

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

БОНЕГАРДТ Дмитрий Владимирович

**ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ: ВЛИЯНИЕ
ПОЛОЖЕНИЯ И ТИПА ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СТРУКТУРНЫЕ
ОСОБЕННОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор РАН
Басова Тамара Валерьевна

Новосибирск – 2024

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	12
1.1 Основная информация о фталоцианинах	12
1.1.1 Общие представления о фталоцианинах	12
1.1.2 Основные подходы к синтезу фталоцианинов	14
1.1.3 Методы очистки фталоцианинов	17
1.2 Кристаллическая структура фталоцианинов металлов	18
1.2.1 Кристаллическая структура незамещенных фталоцианинов МРс	18
1.2.2 Кристаллическая структура фтор- и хлорзамещенных фталоцианинов металлов	20
1.2.2.1 Кристаллическая структура тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов	20
1.2.2.2 Кристаллическая структура октафторзамещенных фталоцианинов металлов	21
1.2.2.3 Кристаллическая структура гексадекафтор- и гексадекахлорзамещенных фталоцианинов металлов	23
1.3 Спектральные характеристики фталоцианинов	24
1.3.1 Колебательные спектры фталоцианинов	24
1.3.2 Спектры поглощения фталоцианинов	26
1.4 Тонкие пленки фталоцианинов металлов	29
1.4.1 Методы осаждения и исследования тонких пленок фталоцианинов металлов ..	29
1.4.2 Структурные особенности пленок фталоцианинов металлов	30
1.4.2.1 Пленки незамещенных фталоцианинов металлов	30
1.4.2.2 Пленки галогензамещенных фталоцианинов металлов	32
1.5 Сенсорные свойства фталоцианинов	38
1.5.1 Сенсорные характеристики фталоцианинов	38
1.5.2 Исследование природы адсорбционно-резистивного сенсорного отклика фталоцианинов	45
Глава 2 Экспериментальная часть	48
2.1 Список используемых реактивов	48
2.2 Синтез и очистка фталоцианинов металлов	48

2.3 Физико-химические методы исследования фталоцианинов и их пленок	50
2.4 Исследование поверхностей Хиршфельда	52
2.5 Измерение температурных зависимостей давления насыщенного пара эффузионным методом Кнудсена.....	52
2.6 Квантово-химические расчеты	53
2.7 Измерение адсорбционно-резистивного сенсорного отклика.....	54
Глава 3 Результаты и их обсуждение.....	56
3.1 Кристаллическая структура $MPCl_4$ -np ($M = Co, Cu, Zn, VO, Fe, Pb$), $MPCl_4$ -p ($M = Co, Cu, Zn, VO, Fe, Pb$) и $ZnPcCl_4$ -np	56
3.1.1 Кристаллическая структура $MPCl_4$ -np	56
3.1.2 Кристаллическая структура $MPCl_4$ -p и $ZnPcCl_4$ -np.	62
3.2 Исследование температурной зависимости давления насыщенного пара $MPCl_4$ -np ($M = Cu, Zn, Fe, VO, Pb$).....	68
3.3 Исследование колебательных спектров тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов.....	74
3.3.1 Влияние положения атома фтора на колебательные спектры $MPCl_4$ -np	75
3.3.2 Влияние центрального металла на колебательные спектры $MPCl_4$ -np	80
3.3.3 Влияние природы атома галогена на колебательные спектры $ZnPcHal_4$	83
3.4 Исследование тонких пленок.....	84
3.4.1 Исследование тонких пленок $MPCl_4$ -np	85
3.4.2 Исследование тонких пленок $MPCl_4$ -p.....	91
3.4.3 Исследование тонких пленок $ZnPcHal_4$ -p ($Hal = F, Cl, Br, I$).....	93
3.5 Сенсорные свойства пленок галогензамещенных фталоцианинов металлов.....	98
3.5.1 Исследование влияния количества фтор-заместителей на сенсорный отклик пленок.....	98
3.5.2 Влияние типа и положения галоген-заместителя на сенсорный отклик пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов.....	100
3.5.3 Исследование влияния центрального металла на сенсорный отклик пленок $MPCl_4$ -np и $MPCl_4$ -p	106
3.5.4 Детальное исследование сенсорных характеристик галогензамещенных фталоцианинов металлов.....	111
Заключение	117
Основные результаты и выводы	119
Благодарности.....	121
Список литературы.....	122

Список сокращений и условных обозначений

MPc – фталоцианин металла (M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb)

MPcHal₄-p – тетрагалогензамещенный фталоцианин металла с галоген-заместителем в периферийном положении макрокольца (M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb)

MPcHal₄-np – тетрагалогензамещенный фталоцианин металла с галоген-заместителем в непериферийном положении макрокольца (M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb)

MPcHal₁₆ – гексадекагалогензамещенный фталоцианин металла (M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb)

MPcHal₈ – октагалогензамещенный фталоцианин металла (M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb)

РФА – рентгенофазовый анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

PVD – физическое осаждение из газовой фазы

ПЭЯ – параметры элементарной ячейки

FWHM – полная ширина на уровне половинной высоты

ПХ - поверхность Хиршфельда

CCDC – Кембриджская кристаллографическая база данных

АСМ – атомная силовая микроскопия

ИК – инфракрасная (спектроскопия)

КР – комбинационное рассеяние

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

СНН – элементный анализ

ДМФА – диметилформамид

XAS – рентгеновская спектроскопия поглощения

XANES – ближняя тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

EXAFS – дальняя тонкая структура спектра рентгеновского поглощения

XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Введение

Актуальность темы исследования. Фталоцианины (MPc) представляют собой макроциклические соединения, состоящие из четырех изоиндольных колец, соединенных через атом азота, образующих единую π -систему. Строение молекулы обуславливает высокую термическую и химическую стабильность фталоцианинов. Несмотря на то, что фталоцианины известны еще с начала XX века, в последние десятилетия открываются все новые области применения данных соединений, например, в органических полевых транзисторах, оптических ограничителях, диодах. Возможность широко варьировать металлы-комплексобразователи, а также модифицировать ароматическое кольцо путем введения разного рода заместителей, открывает широкое поле возможностей для изучения химии фталоцианинов, в том числе с точки зрения поиска новых областей применения. Такое изменение молекулярной структуры комплексов оказывает существенное влияние на упаковку фталоцианинов в кристаллах, растворимость, положение максимумов поглощения, проводимость и т. д. Химическая модификация фталоцианиновых молекул приводит и к существенному изменению функциональных свойств, что, непременно, необходимо использовать для улучшения характеристик современных устройств.

Несмотря на то, что галогензамещенные фталоцианины были синтезированы достаточно давно, в последние два десятилетия вновь возник интерес к этим производным. Это связано с тем, что введение галоген-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к изменению типа проводимости и к повышению чувствительности к газам-аналитам электронодонорной природы. Еще одной важной особенностью фтор- и хлорзамещенных производных является их способность переходить в газовую фазу без разложения в вакууме, поэтому для получения пленок этих фталоцианинов используют метод физического осаждения из газовой фазы (в англоязычной литературе – Physical Vapor Deposition (PVD)). В литературе имеется целый ряд работ, посвященных как исследованию влияния режимов получения пленок $MPcF_{16}$ и $MPcF_4$ ($M=Co, Cu, Zn, VO$) методом PVD на их структурные особенности, так и изучению свойств и возможностей их применения в различных электронных устройствах, таких как органические полевые транзисторы, устройства нелинейной оптики, устройства накопления энергии, химические сенсоры.

Ранее в нашей исследовательской группе были исследованы незамещенные, гексадекафторзамещенные фталоцианины ряда металлов, а также тетрафторзамещенные фталоцианины с заместителями в периферийных положениях макрокольца ($MPcF_4$ -p). Кроме исследования кристаллической структуры, спектральных характеристик и структурной организации тонких пленок, был продемонстрирован высокий адсорбционно-

резистивный сенсорный отклик на аммиак. Было показано, что наибольшая величина отклика среди изученных фталоцианинов металлов наблюдалась для тетрафторзамещенных производных. При этом тетрафторзамещенные фталоцианины с заместителями в непериферийных положениях макрокольца, а также хлорзамещенные фталоцианины изучены не были.

Цель данного исследования является двухсторонней. С одной стороны, работа направлена на расширение ряда ранее малоизученных комплексов галогензамещенных фталоцианинов металлов, определение их кристаллических структур, изучение межмолекулярных контактов и их влияния на структурные особенности осаждаемых пленок. С другой стороны, задачей данной работы является поиск фталоцианинов металлов, обладающих улучшенными сенсорными характеристиками с целью создания чувствительных адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак. Такое исследование, безусловно, является актуальным, так как позволит внести весомый вклад в развитие химии галогензамещенных фталоцианинов металлов и будет способствовать более полному пониманию закономерностей «структура-свойство», что позволит из всего многообразия фталоцианиновых структур выбрать пленки, обладающие наиболее привлекательными свойствами для разработки активных слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров для определения малых концентраций аммиака в воздухе.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на высокую активность научных групп в области исследования галогензамещенных фталоцианинов металлов, коммерческую доступность ряда галогензамещенных фталонитрилов и относительную простоту синтеза данных соединений, в области исследования фундаментальных свойств этого класса соединений до сих пор имеется много пробелов. На текущий момент, основная доля публикуемых работ посвящена исследованию незамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов. Совсем недавно проведено систематическое исследование тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов $MPcF_4-p$ с $M = Co, Cu, Zn, Fe, Pd, Pb, VO$, в котором подробно описаны их кристаллические структуры, спектральные свойства, а также исследована структура тонких пленок и их сенсорный отклик на аммиак. При этом исследования тетрафторзамещенных фталоцианинов с заместителями в непериферийных положениях макрокольца ($MPcF_4-np$), а также тетрафторзамещенных фталоцианинов представлены лишь единичными публикациями, в которых практически отсутствуют данные по исследованию кристаллических структур, спектральных свойств и тонких пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов с галоген-заместителями в непериферийных положениях бензольных колец ($MPcHal_4-np$, $Hal = F, Cl$).

Цель работы: исследование структурных особенностей галогензамещенных фталоцианинов металлов (Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Pb(II), V(IV)O) и их пленок в зависимости от типа и положения заместителей и анализ их адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез и характеристика новых тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов $MPcF_4-np$, $MPcCl_4-p$ ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) и исследование их кристаллической структуры;
2. Исследование температурных зависимостей давления насыщенного пара фталоцианинов металлов $MPcF_4-np$ ($M = Cu, Zn, Fe, VO, Pb$);
3. Исследование колебательных (ИК и КР) спектров полученных соединений, интерпретация спектров по данным квантово-химического расчета;
4. Осаждение тонких пленок $MPcF_4-np$, $MPcCl_4-p$ ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ ($Hal = F, Cl, Br, I$); исследование структурных особенностей и морфологии поверхности полученных тонких пленок методами рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии;
5. Исследование адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок $MPcF_4-np$, $MPcCl_4-p$ ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) на аммиак при различных концентрациях аналита, анализ влияния типа и положения галогензаместителей во фталоцианиновом кольце, а также типа центрального металла на величину сенсорного отклика.

Научная новизна. Данное исследование направлено на существенное расширение ряда ранее малоизученных и неизученных комплексов галогензамещенных фталоцианинов металлов, в частности, $MPcF_4-np$, $MPcCl_4-p$ ($M=Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4-p$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) и $ZnPcCl_4-np$. Впервые проведен анализ кристаллических структур в рядах $MPcF_4-np$, $MPcCl_4-p$, в каждом из которых ранее в литературе были описаны лишь по одному примеру структур монокристаллов. Исследована температурная зависимость давления насыщенного пара комплексов $MPcF_4-np$ и определены термодинамические параметры процесса сублимации этих комплексов. Впервые выполнена интерпретация колебательных спектров $ZnPcHal_4$ по данным квантово-химического расчета. Методом физического осаждения из газовой фазы получены тонкие пленки $MPcF_4-np$, $MPcCl_4-p$ ($M=Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4-p$ ($Hal = F, Cl, Br$) и $ZnPcCl_4-np$ и исследованы их структурные особенности методами АСМ, ЭСП и РФА. Показано, что большинство изученных пленок являются однофазными и обладают преимущественной ориентацией

кристаллитов относительно поверхности подложки. Впервые исследованы сенсорные свойства пленок $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p ($M=Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ -p ($Hal = F, Cl, Br, I$) и $ZnPcCl_4$ -np. Показано, что пленки галогензамещенных фталоцианинов с галогензаместителями в периферийных положениях кольца обладают большей величиной сенсорного отклика на аммиак по сравнению с $MPCl_4$ -np. Среди $ZnPcHal_4$ -p наибольшим сенсорным откликом обладают пленки $ZnPcCl_4$ -p. При исследовании влияния центрального металла-комплексообразователя на сенсорные свойства было показано, что наибольшей величиной отклика обладают производные кобальта и ванадила, независимо от типа и положения заместителя в кольце. Кроме того, исследованные пленки фталоцианинов проявляли высокую селективность при определении аммиака в присутствии паров летучих органических соединений, а также стабильность и воспроизводимость сенсорного отклика. Рассчитанный предел обнаружения аммиака для большинства сенсоров составил менее 1 ppm. Для пленок фталоцианинов цинка с фтор- и хлор-заместителями в периферийных положениях предел обнаружения достигает 0.01 ppm.

Теоретическая и практическая значимость. Данные о кристаллической структуре комплексов внесены в Кембриджский банк структурных данных и могут быть использованы для описания взаимодействий и эффектов в кристаллах и тонких пленках фталоцианиновых комплексов. Термодинамические параметры процессов парообразования являются фундаментальными справочными данными и могут использоваться для оптимизации параметров сублимации соединений и осаждения пленок методом PVD. Исследование колебательных спектров и отнесение полос колебаний позволит в дальнейшем интерпретировать спектры схожих по строению соединений. Проведенное исследование адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок на аммиак при различных концентрациях аналита, а также анализ влияния различных факторов на величину сенсорного отклика будет способствовать более полному пониманию закономерностей «структура-свойство», что позволит из всего многообразия фталоцианиновых структур выбрать пленки, обладающие наиболее привлекательными свойствами для разработки активных слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров для определения малых концентраций аммиака в воздухе и смесях газов.

Методология и методы исследования. Объектами исследования выступали галогензамещенные фталоцианины металлов, в частности, $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ -p ($Hal = F, Cl, Br, I$) и $ZnPcCl_4$ -np. Методология исследования включает в себя синтез и характеристику полученных комплексов

набором физико-химических методов, включая элементный анализ, колебательную (ИК и КР) спектроскопию, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ. Зависимости давления насыщенного пара от температуры были измерены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Осаждение пленок полученных соединений осуществляли методом физического осаждения из газовой фазы. Для характеристики полученных пленок использовались методы рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии поглощения и атомно-силовой микроскопии. Сенсорные свойства пленок были изучены адсорбционно-резистивным методом.

На защиту выносятся:

- 1) Результаты исследования особенностей кристаллических структур комплексов $\text{MPcF}_4\text{-np}$, $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{VO}$) и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$;
- 2) Результаты исследования температурной зависимости давления насыщенного пара ряда комплексов $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$);
- 3) Данные по исследованию и интерпретации колебательных спектров $\text{MPcF}_4\text{-np}$, $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{VO}$) и $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$);
- 4) Данные по исследованию структурных особенностей пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$, $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{VO}$) и $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$);
- 5) Данные по сравнительному анализу сенсорного отклика пленок фталоцианинов на аммиак в зависимости от типа, положения и количества заместителей в макроцикле.

Личный вклад автора. Литературный обзор, синтез исследуемых соединений, рост монокристаллов, осаждение пленок и исследование сенсорных свойств проводились автором. Автор принимал участие в постановке цели и разработке плана исследования, в обработке и интерпретации результатов исследования спектральных характеристик соединений, отнесении экспериментальных спектров к расчетным, исследовании структурных особенностей монокристаллов и пленок, а также в изучении их сенсорных свойств. Совместно с научным руководителем и соавторами публикаций автор принимал участие в обобщении полученных данных, обсуждении результатов работы, формулировке выводов и подготовке к публикации статей по теме диссертации.

Апробация работы. Основные материалы работы были представлены на следующих международных и российских конференциях: «The 9th International workshop on Organic Electronics (ORGEL-2019)» (Новосибирск, 2019), «Термодинамика и материаловедение (Российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»)» (Новосибирск, 2020),

«XII International Conference on Chemistry for Young Scientists Mendeleev 2021» (Санкт-Петербург, 2021), Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021), Шестой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы «Кузнецовские чтения 2022» (Новосибирск, 2022), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2022» (Казань, 2022), VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей в российских и международных рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК и индексируемых в международных системах научного цитирования Scopus и Web of Science и 7 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных в работе данных обеспечена высоким методологическим уровнем проведения экспериментов, применением высокочувствительных физико-химических методов исследования, таких как РФА и РСА, КР- и ИК-спектроскопия, АСМ и др., а также согласованностью экспериментальных и теоретических данных. Результаты исследования опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах и хорошо согласуются с опубликованными ранее данными других авторов, что говорит о высокой значимости и признании научным сообществом полученных результатов.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»; п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Структура и объем работы. Работа изложена на 146 страницах, содержит 71 рисунок и 21 таблицу. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, а также списка литературы, содержащего 308 ссылок.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Кроме того, работа была поддержана грантом РФФИ № 20-73-00080. Результаты исследования были отмечены стипендией Правительства и Президента РФ для аспирантов (2022-2023 уч. г.) и стипендией имени академика А.В. Николаева за успехи в научной работе (2020 и 2021 г.).

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Основная информация о фталоцианинах

1.1.1 Общие представления о фталоцианинах

Фталоцианины представляют из себя класс высших гетероциклических тетраазобензопорфиринов, которые состоят из четырех изоиндольных колец, соединенных в общую 18-электронную π -систему через sp^2 -гибридизованные атомы азота (Рисунок 1). Они структурно схожи с природными порфиринами, такими как витамин В₁₂, гемоглобин и хлорофилл.

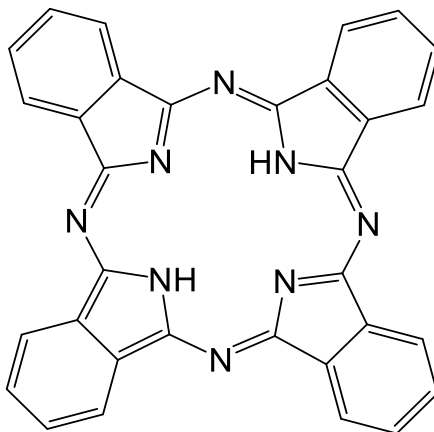


Рисунок 1. Строение молекулы фталоцианина H₂Pc

Фталоцианин (H₂Pc) был впервые получен А. Брауном и Д. Черняком в 1907 году как побочный продукт при синтезе 2-цианобемзамида [1]. Спустя 20 лет после открытия впервые синтезировано координационное соединение на основе фталоцианина с ионом меди Cu²⁺ в центральном положении макрокольца. Его синтез был проведен группой Дисбаха из 1,2-дибромобензола [2]. Позже Линстед с коллегами получили ряд металлофталоцианинов MPc, улучшив синтетические подходы и верно предположив их структуру, опираясь лишь на классические химические методы анализа. Название «фталоцианин» было впервые использовано Линстедом. В своих исследованиях Линстед отметил высокую термическую и химическую стабильность полученных комплексов, из-за чего удалось вырастить монокристаллические образцы в условиях низкого давления в токе CO₂ и температуре выше 500 °С. После передачи Робертсону в 1935 году кристаллических образцов был впервые проведен анализ кристаллической структуры фталоцианинов методом рентгеновской дифракции и расшифрованы структуры трех соединений [3–7]. Уже в 1948 году были обнаружены полупроводниковые свойства фталоцианинов в твердой фазе [8,9].

Фталоцианины как достаточно давно известный и изученный класс координационных соединений находят применение в самых различных областях наукоемких производств и промышленности. Уже на протяжении десятилетий они используются в качестве синих и зеленых красителей, совокупное производство которых составляет ~80000 тонн [10–12], наибольшая их часть относится к производным меди. Слои фталоцианина толщиной ~40 нм применялись в качестве активного слоя CD-R дисков [13]. Вариация типа заместителей в кольце и сопутствующее изменение свойств МРС привело к широкому спектру применений в таких областях как фотогальваника, фотодинамическая терапия, получение наночастиц и катализ [14]. Природа периферического окружения макроциклического остова металлофталоцианинов также является одним из ключевых факторов, позволяющих разнообразить химию металлофталоцианинов и тонко регулировать не только их растворимость в различных средах, но и окислительно-восстановительные свойства, что находит применение в электрохимических сенсорах и солнечных элементах [15,16]. Кроме того, МРС находят применение в реакциях окисления метана, фенолов, спиртов, полисахаридов и олефинов, а также в качестве катализаторов в реакциях образования С-С связи, например, в реакциях Сузуки и Хека [17]. Фталоцианины алюминия, цинка и кремния изучаются в качестве фотосенсибилизаторов при неинвазивном лечении раковых заболеваний [18], а некоторые МРС демонстрируют способность образовывать наноструктуры, имеющие высокий потенциал применения в электронике, химических сенсорах и биосенсорах [19–21].

В настоящем литературном обзоре основное внимание будет уделено описанию структуры и свойств соединений, а также пленок незамещенных и галогензамещенных фталоцианинов, общая структурная формула которых и обозначения представлены на Рисунок 2.

Большое внимание к исследованию галогензамещенных фталоцианинов обусловлено несколькими факторами. Замещение нескольких атомов водорода на галогены – это один из самых простых способов модификации ароматического кольца. Известно, что, изменяя количество, тип и положение галоген-заместителей, можно оказывать существенное влияние на электропроводность пленок и тип носителей заряда [22]. Способность выступать в роли медиаторов электронов и высокая электрокаталитическая активность галогензамещенных фталоцианинов делает их крайне полезными для модификации электродов в электрохимических сенсорах [23–26].

