.V., Rummyantseva V.D., Mozhchil R.N., Ionov A.M. In: *Chemical and Biochemical Technology: Materials, Processing, and Reliability*, Ch.10 (Varfolomeev S.D., Ed.), Apple Academic Press, **2014**. pp. 129–152.
18. Vincent B. Crist In: Demo version Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. XPS International LLC 2005, <http://www.xpsdata.com/>.

Received 24.12.2014

Accepted 10.06.2015