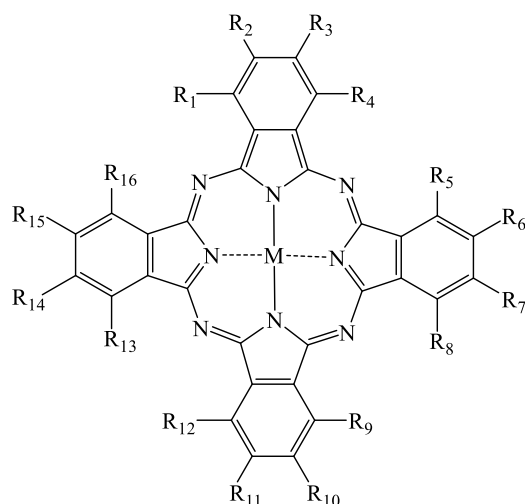
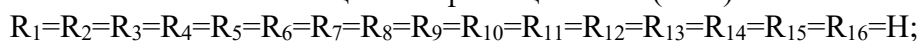
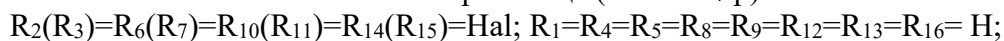


Рисунок 2. Структура молекулы незамещенных и галогензамещенных фталоцианинов металлов, где:

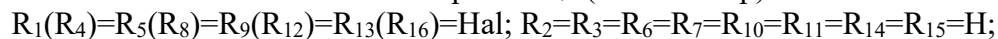
1. Незамещенные фталоцианины (MPc)



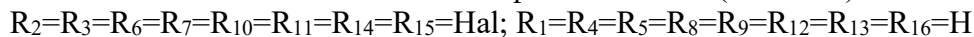
2. Тетрагалогензамещенные фталоцианины с галоген-заместителями в периферийном положении макрокольца (MPcHal_{4-p})



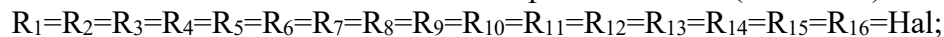
3. Тетрагалогензамещенные фталоцианины с галоген-заместителями в непериферийном положении макрокольца (MPcHal_{4-np})



4. Октагалогензамещенные фталоцианины (MPcHal₈)



5. Гексадекагалогензамещенные фталоцианины (MPcHal₁₆)



Кроме того, фтор- и хлорзамещенные фталоцианины металлов сублимируются в вакууме без разложения, что позволяет получать их равномерные тонкие пленки методом физического осаждения из газовой фазы [27,28]. Разнообразие потенциальных областей применения в катализе, технологии органических полупроводников, электрохимии и в других стремительно развивающихся направлениях науки подталкивает к подробному изучению строения и свойств галогензамещенных фталоцианинов.

1.1.2 Основные подходы к синтезу фталоцианинов

Существует несколько подходов к синтезу фталоцианинов, которые позволяют получать соединения с широким спектром заместителей в кольце и внутренней полости. Далее подробно рассмотрим основные из них.

Незамещенный фталоцианин H₂Pc может быть получен из фталонитрила (1 на Рисунке 3) или 1,3-дииминоизоиндолина (2 на Рисунке 3) в высококипящих растворителях, таких как 1-хлорнафталин или хинолин [29].

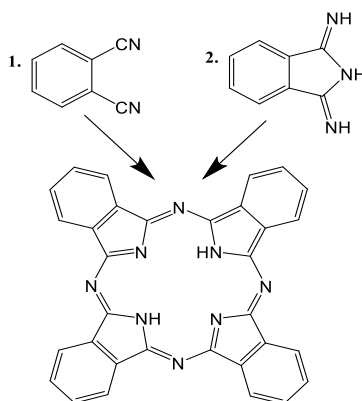


Рисунок 3. Схема получения незамещенного фталоцианина из фталонитрила (1) и 1,3-дииминоизоиндолина (2)

Молекула Pс имеет центральную полость, в которой могут быть размещены катионы различных металлов, таких как Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и др. Многие из них встраиваются во фталоцианин без нарушения плоского строения молекулы, однако, ионные радиусы некоторых катионов слишком велики для размещения в центральной полости фталоцианина, что приводит к искажению плоскостного строения. МРс в большинстве случаев также могут быть получены из фталонитрила (1 на Рисунке 3) или 1,3-дииминоизоиндолина (2 на Рисунке 3) в присутствии источника катионов металла. Реакция носит название «тетрацикломеризации», в результате которой при взаимодействии 4 моль фталонитрила с одним молем соли металла при 180-190 °С образуется 1 моль необходимого МРс. Для некоторых фталоцианинов реакцию проводят в высококипящих растворителях, например, в хинолине, 1-хлорнафталине или 1,2,4-трихлорбензоле, в других случаях – в расплаве фталонитрила в том же диапазоне температур. Кроме указанных выше соединений в качестве предшественников могут быть использованы орто-цианобензамид, фталимид, фталиевый ангидрид в присутствии солей металлов и мочевины в качестве источника азота. Помимо тетрацикломеризации можно получать МРс из H_2Pc или Li_2Pc при взаимодействии с солями соответствующих металлов [6] (Рисунок 4).

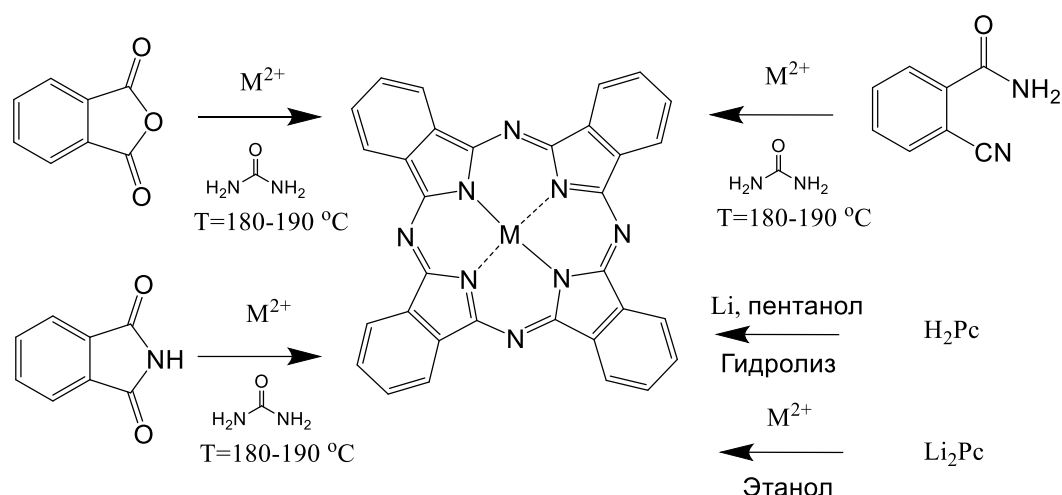


Рисунок 4. Схема синтеза металлофталоцианинов из различных предшественников

Галогензамещенные фталоцианины металлов также могут быть синтезированы аналогичными способами из соответствующих галогензамещенных органических предшественников. Так, фталоцианины $MPcF_4-np$ ($M=Zn, Cu$) [30,31] и ряд $MPcF_4-p$ ($M=Cu, Zn, TiO, Co, Pb, VO, Fe, Pd$) [31–36] были синтезированы из соответствующих фталонитрилов и солей металлов в качестве источника центрального иона в расплаве. Любопытным подходом к синтезу тетрагалогензамещенных фталоцианинов является восстановление нитрозамещенных фталоцианинов до аминозамещенных с последующим переводом их в диазониевые соли при дальнейшем диазотировании и введении необходимого аниона [37]. Например, комплекс $CuPcF_4-p$ был синтезирован с высоким выходом по реакции диазотирования из тетрааминопроизводного [38]. В некоторых случаях можно заменить лабильный центральный ион на необходимый, что продемонстрировано на примере окта- и гексадекахлорзамещенных фталоцианинов свинца [39].

Синтез октафторзамещенных фталоцианинов также был описан в ряде работ. Так, $CuPcF_8$ в периферийном положении атомов фтора получали из 1,2-дибромо-4,5-дифторобензола в реакции с цианидом меди(I) в ДМФА без выделения промежуточного 4,5-дифторофталонитрила. Такое же производное с цинком получали нагреванием коммерчески доступного 4,5-дихлорофталонитрила с сухим фторидом калия в ДМФА в присутствии 18-краун-6 эфира. Полученный 4,5-дифторофталонитрил далее вводили в реакцию с ацетатом цинка в α -хлорнафталине [40]. 3,6-дифторофталонитрил может быть получен из 2,5-дифторобензоилхлорида согласно схеме, показанной на Рисунке 5 [41,42].

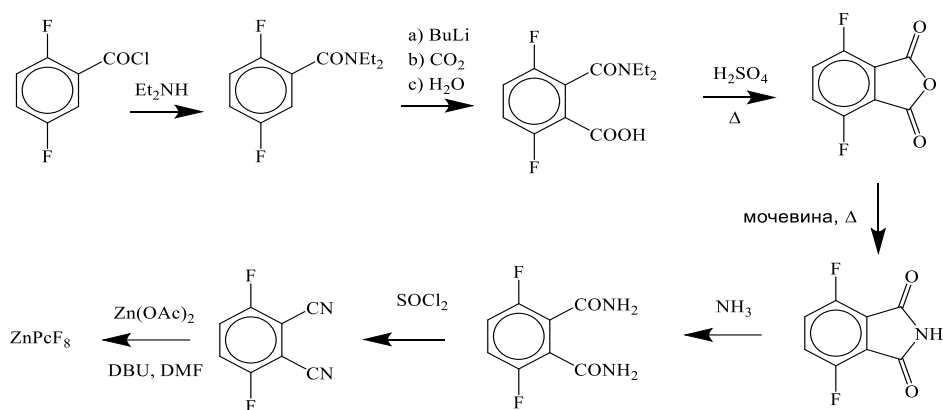


Рисунок 5. Схема синтеза 3,6-дифторофталонитрила с последующим переводом в соответствующий фталоцианин цинка ZnPcF_8

Существуют также подходы к синтезу октафтор-производных, в которых атомы фтора располагаются в двух различных положениях. Такие комплексы были получены с центральными ионами Co, Ni, Cu и Zn из соответствующих октаминозамещенных фталоцианинов по методу Шимана через промежуточные соли октадиазония [43]. Октаминофталоцианины получали восстановлением соответствующих нитропроизводных сульфидом натрия [44]. Некоторые особенности синтеза, способы получения фталоцианинов с разными галогенами в кольце, а также методики синтеза соединений с галогенами и одновременно с другими заместителями подробно описаны в обзоре П.А. Стужина [45]. Следует также отметить, что большинство способов, которые применяются для синтеза фторированных фталоцианинов, актуальны и для хлорпроизводных.

Таким образом, химия фталоцианинов достаточно разнообразна и позволяет варьировать подходы к синтезу, получая, тем самым, необходимые комплексы с различными заместителями. Анализ литературы показывает, что в настоящий момент синтезирован целый ряд незамещенных МРС, тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов с F-заместителями в периферийном положении макрокольца ($\text{MPCF}_4\text{-p}$), а также гексадекафторзамещенных (MPCF_{16}) фталоцианинов металлов. При этом работы, в которых описывается синтез тетразамещенных фталоцианинов с F- и Cl-заместителями в непериферийных положениях макрокольца ($\text{MPCnAl}_4\text{-np}$), немногочисленны.

1.1.3 Методы очистки фталоцианинов

Если фталоцианины с арильными и алкильными заместителями обладают довольно высокой растворимостью в органических растворителях и для их очистки широко используются методы колоночной хроматографии [46,47] или перекристаллизация из раствора [48,49], то для незамещенных и галогензамещенных фталоцианинов эти методы

часто не применимы из-за их низкой растворимости. Поэтому для их очистки используют другие подходы. Ранее было показано, что незамещенные и фторзамещенные фталоцианины металлов способны сублимироваться в вакууме без разложения [50–52]. Поэтому другим эффективным методом очистки незамещенных и галогензамещенных фталоцианинов является градиентная сублимация в вакууме. В градиентной сублимации неочищенный продукт в лодочке помещается на конце стеклянной или кварцевой ампулы, при этом другой конец соединен с вакуумной системой. Ампула с веществом помещается в многозонную градиентную печь. В результате нагрева вещество переходит в паровую фазу, а разделение продуктов происходит в соответствии с их давлением паров.

1.2 Кристаллическая структура фталоцианинов металлов

Сублимация в вакууме является наиболее распространенным способом выращивания монокристаллов незамещенных и галогензамещенных фталоцианинов металлов. Для улучшения газопереноса в ампулу с веществом иногда подается инертный газ – CO_2 , Ar, N_2 или He [53–55]. Однако такая продувка приводит к уменьшению размера кристаллитов, появлению сростков, что часто не позволяет выделить образец, пригодный для рентгеноструктурного анализа, поэтому для роста монокристаллов фталоцианинов наиболее часто проводят сублимацию в вакууме без потока газов.

1.2.1 Кристаллическая структура незамещенных фталоцианинов МРс

Во введении к обзору уже упоминалось, что в центр фталоцианинового макроцикла могут быть помещены различные катионы элементов периодической системы, включая ионы переходных металлов, размер которых варьируется в широком диапазоне ионных радиусов. Многие ионы металлов образуют плоские комплексы с фталоцианиновым лигандом (Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} и т.д.) (Рисунок 6а), в других случаях наблюдается отклонение от планарности ввиду наличия заместителей в аксиальных положениях (например, в VOPCs , TiOPCs) или неподеленной электронной пары у центрального металла, как, например, в Pb(II)Pc (Рисунок 6б). В результате катион металла выходит из плоскости молекулы, а сама молекула фталоцианина принимает форму «воланчика» [56,57].

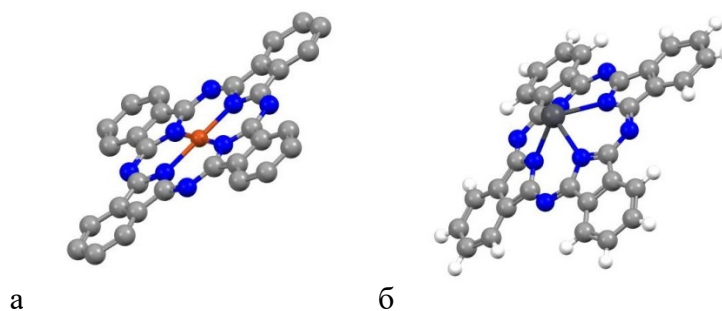


Рисунок 6. Строение молекул CuPc (а) и PbPc (б)

Характерное для фталоцианинов π - π сопряжение между соседними молекулами может по-разному реализоваться в твердой фазе и приводит к появлению нескольких вариантов упаковки молекул в кристалле или полиморфизму. Обычно фталоцианины формируют стопки параллельно упакованных молекул. В зависимости от полиморфной модификации изменяется угол между молекулярными плоскостями и направлением укладки, а также расстояние между двумя соседними молекулами в стопке. Поскольку существует множество вариантов укладки, некоторые фталоцианины образуют до десяти различных термодинамически стабильных и метастабильных модификаций, некоторые из которых приведены на Рисунке 7 на примере фталоцианина меди. Для фталоцианина меди экспериментально определены лишь четыре показанных на рисунке полиморфа, структуры остальных шести фаз остаются до сих пор неизвестными [58].

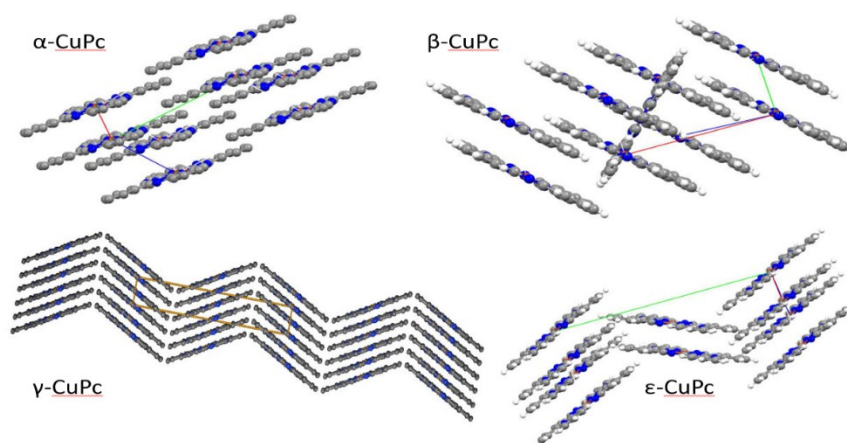


Рисунок 7. Упаковка молекул некоторых полиморфных модификаций фталоцианина меди CuPc

Наиболее часто встречаются α - и β -полиморфы, которые различаются расстоянием между двумя молекулами в стопке (~ 3.8 Å для α - и ~ 4.7 Å для β -модификации) и взаимным расположением стопок: в α -полиморфе стопки параллельны друг другу и кристаллизуются в пространственной группе P-1 [59,60], в β -полиморфе молекулы имеют мотив упаковки «ёлочка» и характеризуются пространственной группой P2₁/c [61,62].

Структура неплоских фталоцианинов с катионами VO²⁺ и TiO²⁺ существенно меняется за счет наличия аксиального атома кислорода. В VOPc катион располагается перпендикулярно к изоиндольному атому азота, атом ванадия координирован пятью атомами и имеет квадратно-пирамидальное окружение. Для VOPc определена структура триклинной фазы, в которой кислород одной молекулы расположен между двумя соседними, а атомы кислорода направлены навстречу друг другу [63,64]. Для TiOPc

известно несколько кристаллических фаз, одна из которых является изоструктурной триклинной фазе $VO\text{Pc}$ [65–68].

1.2.2 Кристаллическая структура фтор- и хлорзамещенных фталоцианинов металлов

1.2.2.1 Кристаллическая структура тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов

Структура фтор- и хлорзамещенных фталоцианинов металлов исследована значительно менее подробно, чем их незамещенных аналогов. Данный раздел начнем с обзора структур тетрафторзамещенных фталоцианинов, большой вклад в исследование которых был сделан нашей исследовательской группой. На данный момент определена кристаллическая структура ряда тетразамещенных фталоцианинов металлов с F-заместителями в периферийном положении макрокольца, $M\text{PcF}_4\text{-p}$, где $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$.

Кристаллы $M\text{PcF}_4\text{-p}$, где $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Fe}$, изоструктурны друг другу, кристаллизуются в триклинной сингонии и имеют пространственную группу $P-1$ [34,69–72]. Упаковка молекул в них схожа с α -модификацией незамещенных фталоцианинов и представлена параллельными стопками. Расстояние между двумя молекулами в стопке варьируется в диапазоне 3.33–3.38 Å, угол между двумя молекулами в соседних стопках также меняется незначительно – 23.45–25.31°.

Кроме плоских $M\text{PcF}_4\text{-p}$ известны структуры комплексов с катионами Pb^{2+} и VO^{2+} . Фталоцианины свинца кристаллизуются в тетрагональной сингонии, образуя стопки вдоль оси c , такой порядок упаковки аналогичен незамещенному PbPc [57]. Катион Pb^{2+} выходит из плоскости молекулы, и в результате искажения плоскостного строения фталоцианин принимает форму «воланчика». $\text{VO}\text{PcF}_4\text{-p}$ кристаллизуется в триклинной сингонии в пространственной группе $P-1$. Молекулы укладываются таким образом, что атом кислорода располагается между двумя фталоцианинами последующего слоя – подобный порядок упаковки характерен для незамещенного VOPc [63].

Структура тетрафторзамещенных фталоцианинов с атомом фтора в непериферийном положении представлена лишь на примере комплекса с цинком $\text{Zn}\text{PcF}_4\text{-np}$ [72], которая, в свою очередь, изоморфна β -полиморфу незамещенного ZnPc .

Параметры элементарной ячейки всех известных на момент написания обзора структур тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов показаны в Таблице 1. Структуры тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов на момент написания диссертации ранее не были представлены в Кембриджской структурной базе данных.

1.2.2.2 Кристаллическая структура октафторзамещенных фталоцианинов металлов

Кристаллические структуры октафторзамещенных фталоцианинов металлов исследованы ещё более поверхностно. На момент написания обзора в базе структурных данных была найдена информация лишь о структуре двух монокристаллов CuPcF_8 [72,73] и ZnPcF_8 [72], атомы фтора в которых находятся в периферийном положении (Таблица 2).

Таблица 2. ПЭЯ CuPcF_8 и ZnPcF_8

Соединение	CuPcF_8 [72,73]	ZnPcF_8 [72]
Бруто-формула	$\text{CuC}_{32}\text{N}_8\text{H}_8\text{F}_8$	$\text{ZnC}_{32}\text{N}_8\text{H}_8\text{F}_8$
Молек. масса	720.01	721.84
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	P-1	P-1
Z	1	2
a (Å)	3.62740(10)	8.1958(10)
b (Å)	12.7357(4)	11.4931(15)
c (Å)	13.4538(4)	13.9953(18)
α (°)	95.079(9)	78.460(2)
β (°)	90.529(6)	73.501(2)
γ (°)	96.441(6)	89.078(3)
$V_{\text{яч}}$, (Å ³)	615.07	1237.29
$\rho_{\text{расч}}$, (г/см ³)	1.944	1.938
R, %	8.79	5.53
№ CCDC	1531473	1482760

Кристалл CuPcF_8 образован одномерными цепочками вдоль оси *a*, межплоскостное расстояние составило 3.30 Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов sp^2 -гибризованного атома углерода и указывает на сильное π - π -взаимодействие между соседними молекулами в стопке, упаковка молекул подобна α -модификации незамещенных фталоцианинов. ZnPcF_8 имеет слоистую укладку молекул в кристалле, расстояние между слоями составило 3.21 Å. Данные о кристаллической структуре октафторзамещенных фталоцианинов металлов в литературе отсутствуют.

Таблица 1. ПЭЯ $MPcF_4-p$ ($M = Cu, Co, Zn, Pd, Fe, Pb, VO$) и $ZnPcF_4-np$

Соед.	$CuPcF_4-p$ [69]	$CoPcF_4-p$ [69]	$ZnPcF_4-p$ [34]	$ZnPcF_4-np$ [72]	$PdPcF_4-p$ [70]	$FePcF_4-p$ [71]	$PbPcF_4-p$ [36]	$VOpCf_4-p$ [69]
Бруто-формула	$CuC_{32}N_8H_{12}F_4$	$CoC_{32}N_8H_{12}F_4$	$ZnC_{32}N_8H_{12}F_4$	$ZnC_{32}N_8H_{12}F_4$	$PdC_{32}N_8H_{12}F_4$	$FeC_{32}N_8H_{12}F_4$	$PbC_{32}N_8H_{12}F_4$	$VOc_{32}N_8H_{12}F_4$
Молек. масса	648.04	643.43	649.87	649.87	690.90	640.35	787.65	651.44
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Тетрагональная	Триклинная
Пр. Группа	P-1	P-1	P-1	$P2_1/n$	P-1	P-1	I4	P-1
Z	1	1	1	2	1	1	2	2
a (Å)	3.7092(2)	3.6897(4)	3.6843(5)	14.8020(15)	3.6762(3)	3.6490(2)	18.3708(14)	8.8622(9)
b (Å)	12.3680(6)	12.4311(12)	12.381(2)	4.8011(4)	12.2816(9)	12.3655(7)	18.3708(14)	12.2373(12)
c (Å)	13.4037(7)	13.3672(13)	13.371(2)	17.8623(18)	13.563(1)	13.3132(9)	3.7920(3)	12.3889(12)
α (°)	90.646(3)	88.660(4)	88.368(5)	90	87.977(3)	88.690(2)	90	93.294(4)
β (°)	90.654(2)	89.378(4)	88.621(4)	107.928(5)	84.734(3)	89.446(2)	90	94.309(3)
γ (°)	95.421(2)	84.422(4)	84.956(5)	90	85.308(3)	84.492(2)	90	98.636(3)
$V_{яч}$, (Å ³)	612.06(5)	610.02(11)	607.18(15)	1207.76	607.52(8)	597.77(6)	1279.7(2)	1321.4(2)
$\rho_{расч}$, (г/см ³)	1.758	1.751	1.777	1.787	1.888	1.779	2.044	1.637
R, %	3.82	5.05	5.19	4.53	2.6	4.82	3.75	5.84
№ CCDC	1901453	1901450	1818040	1482759	1572909	1895543	1918753	1901454

1.2.2.3 Кристаллическая структура гексадекафтор- и гексадекахлорзамещенных фталоцианинов металлов

На данный момент в литературе опубликованы данные о кристаллических структурах шести $M\text{PcF}_{16}$, с $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{VO}, \text{Pd}$ и Pb . Как и незамещенные аналоги, гексадекафторзамещенные фталоцианины склонны образовывать стопки. CuPcF_{16} образует две фазы, обе имеют триклинную сингонию. В первом случае (Фаза I) молекулы упакованы в стопки (Рисунок 8а), имеющие угол наклона между молекулами соседних стопок 47.36° , расстояние между молекулами в стопке – 3.26 \AA [74]. Во втором случае (Фаза II) молекулы располагаются в однонаправленных стопках вдоль оси a (Рисунок 8б), расстояние между молекулами – 3.22 \AA , угол наклона – 48.53° [75]. ZnPcF_{16} и CoPcF_{16} изоморфны Фазе I гексадекафторзамещенного фталоцианина меди [76]. В PdPcF_{16} молекулы расположены почти параллельно и развернуты друг относительно друга на 35.5° с расстоянием $\sim 3.23 \text{ \AA}$ [70].

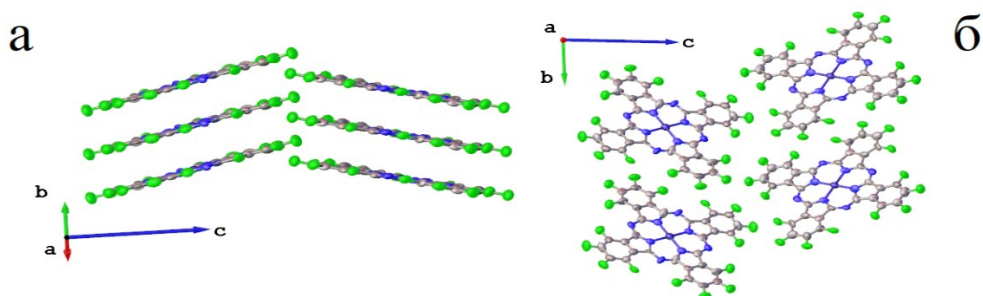


Рисунок 8. (а) упаковка молекул по типу «елочка» в CuPcF_{16} (б) упаковка однонаправленных стопок в CuPcF_{16}

Структура неплоских гексадекафторзамещенных фталоцианинов представлена соединениями ванадила и свинца. Монокристалл VOPcF_{16} содержит две независимые кристаллические решетки – триклинную и моноклинную. Молекулы в обеих фазах имеют идентичную слоистую структуру, при этом каждая молекула находится в контакте с четырьмя соседними через образование близких $\text{F}\cdots\text{F}$ контактов. Упаковка различается лишь относительным смещением слоя, из-за чего, по-видимому, кристалл формируется сразу с наличием обеих фаз [52]. В PbPcF_{16} катион свинца выходит из плоскости фталоцианина, молекулы принимают форму «воланчика» и упаковываются в слои таким образом, что все PbPcF_{16} одного слоя направлены катионом свинца в одном направлении, а следующего слоя – в другом, формируя цепочки PbPcF_{16} с одной молекулой, направленной на две другие соседнего слоя. Расстояние между молекулами составило 3.55 \AA для молекул, направленных в одном направлении, и 2.90 \AA для молекул, ориентированных в противоположные стороны [36]. В случае гексадекахлорзамещенных

фталоцианинов структура определена только для CuPcCl_{16} методом электронной дифракции. Упаковка представлена набором параллельных стопок вдоль оси c и образует идеальные слои, параллельные кристаллографической плоскости (201) [77]. Эта структура была предложена в 1972 году на основании данных, полученных с помощью электронного микроскопа [78]. Помимо CuPcCl_{16} в литературе имеются данные о кристаллических структурах солей гексадекахлорзамещенного фталоцианина железа в анионной форме с органическими катионами [79,80], но их обсуждение выходит за рамки данного литературного обзора.

Таким образом, выше был представлен обзор данных о структурах незамещенных, фтор- и хлорзамещенных фталоцианинов, которые на текущий момент занесены в Кембриджскую базу структурных данных. Следует отметить, что, как и для незамещенных аналогов, для галогензамещенных фталоцианинов характерен полиморфизм и формирование структур, по своей упаковке напоминающих β - и α -фазу незамещенных фталоцианинов металлов.

Анализ литературы показывает, что, несмотря на наличие данных о структурах галогензамещенных фталоцианинов металлов, данное направление исследований остается малоизученным. Особенно это касается структур монокристаллов MPcF_4 -пр, в которых F-заместители находятся в непериферийных положениях макрокольца, и хлорзамещенных фталоцианинов металлов. Данные о структуре монокристаллов фталоцианинов необходимы для интерпретации межмолекулярных взаимодействий, а также корректного определения фазового состава и ориентации их тонких пленок, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на их электрофизические характеристики, играющие важную роль для разработки адсорбционно-резистивных сенсоров. Поэтому определение кристаллических структур ранее неизученных галогензамещенных фталоцианинов металлов является актуальной задачей.

1.3 Спектральные характеристики фталоцианинов

1.3.1 Колебательные спектры фталоцианинов

Методы колебательной спектроскопии (ИК и КР) являются очень информативными для исследования структуры, фазового состава и ориентации фталоцианиновых пленок [81,82]. Ранние попытки провести отнесение полос в колебательных спектрах H_2Pc и MPc ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) были основаны на эмпирическом сравнении экспериментальных данных с колебаниями «родственных» молекул, таких как бензол, изоиндол и пиррол, [83,84,93,85–92]. Такой способ не подходит для описания колебательных мод фталоцианинов, поскольку они представляют собой сопряженную π -систему, и формы их колебаний являются довольно сложными, так как вовлекают колебания сразу нескольких

связей или фрагментов молекулы. Поэтому подход, в котором один экспериментальный пик приписывается колебанию определенной связи, нецелесообразен. В сегодняшних реалиях, когда компьютерные мощности позволяют производить расчеты для многоатомных молекул, используя для построения модели молекулы экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа, наиболее оптимальным инструментом описания колебательных мод является теория функционала плотности (DFT). Исследования колебательных спектров на основе теории функционала плотности были проведены для незамещенных МРс [94–98], гексадекафторзамещенных МРсF₁₆ [99,100] и тетрафторзамещенных МРсF_{4-р} [33,36,71]. Путем сопоставления экспериментальных спектров с расчетными были определены области спектра, которые присущи наибольшему вкладу колебаний тех или иных связей. Так, колебания в диапазоне 1450-1640 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям С=С и С=N связей. Группа колебаний от 1150-1400 см⁻¹ соответствует деформациям изоиндольных и пиррольных фрагментов, а интенсивные полосы области 720-730 см⁻¹ относятся к внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н связей в бензольных фрагментах. Также отмечается, что введение F-заместителей приводит к изменению как интенсивности, так и волновых чисел большинства колебаний за счет вклада валентных колебаний С-F и деформационных С-С-F. Так, например, в ИК-спектрах FeРсF_{4-р} возникают интенсивные полосы в диапазоне 820-1270 см⁻¹, которые характеризуются вкладом связи С_δ-F. Чувствительными к введению атома F также оказались соответствующие колебания связей С=С, С=N в спектрах ИК, для них наблюдался сдвиг в сторону больших частот [71].

Кроме того, было показано, что, как и в случае МРс [99,101,102], в колебательных спектрах МРсF₁₆ и МРсF_{4-р} (M= Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb) [71] были выделены полосы, зависящие от типа металла, которые в литературе часто называют маркерами центральных катионов. Эти полосы обычно расположены в диапазоне от 1350 до 1550 см⁻¹. Так, например, в ИК-спектрах МРсF_{4-р} (Рисунок 9а) полоса, наиболее чувствительная к замене металла-комплексообразователя, смещается от 1408 см⁻¹ для СоРсF_{4-р} до 1390 см⁻¹ при переходе к РbРсF_{4-р}, а полоса при 1526 см⁻¹ для СоРсF_{4-р} смещается до 1490 см⁻¹ при переходе к РbРсF_{4-р} (Рисунок 9б). Аналогичные изменения в этой области наблюдаются и в КР-спектрах МРс, МРсF₁₆ и МРсF_{4-р} [71].

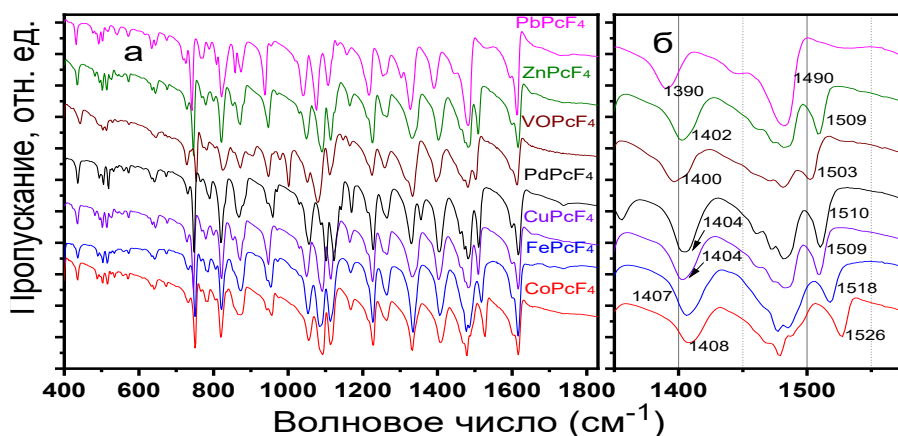


Рисунок 9. ИК-спектры $MPcF_4-p$ ($M = Co, Fe, Cu, Pd, Zn, VO, Pb$) [71]

Колебательные спектры хлорзамещенных фталоцианинов металлов и $MPcF_4-p$ детально изучены не были.

1.3.2 Спектры поглощения фталоцианинов

Спектры поглощения растворов фталоцианина-лиганда в видимой области спектра состоят из четырех полос [103]. Введение центрального металла повышает симметрию молекулы, из-за чего их число снижается. Наиболее интенсивными и хорошо разрешенными полосами в оптических спектрах поглощения фталоцианинов являются Q-полоса, которая лежит в видимой области в диапазоне $\sim 600-750$ нм [104–108], и полоса в области 300-450 нм, которая носит название полоса Core или B-полоса [109,110] (Рисунок 10). Q-полоса возникает из-за $\pi-\pi^*$ переходов макроциклического кольца фталоцианина (переход из основного во второе возбужденное состояние ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$), а за возникновение B-полосы отвечают два разрешенных перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^8E_u$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^9E_u$ [111–114]. Положение этих полос в оптическом спектре сильно зависит от типа и положения заместителей, природы центрального иона, а также образования агрегатов в растворах. Например, Q-полоса более чувствительна к замещению центрального иона, чем полоса Core [115]. Высокая интенсивность Q-полосы и, соответственно, высокие значения коэффициентов поглощения являются источником глубокого цвета красителей на основе фталоцианинов, из-за чего пленки толщиной в несколько молекулярных слоев видны человеческому глазу.

Кроме того, в спектрах поглощения некоторых $MPcs$ имеются ещё три полосы поглощения в УФ-области, которые обозначаются символами N (~ 275 нм), L (~ 245 нм) и C (~ 210 нм). Наиболее чувствительной к замене центрального металла-комплексобразователя является N-полоса, соответствующая переходам ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$ и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^4E_u$ [116].

Растворение фталоцианинов зачастую приводит к появлению сольватохромных эффектов, которые в спектрах проявляются как изменение положения, интенсивности или полуширины полос поглощения [117–123]. Из-за переноса заряда может возникать сдвиг в синюю или красную область и даже новые полосы [122,124,125]. Кроме вышеупомянутых эффектов, фталоцианины в растворах способны к образованию димеров [126], агрегатов J- или H-типа [127–130].

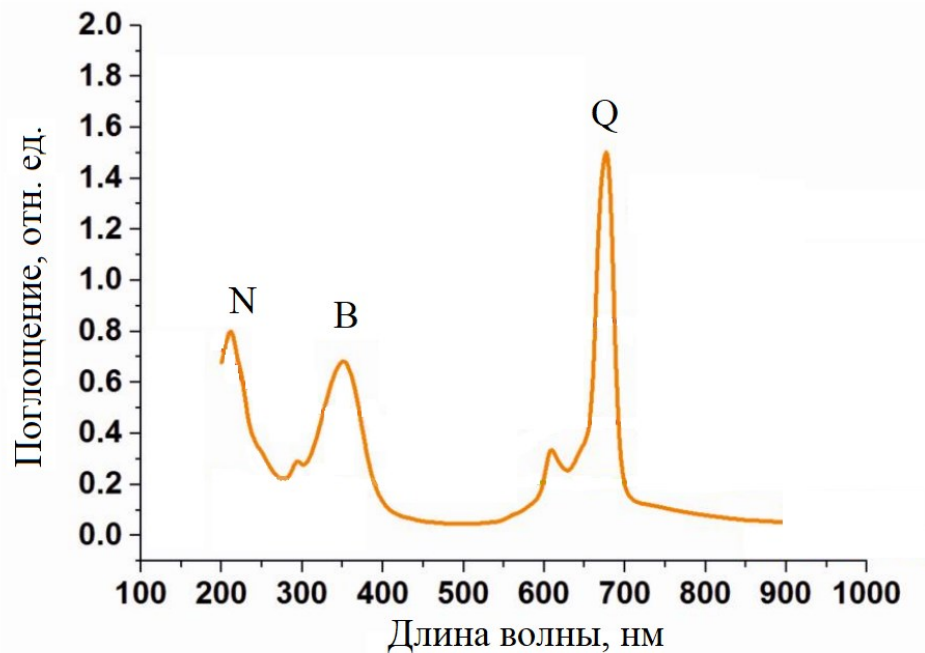


Рисунок 10. Пример спектра поглощения фталоцианина

Переход от растворов к твердому состоянию, например, к тонким пленкам, также влияет на спектры поглощения. В частности, в спектрах пленок МРс ($M=Zn, Co, Cu$) интенсивная узкая Q-полоса превращается в широкий расщепленный пик с двумя выраженными максимумами [131]. В соответствии с теорией Давыдова, такое расщепление Q-полосы связано с взаимодействием между молекулами, которые находятся в трансляционно-неэквивалентных позициях элементарной ячейки [115,132].

Для объяснения смещения полос в спектрах поглощения фталоцианинов также применяется теория Каши и Куна, согласно которой смещение максимумов поглощения и изменение ширины Q-полосы рассматривается в зависимости от взаимного расположения ассоциатов МРс (Рисунок 11а-в) и может приводить к сдвигу в область больших энергий (Рисунок 11а), сдвигу в длинноволновую область (Рисунок 11б) или расщеплению полосы на несколько компонент (Рисунок 11в), что подробно описано в диссертационной работе Клямер Д.Д. [133].

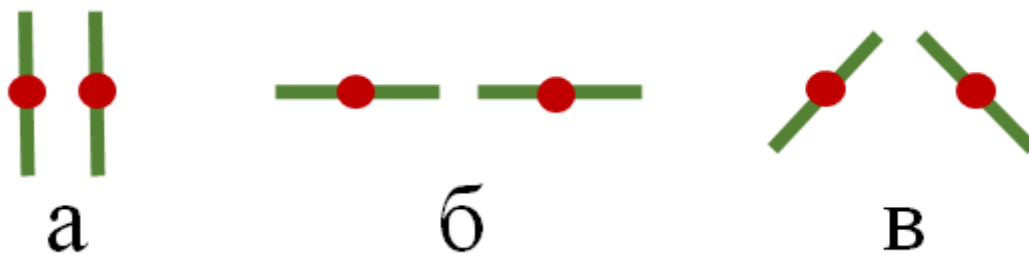


Рисунок 11. Со-фазное (а), контр-фазное (б) и трансляционно-неэквивалентное (в) расположение возбужденных диполей

Изменения в спектрах поглощения пленок могут наблюдаться в процессе фазового перехода между двумя полиморфами [83], однако, такой метод не всегда пригоден для идентификации фазового состояния, потому как две кристаллографически разные фазы часто могут иметь очень похожий спектр поглощения [134].

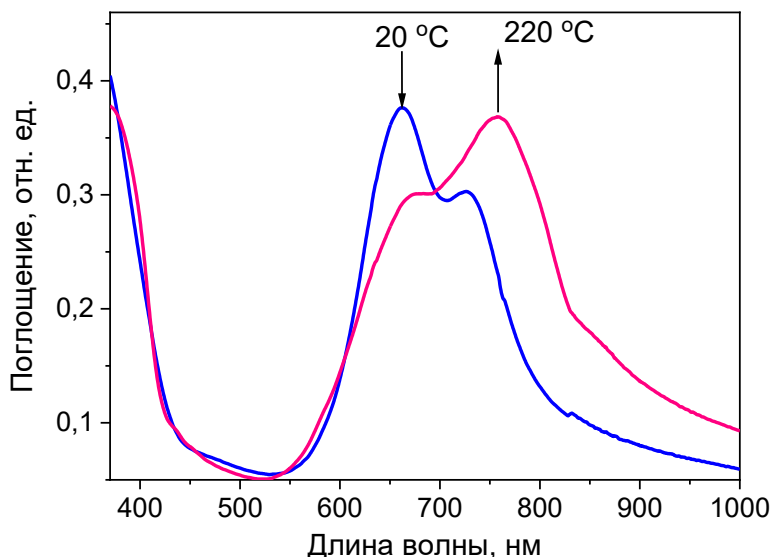


Рисунок 12. Спектры поглощения пленок VOPcF₁₆, осажденных при температуре подложки 20 °C (синяя линия) и отожженных при 220 °C (красная линия) [100]

Яркими примерами, в случае которых наблюдаются изменения спектра поглощения при переходе из одной полиморфной модификации к другой, являются пленки назамещенных фталоцианинов металлов МРс (М=Cu, Co, Zn, Pb и др.), а в случае фторзамещенных фталоцианинов металлов – VOPcF₁₆. Так, в спектрах пленок VOPcF₁₆ при переходе из неизвестной фазы (предположительно α-фазы) в γ-VOPcF₁₆ заметно изменяется интенсивность Q-полосы, а плечо при 710 нм смещается до 758 нм, и его интенсивность увеличивается (Рисунок 12) [100].

1.4 Тонкие пленки фталоцианинов металлов

Пленки органических полупроводников все больше привлекают внимание исследователей для создания различных устройств в электронике, например, фотоэлементов, устройств памяти, транзисторных структур, оптических ограничителей, сенсорных устройств и т.д. Ввиду уникальной способности к самоорганизации, стабильности и ряда других физико-химических особенностей, фталоцианины выступают перспективными материалами в области молекулярной электроники. Высокий интерес к исследованию фталоцианиновых пленок обуславливает необходимость выбора режимов осаждения пленок и детального исследования их структурных особенностей с целью прецизионного контроля параметров и свойств конечного устройства.

1.4.1 Методы осаждения и исследования тонких пленок фталоцианинов металлов

Методы получения пленок фталоцианинов на подложку можно разделить на два больших класса: из раствора и из газовой фазы. Для повышения растворимости фталоцианинов в органических растворителях в ароматическое макрокольцо вводят дополнительные функциональные заместители, например, арильные заместители и алкокси-группы [135,136]. Пленки таких фталоцианинов могут быть получены методами Лэнгмюра-Блоджетт, центрифугирования и капельным методом [24,137–139].

Высокая термическая стабильность незамещенных, фтор- и хлорзамещенных фталоцианинов металлов, а также их способность переходить в газовую фазу без разложения в вакууме открывает возможность для осаждения пленок на различные подложки газозависимыми методами. Так, для осаждения фталоцианинов металлов широко используется метод физического осаждения из газовой фазы (PVD) (Рисунок 13) [27,140,141]. Обычно процесс проводится в диапазоне давлений 10^{-4} - 10^{-6} Торр, для перевода вещества в газовую фазу источник нагревается до 300-500 °С. Толщину пленки можно контролировать методами микроскопии или эллипсометрии непосредственно после осаждения на подложку, либо использовать кварцевые микровесы во время процесса осаждения.

Кроме упомянутого выше процесса PVD, набирает популярность метод молекулярно-лучевой эпитаксии или метод молекулярного пучка. Как и в случае PVD, метод основан на термическом испарении осаждаемого вещества на подложку. Процесс осаждения проходит в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Торр) и позволяет получать сверхтонкие слои с ровной поверхностной границей. Использование этой технологии зачастую необоснованно ввиду дороговизны оборудования, высоких требований к чистоте испаряемых веществ и относительно низкой скорости осаждения.

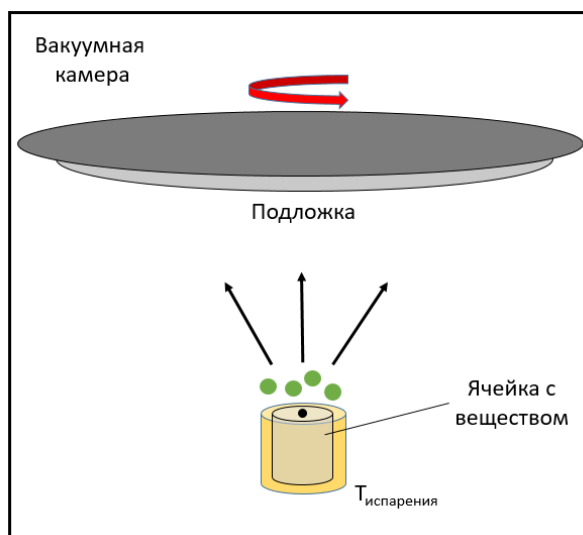


Рисунок 13. Схема осаждения пленок методом физического осаждения из газовой фазы

Для исследования морфологии поверхности осажденных из газовой фазы пленок используются методы атомно-силовой, сканирующей (растровой) или туннельной микроскопии. Для определения молекулярной упаковки, параметров кристаллической решетки широко применяются методы электронной и рентгеновской дифракции.

1.4.2 Структурные особенности пленок фталоцианинов металлов

Анализ литературных данных показал, что такие характеристики пленок фталоцианинов, как фазовый состав, морфология, преимущественная ориентация кристаллитов относительно поверхности подложки, зависят от условий их осаждения. В качестве основных параметров процесса осаждения можно выделить скорость и время осаждения, остаточное давление в камере, температуру и материал подложки. Кроме того, на структурные особенности пленок оказывает большое влияние их последующий отжиг.

1.4.2.1 Пленки незамещенных фталоцианинов металлов

На данный момент в литературе имеется огромное количество работ по исследованию структурной организации пленок незамещенных H_2Pc и MPc . Как и монокристаллические образцы, пленки H_2Pc и MPc склонны к полиморфизму, который проявляется при варьировании условий и скорости осаждения, толщины исследуемой пленки.

Для фталоцианинов H_2Pc и MPc ($M=Cu, Zn, Co, Ni$), имеющих плоское строение, наиболее характерно образование пленок α - и β -модификаций. Анализ литературы показывает, что пленки α -модификации образуются при более низких температурах подложки (как правило, до 150-180 °C), а β -фаза формируется при более высоких

температурах. В литературе α -форму иногда называют метастабильной, потому как возможен её переход в β -модификацию путем нагревания или обработкой парами растворителя [142–144].

Температура образования β -фазы в работах различных авторов сильно различается, что, по-видимому, связано с различными условиями проведения процессов осаждения, например, скоростью роста, давлением, толщиной получаемых пленок и т.д. Так, авторы работы [145] показали, что осаждение незамещенного фталоцианина никеля при температуре 160 °С приводит к образованию фазы α -NiPc. По всей видимости, β -фаза формируется при более высоких температурах. В работе Бергера [146] указывалось, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ CuPc начинался лишь при температуре выше 250 °С, а полного и быстрого превращения удалось достичь лишь при температуре 350 °С, но при этом процесс фазового перехода конкурировал с испарением фталоцианина с поверхности подложки.

Для фталоцианина кобальта известны три кристаллические фазы α , β [142] и ϵ [147]. Его осаждение на подложку комнатной температуры методом PVD приводило к формированию α -фазы с преимущественной ориентацией вдоль кристаллографической плоскости (001) [28], интенсивный пик расположен при $2\theta = 6.9^\circ$. При дальнейшем увеличении температуры подложки до 220 и 290 °С пик сдвигался до $2\theta = 7.0^\circ$, что соответствовало плоскости (100) фазы β -CoPc и также подтверждалось исследованием КР-спектров пленок в фононной области [81].

Пленки фталоцианина цинка демонстрируют аналогичное поведение. Так, для слоев толщиной около 300 нм на стеклянной подложке наблюдался переход из α - в β -фазу в диапазоне температур 150–200 °С. Межплоскостное расстояние d увеличивалось с повышением температуры подложки от 12.22 до 13.31 Å, кроме того, появлялся пик при $2\theta = 25.7^\circ$, соответствующий $d = 3.43$ Å, указывающий на изменение угла оси b , вдоль которой укладываются молекулы ZnPc [148]. В другой работе [149] авторам не удалось перевести α -ZnPc в стабильную фазу при нагревании 200 °С в течение 3 часов, вероятно, из-за очень малой толщины пленок [150,151].

Эффект влияния температуры подложки был исследован также для незамещенных фталоцианинов металлов VOPc и TiOPc [152], PbPc [153], имеющих неплоское строение. Например, в зависимости от температуры подложки, можно получить моноклинную или триклинную модификацию PbPc, однако, в работах разных авторов возникает несогласованность в выборе режимов осаждения. Так, в работах [154,155] удалось получить триклинную фазу при меньших температурах, а моноклинную при больших, тогда как в работе [156] наблюдалась противоположная картина.

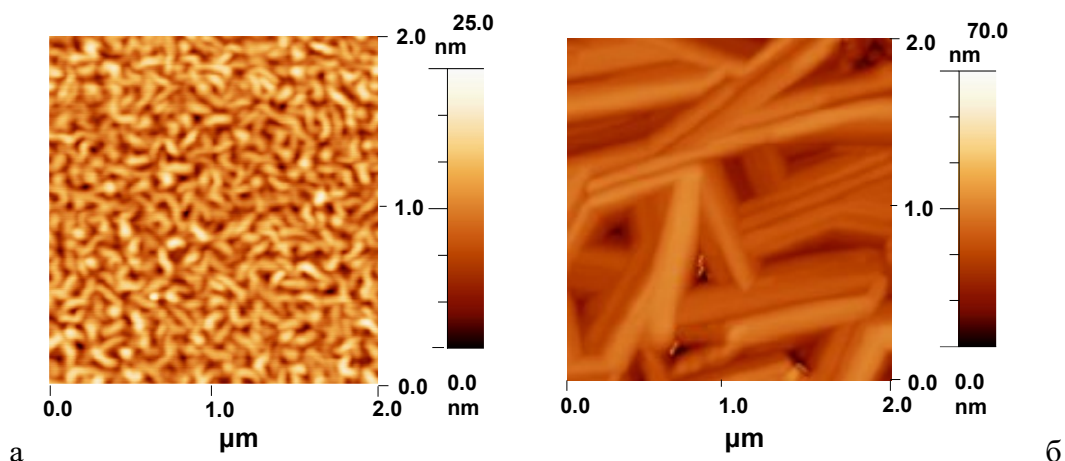


Рисунок 14. Микрофотографии, полученные методом АСМ (2 мкм x 2 мкм), тонких пленок CoPc на сапфире, осажденных при температуре подложки 100 (а) и 220 °С (б) [81].

Кроме фазового состава, температура осаждения и толщина оказывают заметное влияние на морфологию пленок. В ряде работ [157–159] показано, что размер зёрен на поверхности увеличивается с толщиной пленки, а рост температуры подложки приводит к увеличению кристалличности пленок. Например, в работе [81] было продемонстрировано, что пленки CoPc, осажденные на подложку, нагретую до 100 °С, состояли из плотно упакованных удлиненных зёрен (Рисунок 14а), а их среднеквадратичная шероховатость составляла 3.9 нм. Повышение температуры подложки до 220 °С приводило к существенному росту размера кристаллитов в пленках (Рисунок 14б), некоторые из них достигали в длину 2 мкм. При этом среднеквадратичная шероховатость пленки увеличивалась до 7.1 нм.

1.4.2.2 Пленки галогензамещенных фталоцианинов металлов

Несмотря на то, что галогензамещенные фталоцианины были синтезированы довольно давно, до недавнего времени структурная организация их пленок была исследована весьма скудно. Новым толчком к исследованию структурных особенностей пленок фторзамещенных фталоцианинов послужило обнаружение того, что MPcF_{16} обладают проводимостью n-типа [160]. С этого момента пленки MPcF_{16} стали широко исследоваться и применяться в качестве полупроводниковых слоев в органических полевых транзисторах [161].

Как и в случае незамещенных фталоцианинов, температура подложки или термическая обработка пленок MPcF_{16} ($M = \text{Co}, \text{Cu}$) приводит к изменению морфологии поверхности [162,163], однако, как было показано в работе [164], фазовый состав пленок CuPcF_{16} остается неизменным при любой исследованной температуре подложки. На примере CoPcF_{16} показано влияние температуры подложки на фазовый состав и

морфологию пленок. Из дифрактограмм пленок, прогретых при различных температурах, видно увеличение интенсивности пика при $2\theta = 6.06^\circ$, который соответствует межплоскостному расстоянию 14.55 \AA . Уменьшение полуширины с 0.63° до 0.36° и увеличение интенсивности дифракционного пика (Рисунок 15а) при нагреве пленки указывает на рост кристаллических доменов и улучшение молекулярного упорядочения в тонких пленках. Пленки, нагретые при разных температурах, демонстрируют совершенно разную морфологию поверхности и значения среднеквадратичной шероховатости.

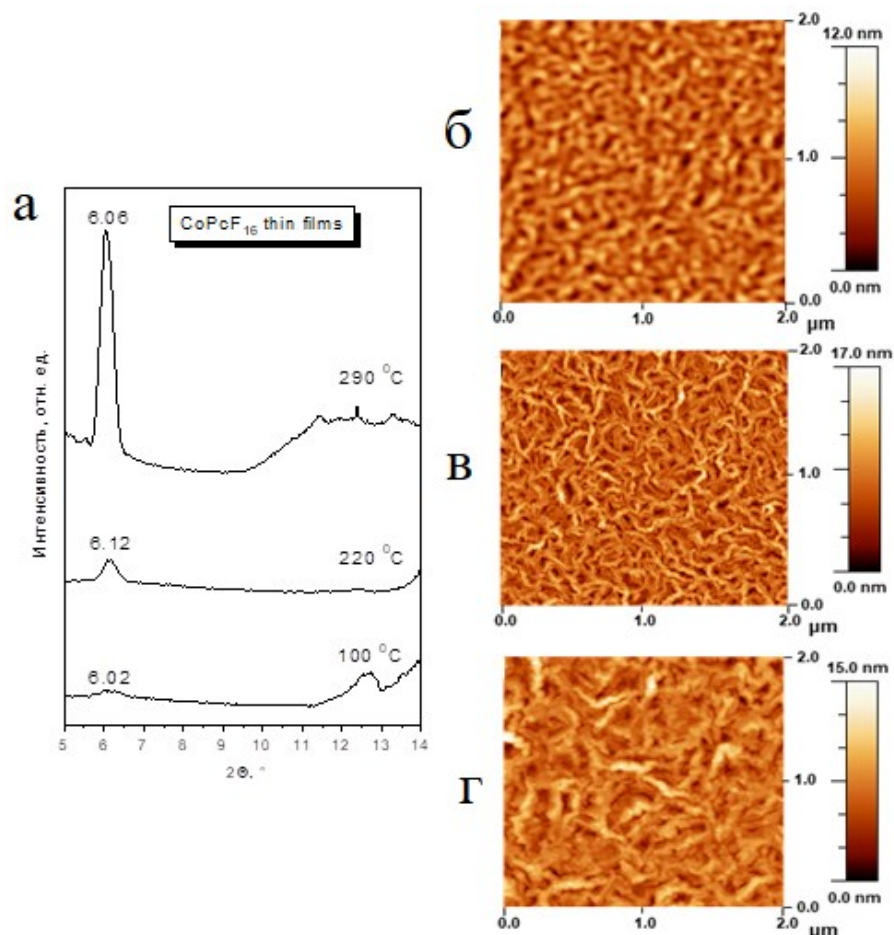


Рисунок 15. Рентгенограммы пленок CoPcF_{16} , нагретых при 100, 220 и 290 °C (а), и микрофотографии АСМ этих пленок (б, в, г) [81]

Так, на поверхности образца, нагретого при 100 °C, формируются вытянутые зерна, беспорядочно ориентированные в плоскости поверхности, при этом среднеквадратичная шероховатость составляет 0.8 нм (Рисунок 15б). При повышении температуры до 220 °C зерна становятся более выраженными и ориентированными, а среднеквадратичная шероховатость поверхности увеличивается до 2.1 нм (Рисунок 15в). Дальнейшее повышение температуры до 290 °C вызывает малозаметные изменения в морфологии тонкой пленки и не приводит к существенному изменению шероховатости [81].

Толщина пленок также оказывает существенное влияние на морфологию и структуру пленок MPcF_{16} . Зависимость морфологии пленок CuPcF_{16} на SiO_2 от толщины была подробно изучена в работе [165]. Было показано, что при толщине до 40 нм растут однородные пленки, образованные кристаллитами в форме гусениц, при этом молекулы ориентированы преимущественно перпендикулярно подложке. При увеличении толщины пленки выше 40 нм наблюдается рост изогнутых нанолент, что приводит к нарушению перпендикулярной ориентации молекул и изменению морфологии поверхности пленок.

В ряде работ проведено исследование влияния материала подложки на структуру и морфологию пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов. В некоторых из них был обнаружен эпитаксиальный рост пленок. Например, эпитаксиальный рост пленок CuPcF_{16} толщиной 12 нм наблюдался на подложке из Al_2O_3 [166]. Кроме того, на примере ZnPcF_{16} [167] и VOPcF_{16} [168] показана возможность роста эпитаксиальных пленок на NaCl , KCl и KBr методом вакуумного осаждения из молекулярных пучков.

Возможность получать пленки с различной морфологией на подложках из различных материалов использовалась исследователями для улучшения характеристик транзисторных структур. Так, авторы работы [169] показали, что для пленок CuPcF_{16} , осажденных при температуре подложки (n-легированный Si) $125\text{ }^\circ\text{C}$ с длиной канала 12 мкм измеренная величина подвижности электронов составила $0.03\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Эти значения удалось увеличить до $0.08\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [170] или до $0.076\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [171] путем введения CuPc в качестве буферного слоя между CuPcF_{16} и золотыми электродами стока-истока или изменения условий процесса осаждения.

Для улучшения подвижности носителей заряда, как было продемонстрировано в работах ряда авторов, используются промежуточные слои между фталоцианиновой пленкой и диэлектриком. Например, гексаметилдисилазан был использован в качестве подслоя между CuPcF_{16} и диэлектриком SiO_2 .

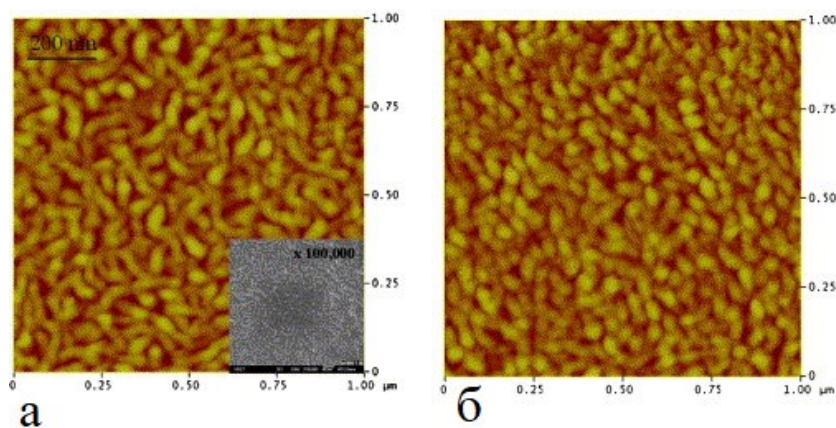


Рисунок 16. Микрофотографии АСМ пленок CuPcF_{16} , осажденных на чистый SiO_2 (а) и SiO_2 , покрытый гексаметилдисилазаном (б) [172]

На Рисунке 16 показаны изображения АСМ пленок CuPcF_{16} толщиной 60 нм на SiO_2 и гексаметилдисилазан/ SiO_2 . В первом случае поверхность образована «червеобразными» плоско лежащими кристаллитами размером от нескольких десятков до нескольких сотен нм (Рисунок 16а). Во втором случае, при использовании гексаметилдисилазана (Рисунок 16б), поверхность образована высокоупорядоченными кристаллитами, размер и форма которых значительно отличается. Изменение морфологии и использование подслоя гексаметилдисилазана привело к увеличению подвижности электронов с $1.0 \cdot 10^{-3}$ до $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

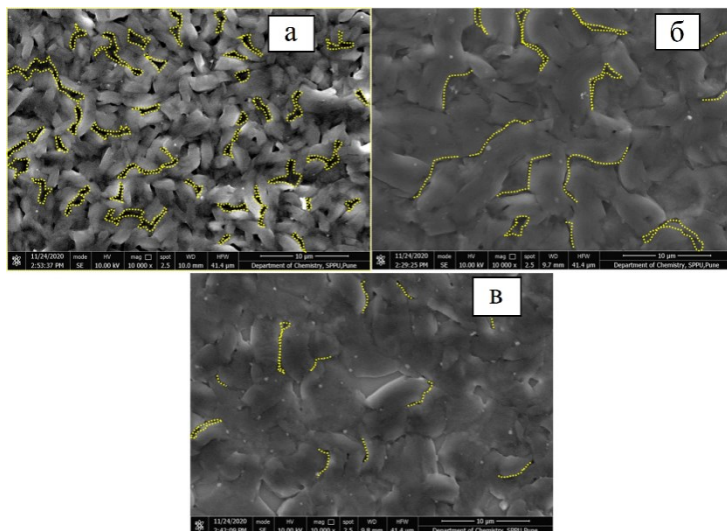


Рисунок 17. СЭМ-изображения пленки CuPc на (а) октадецилтрихлорсилане, (б) пентафтортиофеноле и (в) гексаметилдисилазане [173]

В качестве промежуточного слоя используются и другие соединения, например, октадецилтрихлорсилан или пентафтортиофенол. На примере незамещенного фталоцианина меди CuPc показано существенное различие в морфологии поверхности пленки при использовании различных подслоев (Рисунок 17), также существенно различаются значения подвижности носителей заряда: 0.056 (а), 1.369 (б), 1.537 (в) $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [173].

Большой вклад в исследование структурных особенностей пленок фторзамещенных фталоцианинов внесла и наша научная группа. Так, были изучены тонкие пленки тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов MPcF_4 -р, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{VO}$. Было показано, что все пленки обладают преимущественно практически перпендикулярной ориентацией π -системы молекул относительно поверхности подложки. Так, на дифрактограммах пленок ZnPcF_4 -р наблюдался один интенсивный дифракционный пик, расположенный при $2\theta = 6.68^\circ$, типичный для фталоцианиновых пленок, однако, в сравнении с пленками ZnPc , этот пик был заметно шире. Исследование

дифрактограмм, снятых в геометрии 2D GIXD (2D Grazing Incidence X-Ray Diffraction, или геометрия съемки «скользящего пучка» с использованием двумерного детектора), указало на предпочтительную ориентацию вдоль плоскости (001). Угол между плоскостью подложки и молекулами ZnPcF_4 -р составил 80° [34]. Рост вдоль плоскости (001) также наблюдался и для пленок PdPcF_4 -р (Рисунок 18а) и PdPcF_{16} (Рисунок 18б), угол между молекулами этих фталоцианинов и подложкой составил 89° и 76° соответственно [70,174].

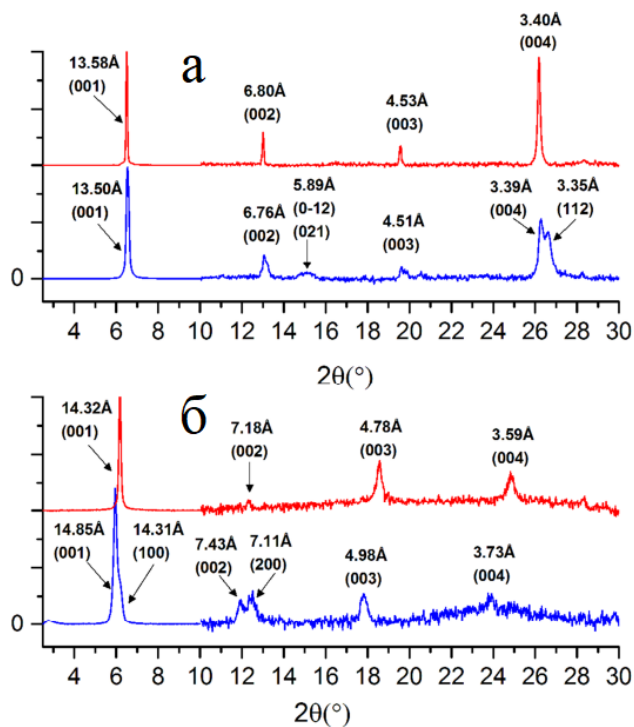


Рисунок 18. Дифрактограммы пленок PdPcF_4 (а) и PdPcF_{16} (б) [35]

В другой работе детально исследовалось влияние фторирования на структуру и морфологию пленок фталоцианинов кобальта, цинка и меди методами АСМ и РФА [175]. Пленки CuPcF_4 -р, CoPcF_4 -р и ZnPcF_4 -р оказались однофазными и изоструктурными PdPcF_4 -р [70] (пространственная группа P-1).

Пленки CuPcF_{16} растут, предположительно, как α -фаза, ввиду низкой температуры подложки, однако, однозначно определить принадлежность к α -фазе весьма трудно из-за близких значений межплоскостных расстояний для первого пика α - и β -фазы [74,75]. Для ZnPcF_{16} и CoPcF_{16} нет данных о кристаллической структуре α -полиморфов, однако, изоструктурность одних и тех же полиморфных модификаций с разными металлами позволяет предположить, что они имеют ту же структуру, что и α - CuPcF_{16} .

На дифрактограммах пленок неплоских фталоцианинов свинца PbPcF_4 -р и PbPcF_{16} также наблюдается один интенсивный пик и несколько малоинтенсивных, которые для первого соответствуют отражениям от плоскости (110) тетрагональной фазы, а для второго – (010) триклинной фазы (Рисунок 19а). Пленки PbPcF_4 -р образованы мелкими

стержнеобразными кристаллами, ориентированными перпендикулярно подложке (Рисунок 19б), а кристаллиты PbPcF_{16} более мелкие и имеют форму округлых зерен (Рисунок 19в). Анализ пленок в геометрии 2D GIXD показал, что PbPcF_4 -р является однофазной и имеет низкую преимущественную ориентацию вдоль плоскости (110); пленка PbPcF_{16} , напротив, имеет высокую степень преимущественной ориентации, но низкую кристалличность. Угол наклона молекул относительно поверхности подложки составил 90° в случае PbPcF_4 -р и 71° в случае пленок PbPcF_{16} [36].

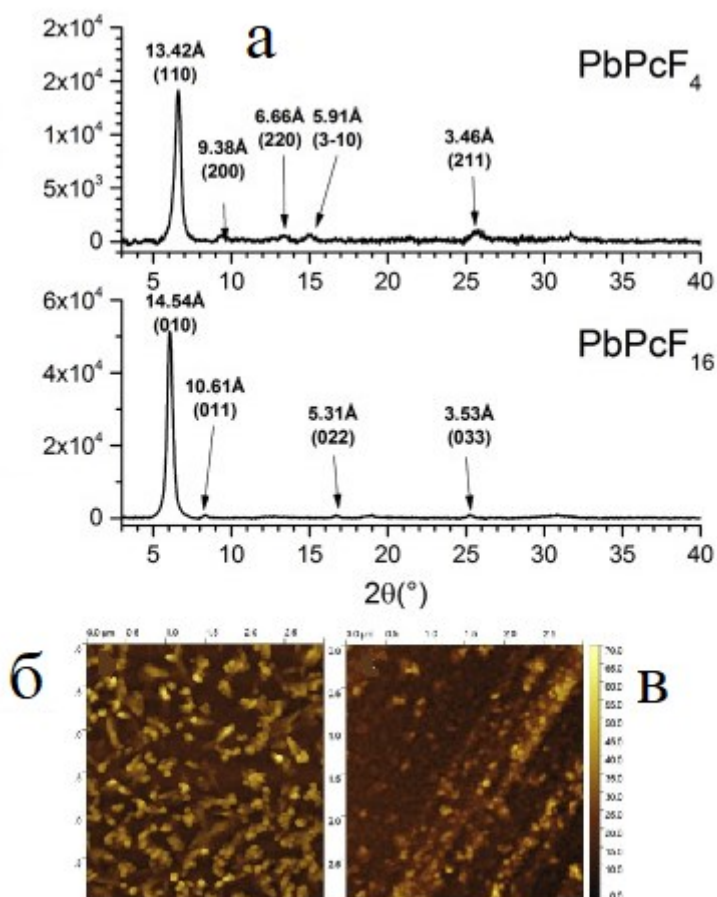


Рисунок 19. Дифрактограммы пленок PbPcF_4 -р и PbPcF_{16} (а) и микрофотографии АСМ пленок PbPcF_4 -р (б) и PbPcF_{16} (в) [36]

Пленки VOPcF_4 -р также являются ориентированными [176], но их дифрактограмма не совпадает со структурой известного ранее полиморфа [52] и имеет отличный от порошка фазовый состав. Длительное нагревание пленок VOPcF_4 -р при температуре 250°C приводит к превращению из неизвестной фазы в ранее известную триклинную. Аналогичный фазовый переход наблюдался и для пленок VOPcF_{16} при их исследовании методами РФА и колебательной спектроскопии при нагревании [100].

Важно отметить, что данные по исследованию структурных особенностей пленок MPcF_4 -р и MPcF_8 в литературе практически отсутствуют.

Данные по исследованию структурных особенностей пленок хлорзамещенных фталоцианинов металлов также крайне ограничены и представлены лишь единичными работами. Так, например, Пахомов с соавторами показали возможность осаждения пленок CuPcCl_4 -р методом PVD, однако, полученные пленки детально охарактеризованы не были [177]. В нескольких работах был изучен эпитаксиальный рост монослоев или сверхтонких пленок на графите, графене и KBr (001) и выполнено их исследование методами электронной микроскопии высокого разрешения [178–181] и фотоэлектронной спектроскопии [182]. Харута и соавторы [183] изучали границы зерен в тонких пленках CuPcCl_{16} с помощью сканирующего просвечивающего электронного микроскопа с коррекцией aberrаций в сочетании со спектроскопией характеристических потерь энергии электронами. Фрайер определил параметры элементарной ячейки CuPcCl_x ($x=4, 8, 16$) методом электронной дифракции [184]. В работе Коши [185] изучено влияние температуры отжига на оптическую ширину запрещенной зоны пленок FePcCl_{16} и рассмотрены их возможные применения в качестве активных слоев устройств молекулярной электроники. Линк, Бао и Эрк [186] определили, что подвижность носителей заряда в пленке CuPcCl_{16} , осажденной при повышенной температуре подложки, в стабильных на воздухе n-канальных транзисторах составляет $\sim 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, однако, структура этих пленок не была описана.

Таким образом, анализ литературы показал, что структурные особенности пленок галогензамещенных фталоцианинов металлов изучены в существенно меньшей степени, чем пленки их незамещенных аналогов. При этом если по исследованию пленок MPcF_{16} и MPcF_4 -р имеются несколько десятков работ, то данные по исследованию пленок MPcF_4 -nr и MPcF_8 в литературе практически отсутствуют. Публикаций, которые направлены на изучение структурных особенностей пленок хлорзамещенных фталоцианинов металлов также крайне ограниченное число, они представлены лишь единичными работами. В связи с этим изучение пленок более широкого ряда галогензамещенных фталоцианинов металлов является актуальной задачей, так как именно структура и упорядочение пленок в существенной степени определяют электрофизические характеристики и сенсорные свойства активных слоев различных электронных устройств на их основе.

1.5 Сенсорные свойства фталоцианинов

1.5.1 Сенсорные характеристики фталоцианинов

Благодаря своим окислительно-восстановительным, оптическим и электрофизическим свойствам пленки фталоцианинов металлов имеют широкое применение в сенсорных устройствах различного типа. Они широко исследуются как активные слои химических сенсоров с электрохимическим [23,187], оптическим [188] и

электрическим [189] откликом для определения как различных газов и паров органических веществ в атмосфере окружающего воздуха, так и для определения различных аналитов в водных растворах.

Важным качеством металлофталоцианинов, делающим их полезными для модификации электродов электрохимических сенсоров, является их электрокаталитическая активность и способность выступать в качестве медиаторов электронов [23–26]. Продемонстрировано, что электроды, модифицированные фталоцианинами или композиционными материалами на их основе используются в амперометрических, потенциометрических и биосенсорах, а также в некоторых вольтамперометрических датчиках для обнаружения таких аналитов, как дофамин, глюкоза, цистеин [190,191] и т.д.

Полупроводниковые свойства фталоцианинов металлов и способность их пленок изменять проводимость в атмосфере различных газов послужили их широкому использованию в качестве слоев адсорбционно-резистивных газовых сенсоров [192,193] и сенсоров на основе транзисторных структур [194]. Для изготовления стандартного хемирезистора пленки осаждаются на подложку со встречно-штыревыми электродами, материал которых может различаться (Au, Pt, Ni и т.д.). В случае органических полевых транзисторов, дизайн датчика может значительно варьироваться в зависимости от задач исследователя и используемого оборудования [195]. Один из типов органических полевых транзисторов на основе МРс для примера изображен на Рисунке 20.

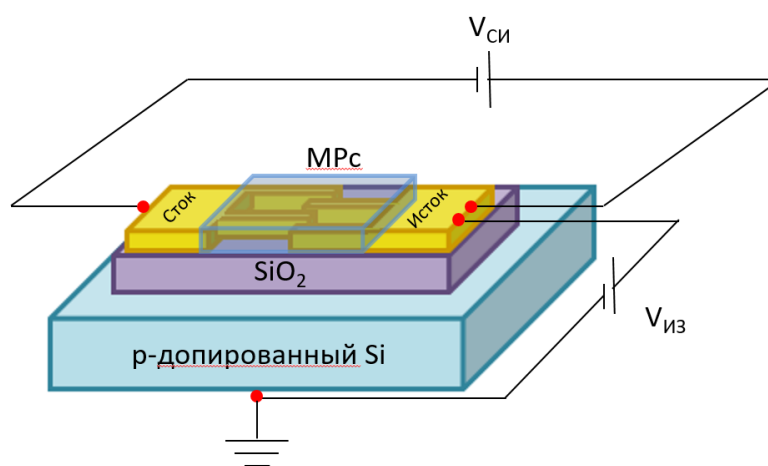


Рисунок 20. Пример органического полевого транзистора с нанесенным слоем фталоцианина в качестве полупроводника

Результаты измерения адсорбционно-резистивного отклика пленок обычно представляются в координатах $R(t)$, где R – сопротивление пленки, t – время. Изменение проводимости слоя прямо связано с концентрацией аналита в системе (Рисунок 21).

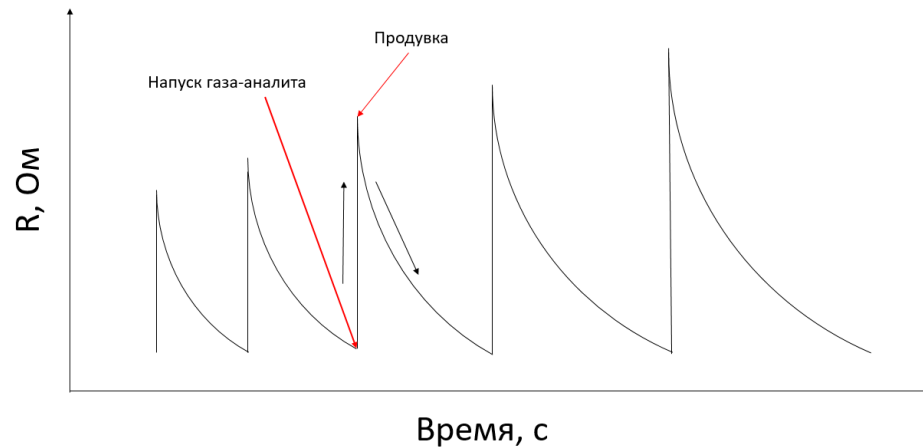


Рисунок 21. Схематичный график изменения сопротивления в процессе напуска аналита и последующей продувки

К адсорбционно-резистивным сенсорам предъявляют ряд требований, которые позволяют оценить их эффективность и потенциал для дальнейшего внедрения в производство. Один из важных параметров – селективность в присутствии мешающих газов. Датчик должен быть чувствителен к определяемому веществу и иметь сенсорный отклик намного более высокий, чем отклик на другие компоненты, которые могут присутствовать в исследуемой смеси газов. Кроме высокой чувствительности, датчик должен обладать хорошей воспроизводимостью и достаточно высоким временем жизни. Такие результаты достигаются использованием материалов, обладающих высокой стабильностью при воздействии внешних факторов. Еще одной важной характеристикой сенсора, определяющей преимущество перед другими датчиками, является возможность его использования при комнатной температуре, что потенциально снижает стоимость производства конечного устройства. Для быстрого и точного анализа датчик должен иметь низкие времена отклика и релаксации.

В литературе имеется целый ряд работ по использованию фталоцианинов металлов и их гибридных материалов в качестве газовых сенсоров для определения широкого спектра аналитов, в том числе аммиака и аминов [33,196,197], NO_x [198] и H_2 [199].

В некоторых статьях пленки MPCF_{16} и MPCF_4 -р исследуются в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак [33,175], хлор [200,201], оксид азота [202,203] и водород [176,199]). Как правило, сенсорные устройства представляют из себя либо хеморезистор [70,174,175], либо органический полевой транзистор [204]. Показано, что структура и морфология пленок оказывает влияние на их электрофизические и сенсорные свойства, поэтому при исследовании подобных полупроводниковых

материалов важным аспектом является оптимизация способа и условий нанесения материала на подложку с целью получения упорядоченных структур с высоким значением проводимости [172,205,206].

Тонкие пленки MPCF_x ($x = 4, 8, 16$), осажденные методом PVD или молекулярно-лучевым осаждением, обычно поликристаллически и имеют преимущественную ориентацию кристаллитов относительно поверхности подложки. Степень ориентированности кристаллитов и их размер зависят от природы подложки и условий осаждения [100,207,208], например, от скорости роста пленки и температуры подложки [209]. Эти эффекты, в свою очередь, оказывают большое влияние на проводимость, подвижность носителей заряда и сенсорные характеристики пленки [210–212]. Так, величины подвижности носителей заряда для CuPCF_{16} меняются в широком интервале от 10^{-3} [172] до $0.27 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [161], в зависимости от структуры получаемых пленок.

Показано, что введение атомов фтора приводит к увеличению чувствительности их пленок к газам-восстановителям [175,207] [213]. В работе [213] впервые было установлено, что пленки гексадекафторзамещенного фталоцианина цинка ZnPCF_{16} , полученные методом PVD, проявляют более высокую чувствительность к аммиаку и водороду, чем их незамещенные аналоги. Их электропроводность была измерена при воздействии восстановительных газов NH_3 и H_2 в токе азота. Позднее появились данные о сравнении чувствительности пленок ZnPC и ZnPCF_{16} к аммиаку, триметиламину и метиламину, и обнаружилось, что фторирование приводит к значительному улучшению чувствительности сенсора, при этом датчик обладал хорошей селективностью, стабильностью и полностью обратимым откликом после продувки азотом при комнатной температуре [197].

Систематические исследования адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок $\text{MPCF}_x\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Cu, Co, Zn Pb, VO, Pb}$; $x=4, 16$) на аммиак были проведены нашей исследовательской группой. Для выявления влияния фтор-заместителей и центрального катиона на характеристики сенсора на аммиак сенсорный отклик $\text{MPCF}_x\text{-p}$ сравнивали с откликом пленок незамещенных фталоцианинов MPC [33,36,174–176]. Важно отметить, что введение аммиака в газовую ячейку приводит к увеличению электрического сопротивления пленок $\text{MPCF}_4\text{-p}$, что характерно для полупроводников р-типа, аналогичный эффект наблюдался для пленок незамещенных фталоцианинов [32]. В отличие от тетрафторзамещенных фталоцианинов, пленки гексадекафторзамещенных соединений демонстрировали снижение электрического сопротивления при взаимодействии с молекулами газа-донора электронов NH_3 , поскольку MPCF_{16} обладают свойствами полупроводников n-типа из-за влияния большого количества электронно-

акцепторных F-заместителей [214]. Также было показано, что величина отклика на аммиак уменьшалась в ряду $\text{MPCF}_4\text{-p} > \text{MPCF}_{16} > \text{MPC}$, при этом отклик пленок $\text{MPCF}_4\text{-p}$ оказался в 3-10 раз выше, чем у MPCF_{16} , и в 30-70 раз выше, чем у MPC . Все исследованные в работе сенсорные слои обладали обратимым откликом при комнатной температуре с характерным временем отклика 10-25 с и временем релаксации не более 2 минут [175].

Кроме сенсоров на аммиак, пленки MPCF_x могут использоваться в качестве активных слоев для обнаружения водорода. Так, в работе [174] приведено сравнение адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на водород (1000-5000 ppm) для фталоцианинов палладия PdPC и PdPCF_{16} , при этом чувствительность к водороду для пленок PdPC оказалась немного выше по сравнению с их фторированными аналогами. Пленки VOPCF_4 также оказались чувствительными к водороду, однако отклик, как и для пленок фталоцианинов палладия, оказался несколько ниже, чем для незамещенного фталоцианина ванадила [176].

Другим типом сенсорных устройств являются органические полевые транзисторы (OFET) и органические тонкопленочные транзисторы (OTFT) с p-n гетеропереходом. В обоих типах фторированные фталоцианины исследовались в качестве активных слоев для обнаружения различных газов и паров органических соединений. Так, в работе [204] изучали OFET-устройства с CuPCF_{16} в качестве полупроводника n-типа и SiO_2 в качестве диэлектрика. Транзисторные структуры применяли для исследования паров диметилметилфосфоната (DMMP) и метанола в сравнении с аналогичными структурами, но на основе CuPC , который ведет себя как полупроводник p-типа. В результате транзистор на основе пленки CuPCF_{16} показал больший отклик в отношении DMMP, а транзистор на основе CuPC – к метанолу. Стоит отметить, что оба сенсора имели хоть и меньшую, но всё же того же порядка величину отклика на нитробензол и воду, т.е. обладали довольно низкой селективностью.

В ряде работ были изучены сенсорные устройства с p-n гетеропереходом. Так, авторы работ [203,215] сообщили о результатах исследования сенсора на основе пленок $\text{MPCF}_{16}/\text{MPC}$. Например, датчик с ультратонким слоем TiOPc в качестве нижнего слоя и CuPCF_{16} в качестве верхнего слоя демонстрировал высокий отклик на содержание NO_2 ниже 5 ppm с пределом обнаружения, достигающим 250 ppb при комнатной температуре [215].

Несколько иной метод использования фталоцианинов в датчиках с p-n гетеропереходом был предложен в серии работ [22,216,217]. Авторы продемонстрировали возможность применения кондуктометрических устройств на основе двухслойных

структур, состоящих из «плохо проводящего» и «хорошо проводящего» органического полупроводника. Такие устройства выиграли в чувствительности по сравнению с устройствами с p-n гетеропереходом, в них противоположные заряды накапливались на границе раздела пленки из-за разницы в работе выхода электрона, увеличивая при этом подвижность носителей заряда вдоль границы раздела. Для этих целей применялись фторированные фталоцианины меди CuPcF_8 и CuPcF_{16} для создания «плохо проводящего» слоя и незамещенный фталоцианин лютеция LuPc_2 в качестве слоя с более высокой проводимостью. Оказалось, что в сравнении с резистором на основе только LuPc_2 устройства с таким гетеропереходом обладают большей на несколько порядков чувствительностью к аммиаку и в меньшей степени подвержены влиянию влаги воздуха [22]. Позже авторы показали, что на чувствительность сенсора влияют не только контакты между компонентами - участниками гетероперехода, но и контакт электрода с ними. Введение подслоя ИТО между контактами электрода и гетероструктурой привело к заметному увеличению чувствительности сенсора, что авторы связали с изменением межфазного энергетического барьера в результате изменения в работе выхода из-за образования промежуточных диполей [218].

Кроме адсорбционно-резистивных сенсоров, фторзамещенные фталоцианины используются в других типах сенсоров. Известно, что поверхностный плазмонный резонанс и эллипсометрия в конфигурации полного внутреннего отражения использовались в качестве методов исследования оптического сенсорного отклика тонких слоев фторированных фталоцианинов. В работе [99] был исследован сенсорный отклик пленок MPcF_{16} ($M = \text{Zn, Co, Cu, Ni}$), осажденных на тонкую пленку золота на стекле. Показано, что при воздействии аммиака существенно изменяется показатель преломления чувствительного слоя, что вызвано генерацией поверхностных плазмонов на границе раздела металл/диэлектрик при адсорбции аналита. Также в работе [219] на примере CoPcF_{16} показано, что большая шероховатость пленки и, соответственно, более развитая поверхность приводит к более высоким величинам отклика на аммиак. В целом, по сравнению с адсорбционно-резистивными сенсорами, их оптические аналоги обладают значительно меньшей чувствительностью к исследуемым анализам.

Другим не менее ярким примером использования фторированных фталоцианинов является применение их в качестве чувствительных слоев пьезокварцевых сенсоров (QCM – quartz crystal microbalance – в англоязычной литературе). Принцип работы таких датчиков основан на изменении массы активного вещества при адсорбции газа, что приводит к изменению резонансной частоты кристалла в соответствии с уравнением Зауэрбрея [220]. В качестве QCM-сенсоров на различные анализиты использовались разные

фталоцианины металлов, включая гексадекафторзамещенные производные. Например, в работе [221] авторы сравнивают чувствительность пленок MPcF_{16} ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) к толуолу с незамещенными и тетра-трет-бутилзамещенными производными. Показано, что введение атомов фтора приводило к снижению отклика на толуол.

Пленки хлорзамещенных фталоцианинов и, в частности, их сенсорные свойства практически не исследованы и ограничиваются единичными публикациями. Например, Пахомов в одной из работ показал, что пленки хлорированных фталоцианинов обладают более низкой энтальпией адсорбции NO_2 , чем их незамещенные аналоги, а также меньшими значениями проводимости в присутствии NO_2 [177]. Октахлорзамещенные фталоцианины меди, кобальта и цинка были использованы для создания двуслойных гетероструктур $\text{MPcCl}_8/\text{LuPc}_2$, $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ [222]. При взаимодействии с аммиаком проводимость слоев $\text{CoPcCl}_8/\text{LuPc}_2$ увеличивалась, в то время как для $\text{CuPcCl}_8/\text{LuPc}_2$ и $\text{ZnPcCl}_8/\text{LuPc}_2$ наблюдался противоположный эффект, что связано с различными значениями работы выхода электрона в пленках MPcCl_8 , что приводит либо к накоплению, либо к обеднению электронами на границе гетероперехода.

Суммируя данные об исследовании сенсоров на основе пленок MPcHal_x , полученных методом физического осаждения из газовой фазы, необходимо отметить, что в основном они используются для обнаружения аммиака, а также некоторых газов-акцепторов электронов, таких как NO_2 или Cl_2 . В работах был продемонстрирован низкий предел обнаружения аммиака, достигающий 0.1 ppm, быстрый отклик и низкое время регенерации сенсора. Для сравнения, ниже приведена таблица (Таблица 3) некоторых описанных в литературе сенсоров, в которых в качестве активного слоя использовались галогензамещенные фталоцианины металлов.

Кроме того, пленки фторированных фталоцианинов показали высокую селективность в присутствии углекислого газа, паров органических соединений и стабильный сенсорный отклик во влажной атмосфере. Такие показатели делают фторированные фталоцианины хорошими кандидатами для применения в качестве активных слоев для обнаружения низких концентраций аммиака, например, для диагностики почечных патологий по составу выдыхаемого воздуха [224,225]. Негативной стороной применения таких датчиков остается невозможность определения аммиака в сложных газовых смесях, которые содержат амины, Cl_2 , SO_x и NO_x , которые негативно влияют на селективность. Эта проблема в дальнейшем может быть решена включением галогензамещенных фталоцианинов в сенсорные матрицы совместно с другими замещенными или незамещенными фталоцианинами, что позволит открыть еще более широкие перспективы для использования этих материалов.

Таблица 3. Характеристики сенсоров, в которых в качестве активного слоя использовались галогензамещенные фталоцианины металлов

Активный слой	Измер. конц., ppm	Предел обнаруж., ppm	Время релаксации, с	Аналит	Тип сенсора	Ссылка
CoPcF ₄ -p	10-50	2.5	30 (20 ppm)	NH ₃	Адс.-рез.	[33]
CoPcF ₁₆ /SWCNT	0.04-2	0.05·10 ⁻³	150 (0.5 ppm)	Cl ₂	Адс.-рез.	[223]
CuPcF ₁₆	5-60	-	>1 часа	ДММФ	OFET	[204]
PbPcF ₄ -p PbPcF ₁₆	1-5	-	90-220	NH ₃	Адс.-рез.	[36]
ZnPcF ₁₆	0.72 (NH ₃)	-	-	NH ₃ N(CH ₃) ₃ NH ₂ CH ₃	Адс.-рез.	[197]
PdPcF ₁₆	10-50 1000-5000	- 500	- 500	NH ₃ H ₂	Адс.-рез.	[174]
CuPcF ₁₆ /LuPc ₂	30-90	-	-	NH ₃	MSDI*	[216]

*Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) – в англ. лит. устройство, в котором реализован гетеропереход между полупроводниковым молекулярным материалом и легированным изолятором.

1.5.2 Исследование природы адсорбционно-резистивного сенсорного отклика фталоцианинов

Механизм адсорбционно-резистивного сенсорного отклика мало обсуждается в литературе, однако, некоторые работы, посвященные экспериментальному и теоретическому исследованию природы взаимодействия аналитов с пленками фталоцианинов металлов, стоит коротко рассмотреть. Наиболее часто в литературе описывается следующий механизм сенсорного отклика. В результате поверхностной адсорбции молекулярного кислорода происходит образование комплекса с переносом заряда, происходящего на границе раздела воздух/MPc и на границах зёрен кристалла, что приводит к образованию форм MPc⁺ и O₂⁻ [226,227]. Когда активный слой подвергается воздействию электронодонорных газов, таких как аммиак и амины, электроны переносятся в материал, тем самым уменьшая концентрацию дырок, которые являются основными носителями заряда полупроводника p-типа, что приводит к увеличению сопротивления слоя MPc [228]. Если рассматривать полупроводник n-типа, то при воздействии газа-донора электронов осуществляется перенос носителей заряда внутрь слоя, в результате повышается количество носителей заряда и рост проводимости слоя пропорционально количеству газа-аналита [229]. Для описания взаимодействия с газами акцепторной природы также используется механизм поверхностной адсорбции. Так, для

полупроводников n-типа адсорбция NO_2 приводит к захвату носителей заряда в пленке, что приводит к понижению их проводимости [230].

Другим аспектом, который часто является предметом дискуссий в литературе при описании природы взаимодействия между молекулами аналитов и фталоцианинами металлов, является место, т.е. атомы или фрагменты молекулы фталоцианина, через которые происходит взаимодействие с аналитом. Авторы ряда работ утверждают, основываясь на данных квантово-химических расчетов, что наиболее выгодным положением для связывания молекул NH_3 и NO_2 является центральный металл в МРС [99,231–233]. Хотя немногочисленные экспериментальные данные несколько разнятся с теоретическими расчетами. Так, рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS) показала сдвиг спектров в область меньших энергий при взаимодействии с NO_2 , что, по мнению авторов, указывает на потерю центросимметричности фталоцианина, а первая производная кривой XANES-спектра показала низкую или отсутствующую координацию осевого положения на металлическом центре CuPc . Сдвиг в сторону меньших энергий в спектре указывает на вовлечение в данное взаимодействие пиррольного фрагмента макроцикла. При взаимодействии с NH_3 также был обнаружен сдвиг XANES спектров в область меньших энергий и отсутствие очевидных сдвигов полос в спектре EXAFS, на основании которых авторы предположили, что взаимодействие NH_3 происходит через бензольный фрагмент или мостиковый атом азота в молекуле CuPc [234].

В другой работе взаимодействие между Cl_2 и фталоцианином CuPcR_8 ($\text{R}=\text{OC}_4\text{H}_9$) было исследовано методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [235]. Было показано, что в спектрах CuPcR_8 в атмосфере Cl_2 наблюдается смещение полосы, соответствующей колебанию связи металл-азот [102] при 253 см^{-1} на 5 см^{-1} , в длинноволновую область и небольшой сдвиг полос некоторых колебаний макроцикла, при этом полоса при 1529 см^{-1} , чувствительная к изменению размера полости в макроцикле, имела наибольший сдвиг [236,237]. На основании анализа спектров авторы сделали вывод о преимущественном взаимодействии Cl_2 с катионами меди в CuPcR_8 . Анализ XPS спектров также показал заметный сдвиг пиков, соответствующих Cu-2p , в сторону высоких энергий, что связано с уменьшением электронной плотности на меди и передачей электронов с фталоцианина на Cl_2 . Поскольку центральные ионы меди непосредственно связаны с атомами азота, сдвиг также наблюдался в пике N-1s . Следовательно, был сделан вывод, что взаимодействие фталоцианина с хлором происходит преимущественно по центральному металлу.

Таким образом, проведенный анализ литературы показывает, что в области исследования сенсорных свойств пленок галогензамещенных фталоцианинов остались

следующие неизученные вопросы: не исследованы сенсорные свойства октафторзамещенных MPCF_8 фталоцианинов и тетрафторзамещенных MPCF_4 -*np* фталоцианинов с заместителями в непериферийных положениях фталоцианинового кольца, практически не изучен сенсорный отклик пленок хлорзамещенных фталоцианинов металлов, а также влияние типа галоген-заместителей в MPCHal_x (где Hal = Cl, Br, I) на сенсорные свойства. Учитывая хорошие сенсорные характеристики пленок фталоцианинов, в частности, MPCF_4 -*p*, расширение ряда галогензамещенных MPC и их исследование в качестве активных слоев газовых сенсоров является актуальной задачей.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Список используемых реактивов

Ацетат цинка (II), $Zn(OAc)_2$, 98% Sigma Aldrich

Хлорид меди (II), $CuCl_2$, 99.9% Sigma Aldrich

Хлорид кобальта (II), $CoCl_2$, 98% Sigma Aldrich

Оксохлорид ванадия (V), $VOCl_3$, 99% Sigma Aldrich

Оксалат железа (II), FeC_2O_4 , осч.

Ацетат свинца (II) трехводный, $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$, 98% Sigma Aldrich

3-фторофтало-1,2-динитрил, $C_8H_3FN_2$, 95% FluoroChem

4-фторофтало-1,2-динитрил, $C_8H_3FN_2$, 95% SigmaAldrich

3,4,5,6-тетрафторо-1,2-динитрил, $C_8F_4N_2$, 95% Sigma Aldrich

3-хлоро-1,2-динитрил, $C_8H_3FN_2$, 95% Abcr

4-амино-1,2-динитрил, $C_8H_7N_4$, 97% Sigma Aldrich

Этилацетат, чда

Этанол, чда

Хлороформ, чда

Ацетон, чда

Соляная кислота, чда

Серная кислота, чда

2.2 Синтез и очистка фталоцианинов металлов

Синтез 4-хлорфтало-нитрила проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [238]. Для этого 500 мг (3.5 ммоль) 4-аминофтало-нитрила растворяли в растворе соляной кислоты (4 мл воды и 5 мл 32% HCl), затем добавляли 276 мг (4 ммоль) нитрита натрия, растворенного в 2 мл воды при температуре 0 °С, для образования соли диазония. Затем 1 г (10.1 ммоль) хлорида меди (I) растворяли в 5 мл $HCl_{конц}$ и охлаждали до 0 °С. Соль диазония затем добавляли порционно в раствор $CuCl$ и полученную смесь перемешивали 1 час при охлаждении. Раствор оставляли перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Из водного раствора продукт выделяли экстракцией 3x15 мл этилацетатом, после чего объединенную органическую фазу упаривали до выделения твердого продукта. 4-хлорфтало-нитрил очищали сублимацией в вакууме при $T=180$ °С и $p=10^{-5}$ Торр. Выход: 69%.

Тетрагалогензамещенные фталоцианины синтезированы по известной методике [45]. Для этого смесь соответствующего фтало-нитрила смешивали с солью металла в пропорции 4:1. Реакцию проводили в расплаве фтало-нитрила при температурах

180-200 °С. Смеси твердых веществ предварительно перетирали в ступке для лучшей гомогенизации, после чего переносили в стеклянную трубку и нагревали на воздухе в трубчатой печи. Температуру синтеза устанавливали и контролировали с помощью ПИД терморегулятора. Индикацией полного протекания реакции было изменение окраски реакционной смеси с прозрачного до темно-зеленого и изменение консистенции с жидкой на твердую.

Фталоцианин $ZnPcBr_4$ -р был синтезирован нашими коллегами из университета Гебзе (Турция) по следующей методике. Смесь 50 мг (0.18 ммоль) $Zn(OAc)_2$ и 100 мг (0.4 ммоль) 4-бromo-1,2-фталодинитрила растворяли в н-пентаноле в присутствии нескольких капель диазабициклоундецена. Смесь перемешивали при 130 °С в течение ночи. После охлаждения раствора продукт высаживали н-гексаном и отфильтровывали. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле, используя в качестве элюента смесь ТГФ/н-гексан (1:2). Продукт дополнительно очищали сублимацией в вакууме (400 °С, 10^{-5} Торр). Выход: 49%. $ZnPcI_4$ также был синтезирован нашими коллегами по методике, описанной в литературе [239].

Очистку веществ проводили методом зонной вакуумной сублимации. Для этого вещество помещали в стеклянную ампулу и нагревали в условиях вакуума (10^{-5} Торр, 400-480 °С). Благодаря значительной разнице в температурах внутри трубчатой печи и части ампулы, которая вынесена за ее пределы, удалось эффективно разделить продукт от примесей. Для достижения высокой чистоты вещества сублимацию проводили дважды. После очистки удалось выделить соединения темно-фиолетового цвета, чистота которых подтверждалась рядом физико-химических методов анализа. Метод сублимации также использовался для роста монокристаллических образцов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Элементный анализ синтезированных фталоцианинов выполнялся на анализаторе, предназначенном для анализа микроколичеств органических и неорганических образцов при их сжигании при температуре 1200-1400 °С. Результаты элементного анализа веществ и сравнение с рассчитанными величинами представлено в Таблице 4.

Таблица 4. Элементный анализ синтезированных фталоцианинов металлов

Соединение	C _{расч.} , %	H _{расч.} , %	N _{расч.} , %	Hal _{расч.} , %	C _{найд.} , %	H _{найд.} , %	N _{найд.} , %	Hal _{найд.} , %
ZnPcF ₄ -p	59.1	1.9	17.2	11.7	59.2	1.8	17.1	11.2
ZnPcF ₄ -np	59.1	1.9	17.2	11.7	59.1	1.9	17.2	11.7
CoPcF ₄ -p	59.7	1.9	17.4	11.8	59.8	1.8	17.3	11.7
CoPcF ₄ -np	59.7	1.9	17.4	11.8	59.6	1.9	17.3	11.7
CuPcF ₄ -np	59.3	1.9	17.3	11.7	59.2	1.9	17.2	11.8
VO ₂ PcF ₄ -np	59.0	1.9	17.2	11.7	59.2	1.8	17.1	11.6
VO ₂ PcF ₄ -p	59.0	1.9	17.2	11.7	59.1	1.9	17.0	11.7
PbPcF ₄ -np	48.6	1.5	14.2	9.6	48.6	1.5	14.2	9.6
FePcF ₄ -np	60.0	1.9	17.5	11.9	59.8	1.9	17.3	11.9
ZnPcCl ₄ -p	53.7	1.7	15.7	19.8	53.5	1.7	15.8	19.9
ZnPcCl ₄ -np	53.7	1.7	15.7	19.8	53.6	1.7	15.8	19.8
CoPcCl ₄ -p	54.2	1.7	15.8	20.0	54.0	1.7	15.8	20.2
CuPcCl ₄ -p	53.8	1.7	15.7	19.9	53.7	1.7	15.8	19.8
VO ₂ PcCl ₄ -p	53.6	1.7	15.6	19.8	53.5	1.7	15.7	19.8
FePcCl ₄ -p	54.4	1.7	15.9	20.1	54.5	1.7	15.8	20.2
PbPcCl ₄ -p	44.8	1.4	13.1	16.5	44.8	1.4	13.1	16.5
ZnPcBr ₄ -p	43.0	1.4	12.5	35.8	43.1	1.4	12.6	35.6
ZnPcI ₄ -p	35.5	1.1	10.4	46.9	35.3	1.1	10.6	46.7
ZnPcF ₈	53.3	1.1	9.1	21.1	53.2	1.0	9.0	21.3
ZnPcF ₁₆	44.4	-	12.9	35.1	44.5	-	13.0	35.0

2.3 Физико-химические методы исследования фталоцианинов и их пленок

ИК-спектры соединений в области 40-500 см⁻¹ регистрировались на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 80, в области 500-4000 см⁻¹ на спектрометре ФТ-801 «СИМЕКС» с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с верхним расположением образца и визуализацией объекта.

Спектры комбинационного рассеяния порошков регистрировали на КР-спектрометре LabRAM HR Evolution фирмы Horiba, оборудованном микроскопом и CCD детектором, с возбуждением лазерной линией Ar⁺-лазера с $\lambda=488$ нм.

Электронные спектры поглощения растворов и пленок исследованных фталоцианинов записаны на сканирующем спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне 400-1100 нм. Для анализа растворов использовались кварцевые кюветы квадратного сечения с длиной оптического пути 10 мм.

Пленки фталоцианинов металлов осаждали на подложки методом физического осаждения из газовой фазы на вакуумном универсальном poste ВУП-5М. В зависимости от задач исследования использовались различные подложки: Si(100), покровное стекло и встречно-штыревые электроды. В качестве источника пара использовали молибденовую ячейку Кнудсена с небольшим отверстием 0.3 мм, в которую помещали несколько миллиграмм вещества. Для нагрева вещества и перевода его из конденсированной фазы в

газовую использовали спиральную печь, выполненную из тантала. Температуру печи измеряли с помощью термопары, которая была закреплена в непосредственной зоне нагрева. Контроль и поддержание температуры осуществляли с помощью терморегулятора Термодат-13-1 по ПИД-закону. Температура испарителя составляла 350-450 °С. Вакуум в камере достигался системой, состоящей из форвакуумного и диффузионного насосов, и составлял $\sim 10^{-5}$ Торр. Температура подложки составляла ~ 60 °С.

Кристаллические структуры были определены с помощью монокристалльного дифрактометра Bruker D8 VENTURE (две микрофокусные трубки с Mo и Cu-анодом, SPAD-детектор Photon III C14, азотный охладитель открытого типа Oxford Cryosystems Cryostream 800Plus). Пакет программ APEX3 V2018.7-2 (SAINT V8.38A, SADABS-2016/2) [240] использовался для сбора и обработки массива данных, коррекции поглощения и уточнения параметров элементарной ячейки. Полученные наборы индексов hkl были обработаны в Olex2 v.1.2.10 [241]. Для решения и уточнения структуры использовались программы SHELXT-2018/2 [242] и SHELXT-2018/3 [243] соответственно. Все полученные кристаллические структуры были депонированы в Кембриджскую структурную базу данных (CCDC).

Порошковые и тонкопленочные дифрактограммы регистрировали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (герметичная трубка с медным анодом и никелевым фильтром, вертикальным θ - θ гониометром, по схеме Брегга-Брентано, детектор One Sight SSD). Чтобы избежать эффекта сильного текстурирования образцов порошка, вызванного игольчатой формой кристаллов, дополнительные порошковые дифрактограммы были записаны в геометрии Дебая-Шеррера с использованием дифрактометра Bruker D8 VENTURE. Для этого небольшие ($D \sim 0.3$ мм) шарики порошка фталоцианина, смешанного с цианоакрилатным клеем, прикрепляли к стеклянным волокнам и затем вставляли в головку гониометра. Дифракционные данные собирали несколькими 360-градусными сканированиями по оси φ в разных положениях оси ω , что позволяло избавиться от эффекта текстурирования. В качестве внешнего стандарта использовали образец LaV_6 , приготовленный аналогичным образом. Калибровка и преобразование данных из 2D-рефлексов в стандартные рентгенограммы выполняли в программе Dioptas v.0.5.0 [244].

Для исследования морфологии пленок фталоцианинов использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ) в полуконтактном режиме на микроскопе Ntegra Prima II с иглой со следующими параметрами: длина – 123 мкм, ширина – 34 мкм, толщина – 3 мкм, силовая постоянная 17 Н/м, резонансная частота 230 кГц. Параметры шероховатости были

рассчитаны с использованием программного обеспечения Nova SPM в соответствии со стандартами ISO 4287-1, ISO 4287 и ASME B46.

2.4 Исследование поверхностей Хиршфельда

Поскольку все плоские фталоцианины имеют схожую молекулярную геометрию и схожие мотивы упаковки, небольшие различия в межмолекулярных контактах могут быть не заметны при использовании стандартной визуализации структуры «шариками и палочками», но в то же время могут оказывать большое влияние на физические свойства кристаллов и тонких пленок. Поэтому для лучшей визуализации и сравнения межмолекулярных контактов были использованы поверхности Хиршфельда [245], картографированные с различными свойствами (нормализованное контактное расстояние, кривизна и индекс формы), которые были сгенерированы в CrystalExplorer 17.5 [246] с использованием пакета программ вычислительной химии Tonto [247]. Поверхность Хиршфельда описывается через весовую функцию для каждого атома в молекуле:

$$w_a(r) = \rho_a^{at}(r) / \sum_{(i \in molecule)} \rho_i^{at}(r),$$

где индивидуальные $\rho(r)$ представляют собой сферически усредненные электронные плотности различных атомов и, следовательно, электронная плотность атомного фрагмента может быть определена как

$$\rho_a(r) = w_a(r) \rho^{mol}(r),$$

где $\rho^{mol}(r)$ – молекулярная электронная плотность. По аналогии с молекулой, весовая функция может быть перенесена и на кристалл. Межмолекулярные контакты в кристаллической упаковке могут быть описаны d_e и d_i , которые являются расстояниями от поверхности Хиршфельда до ближайшего ядра внутри поверхности (d_i , internal distance) и вне поверхности (d_e , external distance), однако применение этих функций не учитывает относительные размеры атомов, в результате чего можно упустить слабое молекулярное взаимодействие. Поэтому применяется величина d_{norm} , которая рассчитывается по формуле:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}},$$

а картирование производится по цветам следующим образом – красный, когда расстояние меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов, и через белый к синему в противоположном случае.

2.5 Измерение температурных зависимостей давления насыщенного пара эффузионным методом Кнудсена

Температурные зависимости давления насыщенных паров фталоцианинов исследовались эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией

состава газовой фазы. Детальное описание метода представлено в работах [248,249]. Эксперименты выполнены с использованием масс-спектрометра MI-1201 для анализа состава газовой фазы. Источник пара располагался непосредственно перед входной щелью ионизатора – источника ионов масс-спектрометра. Цилиндрическая эффузионная камера изготовлена из молибдена, ее размеры $d = 7$ мм, $h = 8$ мм. Эффузионное отверстие имело диаметр 0.3 мм и длину канала 0.2 мм. Навески соединения 2-3 мг испаряли при различных температурах в необходимом интервале температур до полного исчезновения молекулярных пиков, соответствующих молекулярным пикам исследуемого соединения. Температуру эффузионной камеры меняли ступенчато с произвольным шагом. При каждой установленной температуре регистрировали полный масс-спектр. Температуру эффузионной камеры поддерживали с помощью ПИД-регулятора ПИТ-3, что позволяло стабилизировать температуру с точностью до 0.1 К в течение длительного времени. Для проведения калибровки масс-спектрометра использовали опубликованную методику испарения известного количества вещества [248]. Предельная ошибка измерения составляет 10%. Парциальное давление пара в камере Кнудсена было рассчитано из количества испаренного вещества по следующей формуле:

$$P_i = \frac{17.14W_iT_i}{S_{eff}M^{1/2} \sum_i \int_0^t I_i T_i^{1/2} dt},$$

где W – масса вещества, испарившегося за время эксперимента, I_i , T_i – измеренная интенсивность масс-спектрометра при данной температуре, $S_{eff} = K_a$ – произведение коэффициента Клаузинга на площадь эффузионного отверстия. Экспериментальные данные представлены в виде зависимости $\lg(p, \text{Торр}) = A - B/(T, \text{К})$, где $A = \Delta S_{T^*}^0/4.575 + 2.88$ и $B = \Delta H_{T^*}/4.575$, T^* – средняя величина температурного интервала.

2.6 Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты структур молекул, ИК- и КР-спектров были выполнены методом DFT с использованием базиса B3LYP/def-TZVPP [250–254] в программе GAMESS [255]. Интерпретация колебательных мод выполнялась с использованием инструмента VMARD программы vibAnalysis [256], который является альтернативой зарекомендовавшей себя схеме разложения потенциальной энергии и показывает аналогичные результаты [257].

Природа взаимодействия аммиака с фталоцианином была изучена путем проведения топологического анализа функции распределения электронной плотности в этих молекулах в рамках квантовой теории «Атомы в молекулах» (QTAIM) [258,259]. Рассматриваемые функции были получены в результате квантово-химических расчетов, выполненных в пакете программ ORCA [260,261] с использованием метода DFT

B3LYP/def2-SVP [250–254], полуэмпирического дисперсионного потенциала Grimme [262,263], приближения RI [264–269] и вспомогательного базиса Def2/J [270]. При поиске оптимальной геометрической структуры молекул ограничения по симметрии не использовались. Спиновый мультиплет равен единице, что соответствовало энергетически более выгодным электронным состояниям. Энергию связи (E_b) фталоцианина с аммиаком рассчитывали по разности полных энергий соответствующей структуры и ее компонентов: $E_b = E_{\text{NH}_3} + E_{\text{ZnPcHal}_4} - E_{\text{ZnPcHal}_4\text{-NH}_3} - \Delta E_{\text{BSSE}}$, где ΔE_{BSSE} – поправка к энергии связи с учетом ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE), которая оценивалась следующим образом:

$$\Delta E_{\text{BSSE}} = (E_{\text{ZnPcHal}_4}^{\text{ZnPcHal}_4\text{-NH}_3} + E_{\text{NH}_3}^{\text{ZnPcHal}_4\text{-NH}_3}) - (E_{\text{ZnPcHal}_4}^{\text{ZnPcHal}_4\text{-NH}_3} + E_{\text{NH}_3}^{\text{ZnPcHal}_4\text{-NH}_3}).$$

2.7 Измерение адсорбционно-резистивного сенсорного отклика

Для исследования адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленки осаждали на платиновые встречно-штыревые электроды (Dropsens, Испания). Электроды имели следующие размеры: расстояние между «пальцами» – 10 мкм, количество «пальцев» 125x2 при их длине 6760 мкм, постоянная ячейки 0.0118 см^{-1} . Встречно-штыревые электроды с нанесенной фталоцианиновой пленкой помещали в самодельную проточную кювету и выдерживали в течение 15 минут в токе воздуха до установления неизменного сопротивления. Схема системы для исследования сенсорного отклика представлена на Рисунке 22. Требуемый расход газа регулировался с помощью системы регуляторов массового расхода. Электрическое сопротивление пленок, изменяющееся при взаимодействии с анализируемым газом, измеряли с помощью электрометра Keithley 236 при постоянном напряжении 10 В.

Затем в ячейку поочередно вводили анализируемый газ необходимой концентрации и воздух, используемый для продувки. В большинстве экспериментов сенсорный отклик пленок определяли после чередования периодов напуска и продувки до восстановления начального сопротивления в динамическом режиме. Введение аммиака в ячейку проводили при постоянном расходе воздуха 300 мл/мин и фиксированном времени напуска 30 с. Величину сенсорного отклика рассчитывали по соотношению $(R-R_0)/R_0$, где R – значение сопротивления пленки после введения аммиака, R_0 – начальное сопротивление.

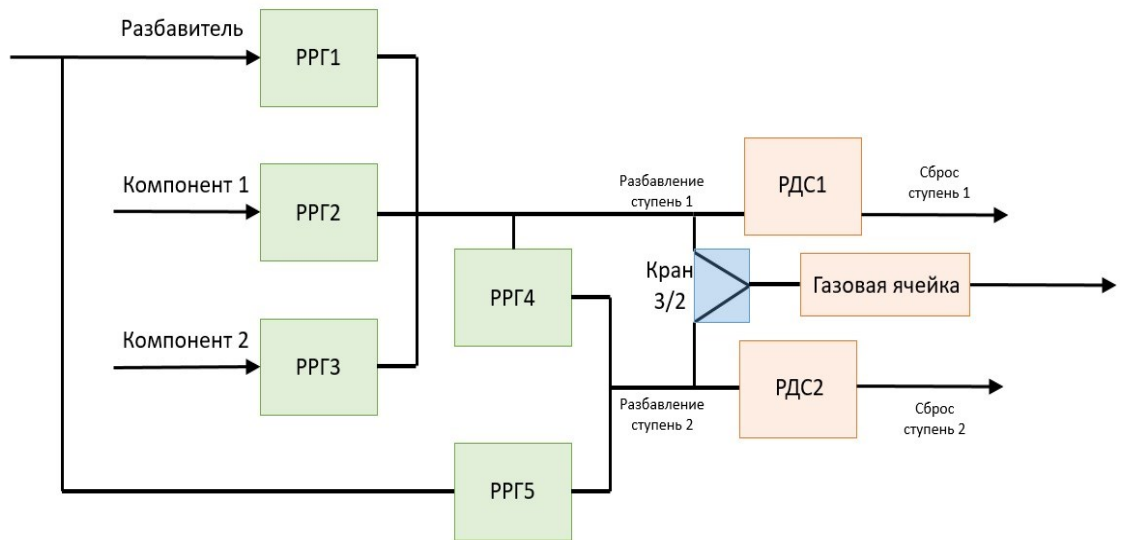


Рисунок 22. Схема динамического газового смесителя. РРГ – регулятор расхода газа, РДС – регулятор давления «до себя», кран 3/2 – трехходовой двухпозиционный кран.

Для изучения влияния влажности на характеристики сенсора ячейку продували воздухом с необходимой относительной влажностью, которая достигалась путем барботирования газа-носителя через дистиллированную воду. Относительную влажность контролировали с помощью коммерчески доступного гигрометра МРЕ-202.013. Селективность сенсора определяли с помощью измерения изменения электрического сопротивления при введении в газовую ячейку известного объема насыщенных паров органических растворителей или известной концентрации мешающих газов (например, CO_2). Измерение проводили до восстановления начальных значений электрического сопротивления в статическом режиме. Для исследования времени отклика и релаксации изменение электрического сопротивления также фиксировали в статическом режиме. Для этого производился напуск известного количества аммиака в замкнутую ячейку. После выхода сопротивления на стационарное значение осуществлялась продувка ячейки воздухом до возвращения сопротивления до исходного значения. После введения газа-аналита фиксировалось время отклика – время, при котором происходит достижение 90% от достигнутой величины постоянного сопротивления, и восстановления (релаксации) датчика, т.е. время до момента достижения значений сопротивления, отличающихся не более чем на 10% от начальных значений.

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Кристаллическая структура $MPCl_4-np$ ($M = Co, Cu, Zn, VO, Fe, Pb$), $MPCl_4-p$ ($M = Co, Cu, Zn, VO, Fe, Pb$) и $ZnPcCl_4-np$

Определение кристаллических структур монокристаллов фталоцианинов, безусловно, является важной задачей для комплексного исследования влияния типа атома галогена, его положения на молекулярную упаковку. Детальное исследование межмолекулярных взаимодействий позволяет приблизиться к пониманию закономерностей изменения проводимости и других физико-химических свойств тонких пленок фталоцианинов. Как будет показано далее, большинство фталоцианинов склонны формировать пленки, кристаллическая фаза которых совпадает с монокристаллом, следовательно, определение кристаллической структуры во многих случаях открывает путь к пониманию организации молекул на поверхности подложки.

Рентгеноструктурные и рентгенографические исследования в данной работе выполнены в сотрудничестве с Лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН при непосредственном участии к.ф.-м.н. А.С. Сухих.

3.1.1 Кристаллическая структура $MPCl_4-np$

Расшифрованы кристаллические структуры ряда $MPCl_4-np$ ($M = Co, Cu, Fe, Zn, VO, Pb$). Упаковка молекул в кристалле $CuPcCl_4-np$ показана на Рисунке 23. Элементарная ячейка $CuPcCl_4-np$ содержит две симметрично-независимых молекулы, обозначенные $Cu1$ и $Cu2$, которые упакованы в стопки вдоль оси b (Рисунок 23а). Угол упаковки (угол между направлением упаковки и нормалью к среднеквадратичной плоскости, проходящей через все атомы молекулы фталоцианина кроме водорода) составляет 24.58° и 24.88° для стопок, состоящих из молекул $Cu1$ и $Cu2$ соответственно. Обе молекулы практически плоские, все атомы молекулы фталоцианина, кроме водорода, отклоняются от среднеквадратичной плоскости не более, чем на 0.1 \AA . Расстояние между двумя соседними молекулами в стопках составило 3.351 \AA и 3.359 \AA соответственно. Угол между молекулами в соседних стопках вдоль оси c – 49.76° для $Cu1$ и 49.21° для $Cu2$. Угол между молекулами в соседних стопках вдоль оси a – 7.64° .

Поскольку молекула $CuPcCl_4-np$ содержит четыре атома фтора, которые могут занимать восемь позиций, каждый атом фтора в структурной модели разупорядочен по двум позициям. Ранее было показано, что распределение атомов фтора по двум позициям близко к $0.5/0.5$ [34,70,71,175]. Во фталоцианинах $MPCl_4-np$ распределение атомов фтора не равновероятно и для $CuPcCl_4-np$ составляет $0.6/0.4$ и $0.753/0.247$ для молекул $Cu1$ и $0.568/0.432$ и $0.736/0.264$ для молекул $Cu2$. Подобное отклонение объясняется слишком

короткими расстояниями (2.436 и 2.339 Å) между атомами фтора с меньшими значениями заселенности, что значительно меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов, а значит, неблагоприятно для нахождения атомов фтора в этих позициях.

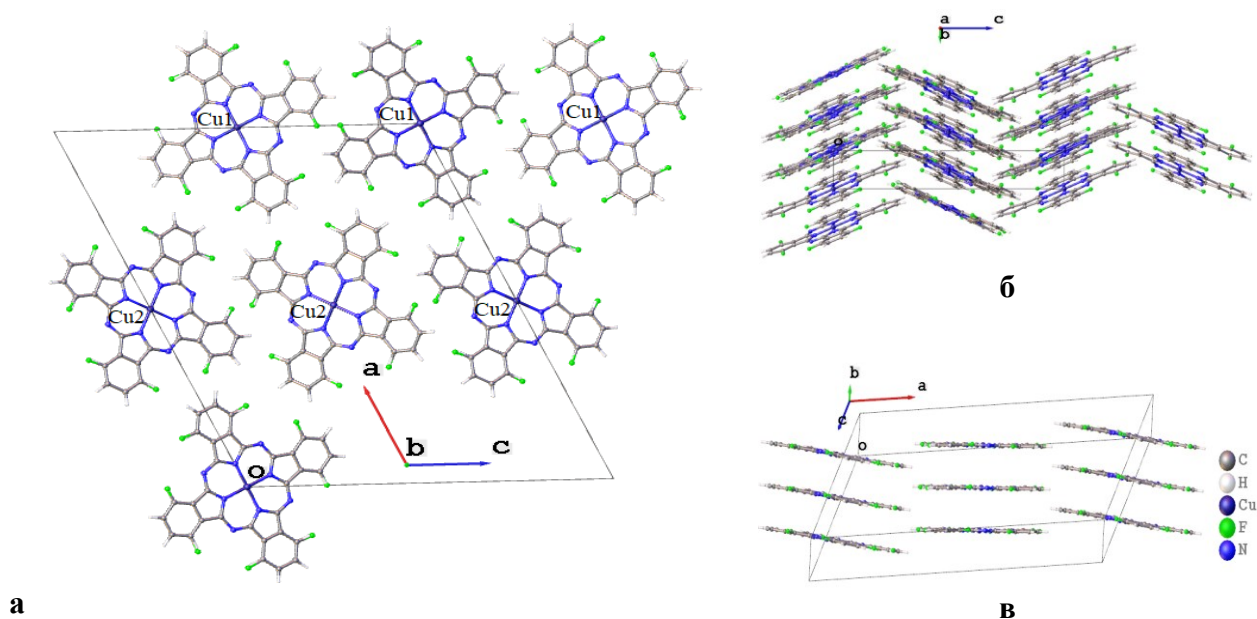


Рисунок 23. Молекулярная упаковка $\text{CuPcF}_4\text{-np}$ вдоль осей b (а), a (б) и перпендикулярно направлению укладки стопок (в)

В результате рентгеноструктурных исследований было показано, что $\text{FePcF}_4\text{-np}$ изоструктурен $\text{CuPcF}_4\text{-np}$. Стоит отметить, что монокристаллы $\text{MPcF}_4\text{-p}$, где $M = \text{Fe}, \text{Cu}$, также были изоструктурны друг другу [69–71]. Основные расстояния и углы упаковки во фталоцианинах $\text{CuPcF}_4\text{-np}$, $\text{FePcF}_4\text{-np}$ и $\text{PdPcF}_4\text{-np}$ приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Параметры молекулярной упаковки для плоских $\text{MPcF}_4\text{-np}$

MPc	$\text{CuPcF}_4\text{-np}$	$\text{FePcF}_4\text{-np}$	$\text{CoPcF}_4\text{-np(I)}$	$\text{CoPcF}_4\text{-np(II)}$	$\text{ZnPcF}_4\text{-np}$
Угол упак., °	24.58/24.88	23.94/24/30	25.47	46.11/46.23	47.29
Расст. м-у MPc в стопке, Å	3.351/3.359	3.356/3.347	3.296	3.255/3.248	3.263
Угол M1/M1, °	49.76	47.89	8.14	87.79	85.42
Угол M2/M2, °	49.21	48.58	-	87.53	-
Угол M1/M2, °	7.64	7.39	-	20.86	-
Распр-е атомов F по позициям для M1	0.600/0.400 0.753/0.247	0.573/0.427 0.738/0.262	0.379/0.602 0.511/0.489 0.272/0.728 0.636/0.364	0.72/0.28 0.47/0.53	0.587/0.4 0.626/0.3
Распр-е атомов F по позициям для M2	0.568/0.432 0.736/0.264	0.582/0.418 0.740/0.260		0.59/0.41 0.35/0.65	

Фталоцианин кобальта $\text{CoPcF}_4\text{-nr}$ образует две полиморфных модификации, далее обозначенные как $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ и $\text{CoPcF}_4\text{-nr (II)}$. Структура $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ была решена в P2_1 пространственной группе, в которой все четыре пары позиций частично заняты атомами фтора симметрично независимо с заселенностью 0.379/0.620, 0.511/0.489, 0.272/0.728 и 0.636/0.364. Соотношение заселенностей 0.5/0.5 также нарушается для комплекса с кобальтом, поскольку структура $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ содержит пары атомов фтора, позиции которых находятся очень близко друг к другу.

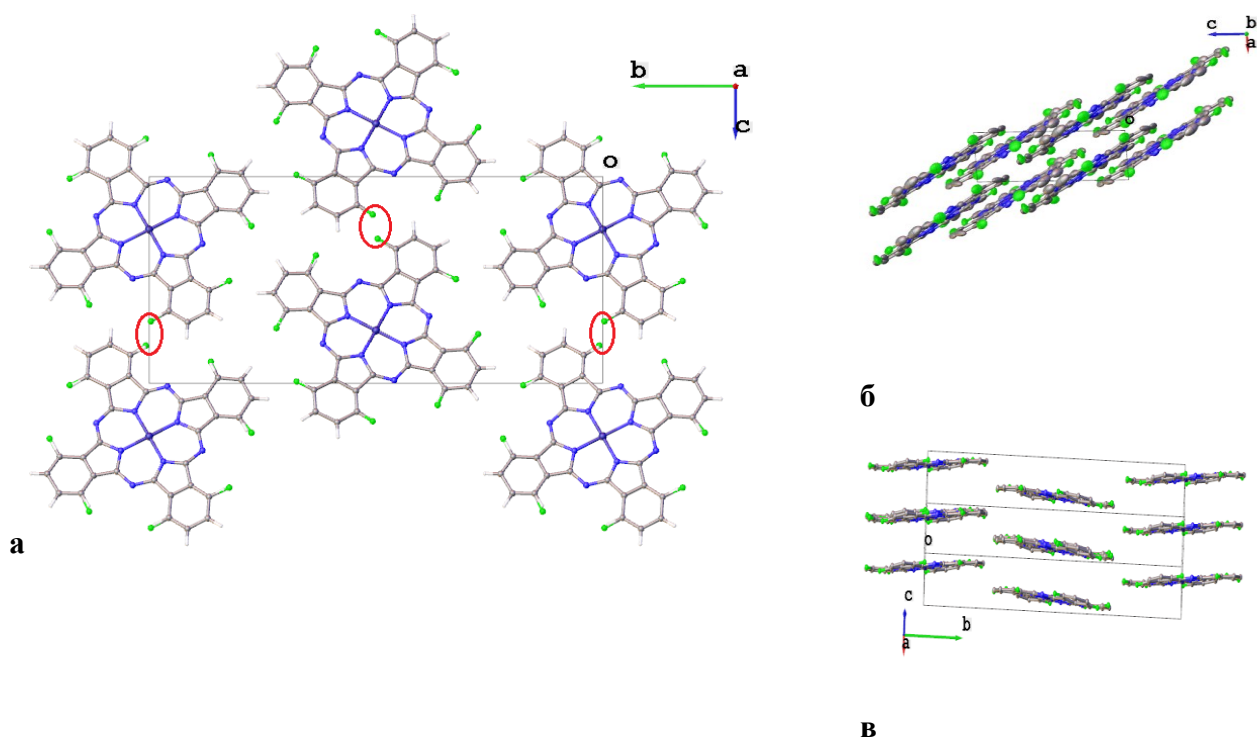


Рисунок 24. Молекулярная упаковка $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ вдоль оси a (а), b (б) и перпендикулярно направлению укладки стопок (в)

Упаковка молекул в полиморфной модификации $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ показана на Рисунке 24. Молекулы $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ располагаются в стопках вдоль оси a , угол упаковки составляет 25.47° , расстояние между двумя молекулами в стопке 3.296 \AA , что лишь на $\sim 0.05 \text{ \AA}$ меньше, чем для других плоских фталоцианинов $\text{MPcF}_4\text{-nr}$. Молекулы $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ менее плоские, чем описанные выше комплексы с Cu(II) , Pd(II) и Fe(II) , максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости составило 0.2 \AA , что вдвое больше, чем для $\text{CuPcF}_4\text{-nr}$. Стопки молекул $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ равномерно расположены вдоль оси c (Рисунок 24в) и повернуты вокруг своего центра на $\sim 45^\circ$, а также слегка наклонены друг относительно друга вдоль оси b (Рисунок 24б). Угол между молекулами в соседних стопках вдоль оси b составил 8.14° . В целом, мотив упаковки $\text{CoPcF}_4\text{-nr (I)}$ очень схож с $\alpha\text{-CoPc}$ и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$, но при этом объем элементарной ячейки удвоен из-за смещения стопок вдоль оси b .

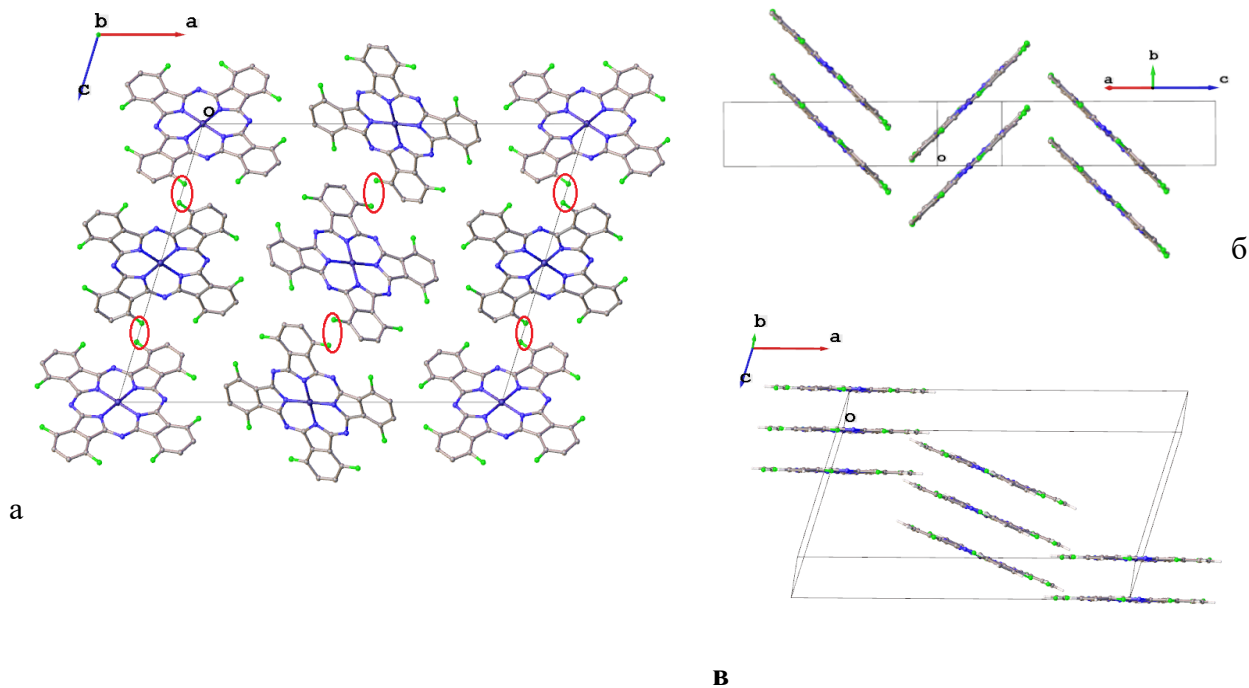


Рисунок 25. Молекулярная упаковка $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II) вдоль оси b (а), укладка стопок «ёлочкой» (б) и наклон между стопками молекул (в). Красные эллипсы иллюстрируют пары атомов фтора, расположенных близко друг к другу

$\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с $Z=4$ и двумя симметрично независимыми молекулами на ячейку. Молекулярная упаковка представлена на Рисунке 25. Co1 и Co2 на рисунке соответствуют каждой из двух симметрично независимых молекул (Рисунок 25а). Молекулы $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II) имеют мотив упаковки «елочка» с углом стопки $46.11^\circ/46.23^\circ$ и расстоянием между молекулами $3.255 \text{ \AA}/3.248 \text{ \AA}$ для Co1 и Co2 соответственно. Угол между молекулами Co1 в соседних стопках составляет 87.79° , между молекулами Co2 – 87.53° , а между Co2 и Co1 – 20.86° . Примечательно, что расстояние между молекулами внутри стопки в $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II) даже меньше, чем в $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (I), и короче более чем на 0.1 \AA , чем в $\text{CuPcF}_4\text{-np}$. В целом, мотив упаковки $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II) схож с β -фазой незамещенного фталоцианина кобальта [69], но с наклоном соседних стопок относительно друг друга на 20.86° (Рисунок 25в). В случае $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II) из-за коротких фтор-фтор контактов соотношение заселенности заметно отклоняется от $0.5/0.5$ и составляет $0.72/0.28$ и $0.47/0.53$ для Co1 и $0.59/0.41$ и $0.35/0.65$ для Co2. Параметры элементарной ячейки плоских $\text{MPcF}_4\text{-np}$ отображены в Таблице 6.

Таблица 6. Параметры элементарной ячейки $M\text{PcF}_4\text{-np}$ ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}$)

Соед.	$\text{CuPcF}_4\text{-np}$	$\text{FePcF}_4\text{-np}$	$\text{CoPcF}_4\text{-np(I)}$	$\text{CoPcF}_4\text{-np(II)}$
Бруто-формула	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CuF}_4\text{N}_8$	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{FeF}_4\text{N}_8$	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CoF}_4\text{N}_8$	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CoF}_4\text{N}_8$
Молек. масса	648.04	640.35	643.43	643.43
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. Группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_1/c$
Z	4	4	2	4
a (Å)	29.5124(13)	29.5204(9)	3.6536(2)	27.790(4)
b (Å)	3.6935(2)	3.67180(10)	27.1085(13)	4.6946(7)
c (Å)	24.5790(10)	24.6505(8)	12.3878(6)	19.685(3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	114.599(2)	114.6631(16)	94.2193(17)	108.224(5)
γ (°)	90	90	90	90
$V_{\text{яч.}}$ (Å ³)	2436.1(2)	2428.20(13)	1223.61(11)	2439.3(6)
$\rho_{\text{расч.}}$ (г/см ³)	1.767	1.856	1.746	1.752
R , %	4.61	3.42	4.85	16.57
№ CCDC	2057343	2057344	2057346	2057347

Далее рассмотрим кристаллические структуры неплоских фталоцианинов с четырьмя атомами фтора в непериферийном положении. $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$ с $Z=4$, упаковка представлена на Рисунке 26. Благодаря наличию неподеленной электронной пары молекула $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ имеет форму «волана», при этом атом свинца выходит из плоскости макроцикла на 1.32 Å. Для сравнения, это отклонение составляет 1.273 Å/1.285 Å для PbPc , 1.383 Å для $\text{PbPcF}_4\text{-p}$ и 1.328 Å для PbPcF_{16} [36]. Благодаря такой форме молекулы $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ укладываются не в стопки, а образуют цепочки вдоль оси c (Рисунок 26а), где одна молекула $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ ориентирована атомом свинца «вверх», а две соседние обращены «вниз». Расстояние между двумя молекулами в цепочке (рассчитанное как расстояние между среднеквадратичными плоскостями, проведенными через бензольные кольца) составляет 3.45 Å. Введение F-заместителей в непериферийное положение приводит к изменению молекулярной упаковки по сравнению с $\text{PbPcF}_4\text{-p}$, который кристаллизуется однонаправленными стопками [36]. Мотив упаковки $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ наиболее схож с PbPcF_{16} , но в $\text{PbPcF}_4\text{-np}$

молекулярные цепи повернуты относительно друг друга на 21.4° вдоль оси b (Рисунок 26б), а в PbPcF_4 все молекулярные цепи параллельны друг другу. Как и в остальных MPcF_4 -нр, четыре атома фтора занимают четыре пары позиций, соотношение занятых позиций также отклоняется от статистического из-за тесных фтор-фтор контактов – 0.546/0.455, 0.277/0.723, 0.603/0.397 и 0.308/0.692.

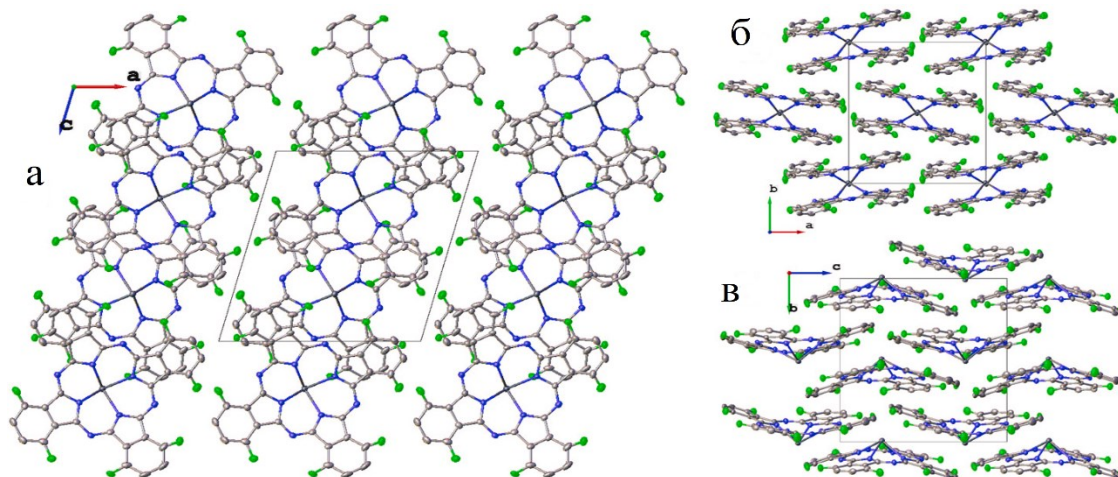


Рисунок 26. Молекулярная упаковка PbPcF_4 -нр вдоль оси b (а), c (б) и a (в)

При исследовании кристаллической структуры VOPcF_4 -нр были обнаружены две полиморфные модификации, далее обозначенные как VOPcF_4 -нр (I) и VOPcF_4 -нр (II). VOPcF_4 -нр (I) имеет слоистую упаковку (Рисунок 27а) с молекулярными слоями, расположенными параллельно плоскости (-111) . Один слой состоит из обращенных друг к другу молекул VOPcF_4 -нр таким образом, что каждая молекула VOPcF_4 -нр имеет четыре соседние молекулы, развернутые атомом кислорода в противоположном направлении (Рисунок 27б).

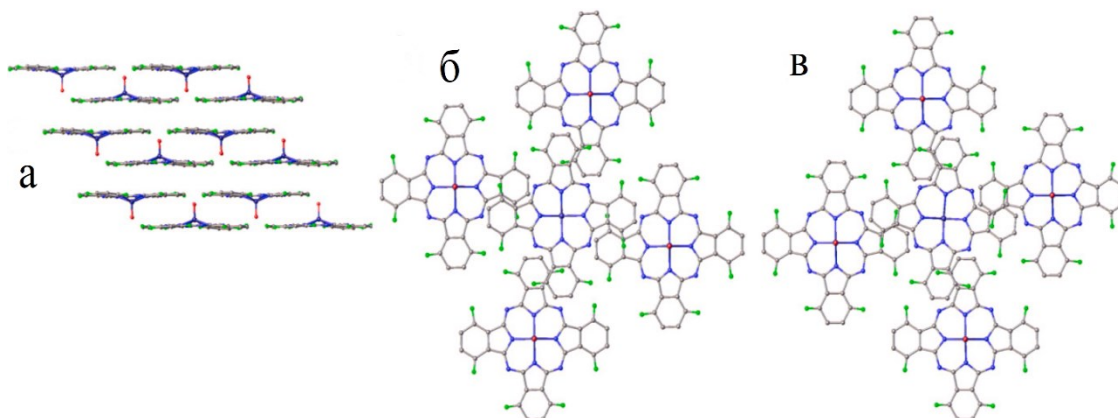


Рисунок 27. Молекулярная упаковка VOPcF_4 -нр: молекулярные слои (а), структура одного слоя VOPcF_4 -нр (I) (б) и структура одного слоя VOPcF_4 -нр (II) (в)

VOPCF₄-np (II) также имеет слоистую структуру. Молекулярные слои расположены параллельно кристаллографической плоскости (001) и имеют такой же порядок упаковки, как и в VOPCF₄-np (I), но каждый второй молекулярный слой зеркально отражен, как показано на Рисунке 27в. Схожая упаковка наблюдалась ранее у VOPCF₁₆ [69], который также образует две полиморфные модификации, однако в VOPCF₁₆ слои имеют одинаковую структуру, но разный порядок упаковки. В Таблице 7 представлены параметры элементарной ячейки исследованных фталоцианинов, имеющих неплоское строение.

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки MPCF₄-np, имеющих неплоское строение.

Соед.	PbPCF ₄ -np	VOPCF ₄ -np (I)	VOPCF ₄ -np (II)
Бруто-формула	C ₃₂ H ₁₂ PbF ₄ N ₈	C ₃₂ H ₁₂ F ₄ N ₈ OV	C ₃₂ H ₁₂ F ₄ N ₈ OV
Молек. масса	791.69	651.44	651.44
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. Группа	P2 ₁ /n	P-1	P-1
Z	4	2	4
a (Å)	13.1331(4)	9.284(3)	14.194(3)
b (Å)	14.0478(4)	11.682(4)	14.201(3)
c (Å)	13.8578(4)	13.393(5)	14.247(3)
α (°)	90	108.266(10)	113.774(6)
β (°)	105.6380(10)	105.249(9)	93.674(7)
γ (°)	90	95.623(10)	90.036(8)
V _{яч.} (Å ³)	2462.00(13)	1304.8(8)	2621.7(11)
ρ _{расч.} (г/см ³)	2.136	1.658	1.650
R, %	3.99	9.22	14.39
№ CCDC	2057348	2057349	2057350

3.1.2 Кристаллическая структура MPCl₄-p и ZnPCl₄-np

Расшифрована структура CuPCl₄-p, который кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой P2₁/c и Z=2 (a = 14.0052(9) Å, b = 3.6376(3) Å, c = 26.5123(18) Å, β = 94.893°) [271]. Хотя данная структура уже была определена ранее Хонигманном [272] (a = 26.3 Å, b = 27.8 Å, c = 27.8 Å, β = 94°, пр. гр. P2₁/a) и Фрайером [184] (a = 27.4 Å, b = 27.8 Å, c = 3.65 Å, пр. гр. P4 или C2/c с β = 90°), эти параметры ячейки значительно отличаются от полученных в текущей работе. Это не означает

наличие нескольких полиморфных модификаций. В первом случае параметр c оказывается удвоенным (27.8 Å вместо 14.0 Å), параметр b умножается на 8 (27.8 Å вместо 3.64 Å), а параметр решетки a и моноклинный угол β хорошо совпадают с результатами Хонингманна. Во втором случае параметры элементарной ячейки были получены из электронограмм, которые имеют меньшую точность, чем данные рентгеновской дифракции. Упаковка молекул показана на Рисунке 28.

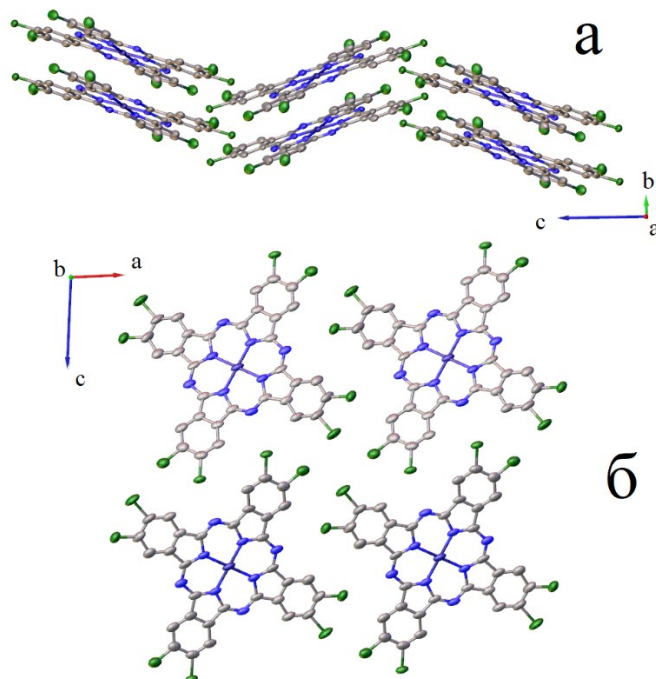


Рисунок 28. Молекулярная упаковка $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$ вдоль оси a (а) и b (б)

Молекулы $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$ практически плоские (максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости для одного из атомов хлора составляет 0.12 Å), упакованы вдоль оси b , расположены в виде «елочки». Атомы хлора частично занимают восемь позиций (0.514/0.486 и 0.516/0.484 для C11/C12 и C13/C14 соответственно), поскольку синтезированный $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$ состоит из четырех региоизомеров, сокристаллизующихся в одной фазе. Расстояние между двумя молекулами в стопке составляет 3.376 Å, а угол стопки равен 21.88°. Угол между двумя молекулами в соседних стопках равен 43.76°. Эти значения существенно отличаются от данных для $\beta\text{-CuPc}$ (3.342 Å и 45.76° [62]), в котором молекулы в соседних стопках ориентированы практически перпендикулярно друг другу. Структура $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$ очень похожа на $\gamma\text{-CuPc}$ [58], однако, он кристаллизуется в другой пространственной группе (C2/c), а параметры элементарной ячейки ($a = 26.3330$ Å, $b = 3.8133$ Å, $c = 23.7118$ Å, $\beta = 94.2845^\circ$) аналогичны $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$.

$\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ с $Z=2$ и изоструктурен $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$. Молекулы $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ упакованы в стопки, взаимное расположение которых

показано на Рисунке 29а. Молекулы $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ почти плоские, максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости составляет 0.1 \AA . Угол упаковки составляет 27.17° , угол между соседними молекулами в соседних стопках равен 42.34° (Рисунок 29б). Расстояние между соседними молекулами в стопке равно 3.376 \AA , а расстояние между соседними атомами кобальта равно 3.620 \AA . Структура содержит два симметрично независимых атома хлора, каждый из которых разупорядочен по двум положениям с суммарной заселенностью 1. В $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ соотношения занятых позиций атомов хлора составили $0.514/0.486$ и $0.531/0.469$.

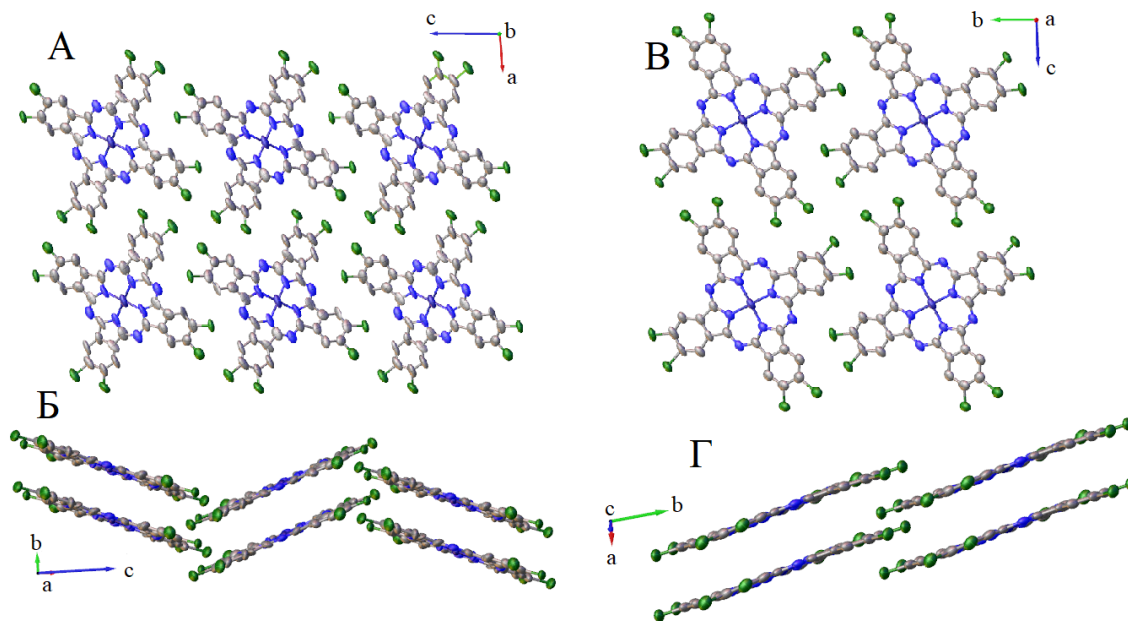


Рисунок 29. Молекулярная упаковка $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ (а, б) и $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ (в, г)

$\text{FePcCl}_4\text{-p}$ кристаллизуется в пространственной группе $P-1$ и является изоструктурным $\text{FePcF}_4\text{-p}$ [71]. Молекулы $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ упакованы в стопки, при этом молекулы в соседних стопках расположены параллельно друг другу (Рисунок 29в-г). Молекулы $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ менее плоские по сравнению с $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$, максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости составляет 0.125 \AA . Угол упаковки для молекул $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ составляет 19.63° , расстояние между соседними молекулами 3.388 \AA , расстояние между соседними атомами Fe – 3.597 \AA (Рисунок 29г). Для сравнения, угол упаковки для $\text{FePcF}_4\text{-p}$ равен 24.06° , расстояние между соседними молекулами 3.332 \AA и расстояние между соседними атомами Fe – 3.649 \AA [2]. Как и в $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$, молекула содержит два симметрично независимых атома хлора, каждый из которых разупорядочен по двум положениям с заселенностью $0.484/0.516$ и $0.443/0.557$. Параметры элементарной ячейки для $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ представлены в Таблице 8.

ZnPcCl₄-p кристаллизуется в пространственной группе I4₁/a с Z = 8 (Z' = 0.5). Молекулы ZnPcCl₄-p упакованы в стопки с расстоянием между молекулами внутри стопки 3.392 Å и углом стопки 20.81°, а угол между молекулами в соседних стопках равен 29.12°, и соседние стопки повернуты относительно друг друга на 90° (Рисунок 30б).

Таблица 8. Параметры элементарной ячейки MPcCl₄-p (M = Co, Fe, Cu)

Соед.	CoPcCl ₄ -p	FePcCl ₄ -p	CuPcCl ₄ -p
Бруто-формула	C ₃₂ H ₁₂ CoCl ₄ N ₈	C ₃₂ H ₁₂ FeCl ₄ N ₈	C ₃₂ H ₁₂ CuCl ₄ N ₈
Молек. масса	709.23	706.15	713.84
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр. Группа	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c
Z	2	1	2
a (Å)	14.0520(16)	3.5971(3)	14.0052(9)
b (Å)	3.6200(4)	13.5180(13)	3.6376(3)
c (Å)	26.611(3)	13.7541(14)	26.5123(18)
α (°)	90	92.487(4)	90
β (°)	94.725	90.116(3)	94.893(3)
γ (°)	90	97.517(3)	90
V _{яч.} (Å ³)	1349.0(3)	662.41(11)	1345.76(17)
ρ _{расч.} (г/см ³)	1.746	1.770	1.762
R, %	5.11	5.71	4.90
№ CCDC	2231583	2231584	1972791

ZnPcCl₄-np кристаллизуется в пространственной группе P2₁/n. Расстояние между молекулами в стопке составляет 3.309 Å, угол упаковки 46.51°, а угол между двумя молекулами в соседних стопках – 86.97° (Рисунок 30г). На Рисунке 30 показана молекулярная упаковка фталоцианинов цинка ZnPcF₄-p-np и ZnPcCl₄-p-np.

На первый взгляд ZnPcCl₄-np изоморфен ZnPcF₄-np и β-ZnPc, однако, атомы хлора слишком большие по сравнению с атомами фтора и водорода, что приводит к очень тесным контактам между молекулами в соседних стопках. В результате этого одна молекула ZnPcCl₄-np разворачивается относительно другой в плоскости вокруг центрального атома цинка на ~13°. Это приводит к тому, что все атомы, кроме Zn и Cl, разупорядочены по двум позициям с соотношением 0.56/0.44. Поскольку каждый атом хлора может занимать две эквивалентные позиции в молекуле, они разупорядочены по

четырем позициям с соотношениями 0.19:0.45:0.29:0.07 и 0.13:0.36:0.44:0.07 (Рисунок 30д).

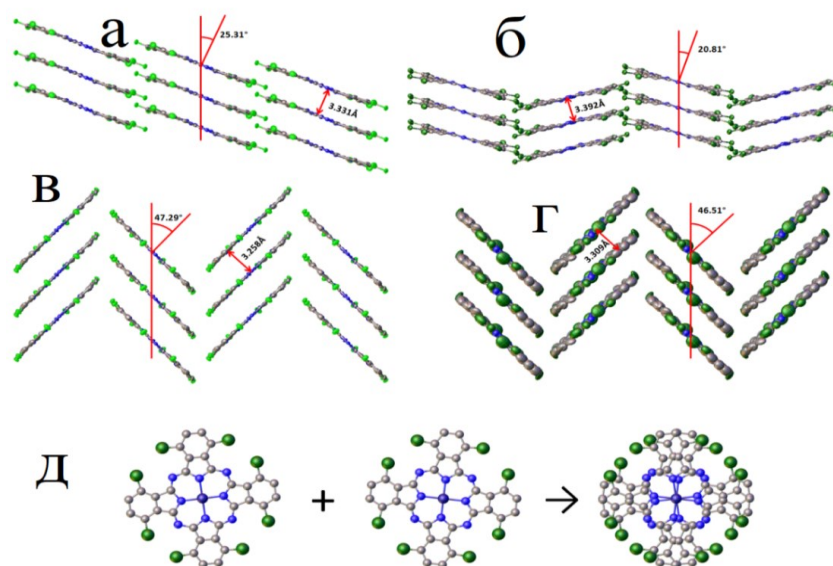


Рисунок 30. Молекулярная упаковка $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ (а), $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ (б), $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ (в), $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$ (г); разупорядочение молекул в $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$ (д)

Необходимо отметить, что введение атомов галогена не приводит к искажению плоского строения молекулы. Максимальное отклонение любого атома, отличного от водорода, от среднеквадратичной плоскости составляет 0.232 Å для $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и 0.216 Å для $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$. Параметры элементарной ячейки $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$ представлены в Таблице 9.

Таблица 9. Параметры элементарной ячейки $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$

Соед.	$\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$	$\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$
Бруто-формула	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{ZnCl}_4\text{N}_8$	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{ZnCl}_4\text{N}_8$
Молек. масса	715.67	715.67
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Пр. Группа	$I4_1/a$	$P2_1/n$
Z	8	2
a (Å)	38.3949(13)	14.4126(15)
b (Å)	38.3949(13)	4.8075(5)
c (Å)	3.6284(2)	20.331(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	110.544(3)
γ (°)	90	90
$V_{\text{яч.}}$ (Å ³)	5348.9(5)	1319.1(2)
$\rho_{\text{расч.}}$ (г/см ³)	1.777	1.792
R , %	4.6	5.81
№ CCDC	2077056	2077057

Молекулы $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ имеют неплоское строение, атом свинца выходит из плоскости на 1.342 Å (Рисунок 31б). $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ кристаллизуется в пространственной группе $I4/m$ и является изоструктурным $\text{PbPcF}_4\text{-p}$ [36] (Рисунок 31а). Как и в случае $\text{PbPcF}_4\text{-p}$, хлорзамещенные аналоги упаковываются в вертикальные стопки вдоль тетрагональной оси. Молекулы полностью разупорядочены вдоль плоскости зеркального отражения, и поэтому могут быть ориентированы как «вверх» атомом свинца, так и «вниз» (Рисунок 31в). Из-за образования смеси региоизомеров в кристаллической структуре наблюдается разупорядочение атомов хлора по двум позициям с соотношением заселенностей 0.483/0.517, что близко к равновероятному заполнению обеих позиций, следовательно, для атомов хлора в структуре $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ нет предпочтительных позиций. Расстояние между соседними молекулами в стопке составило 3.667 Å.

Таблица 10. Параметры элементарной ячейки неплоских $\text{MPcCl}_4\text{-p}$

Соед.	$\text{PbPcCl}_4\text{-p}$	$\text{VOPcCl}_4\text{-p (I)}$	$\text{VOPcCl}_4\text{-p (II)}$
Бруто-формула	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{PbCl}_4\text{N}_8$	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{VOCl}_4\text{N}_8$	$\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{VOCl}_4\text{N}_8$
Молек. масса	857.49	717.25	717.25
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Триклинная
Пр. Группа	$I4/m$	$I4/m$	P-1
Z	2	2	2
a (Å)	19.3285(4)	19.5370(10)	9.139(4)
b (Å)	19.3285(4)	19.5370(10)	12.716(6)
c (Å)	3.75875(9)	3.7577(2)	14.291(6)
α (°)	90	90	114.719(10)
β (°)	90	90	106.252(11)
γ (°)	90	90	94.796(11)
$V_{\text{яч}}$, (Å ³)	1404.23(6)	1434.29(17)	1409.5(11)
$\rho_{\text{расч}}$, (г/см ³)	2.028	1.660	1.691
R, %	2.04	6.05	8.26
№ CCDC	2240535	-	-

В случае $\text{VOPcCl}_4\text{-p}$ удалось обнаружить два типа кристаллов, имеющих разную кристаллическую структуру: тетрагональную ($\text{VOPcCl}_4\text{-p (I)}$) и триклинную ($\text{VOPcCl}_4\text{-p (II)}$). Фаза $\text{VOPcCl}_4\text{-p (I)}$ является изоструктурной аналогу фталоцианину свинца (Рисунок 31г). Атом хлора разупорядочен по двум позициям с соотношением заселенности 0.512/0.488, что, как и в $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$, указывает на отсутствие предпочтительных позиций для размещения хлора. Расстояние между соседними молекулами в стопке 3.729 Å. В триклинной модификации $\text{VOPcCl}_4\text{-p (II)}$ молекулы образуют слои, атомы кислорода располагаются между двумя молекулами соседнего слоя (Рисунок 31д-е). Похожий мотив упаковки характерен для VOPc и $\text{VOPcF}_4\text{-p}$ [63,69]. Кристаллическая структура соединений $\text{VOPcCl}_4\text{-p}$ показана на Рисунке 31г-е.

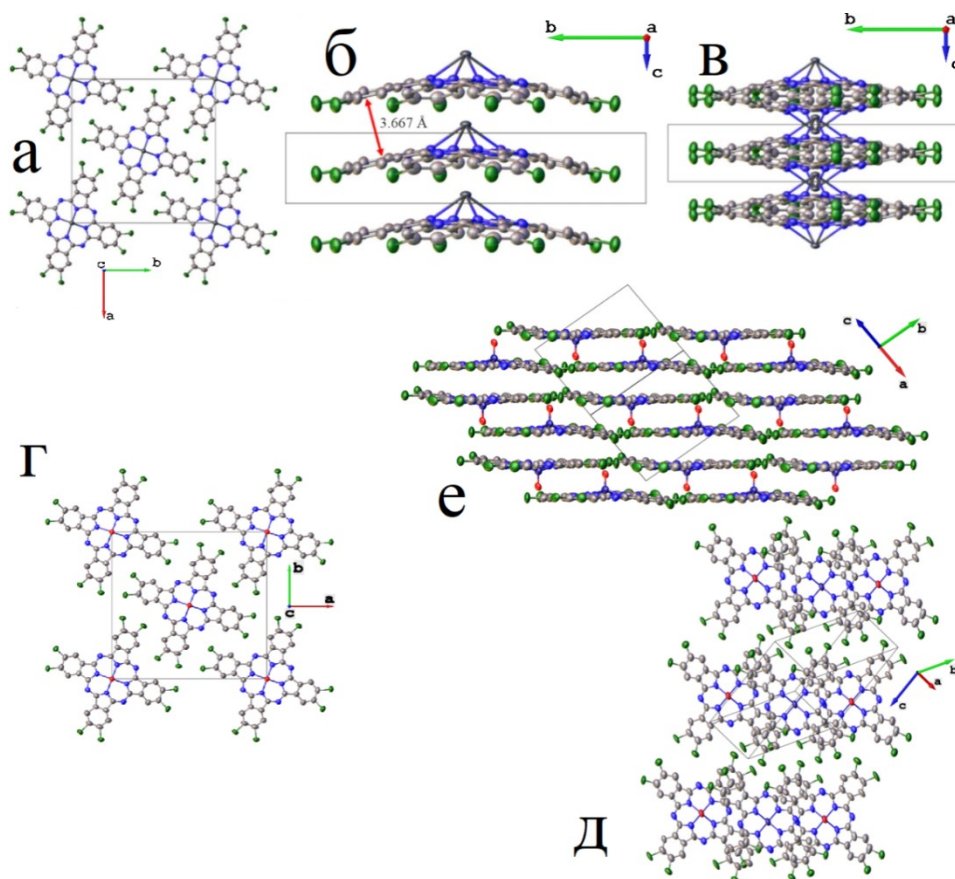


Рисунок 31. Упаковка молекул PbPcCl₄-p (а, б, в), VOPcCl₄-p (I) (г) и VOPcCl₄-p (II) (д, е)

Подводя краткий итог по исследованию структур MPcF₄-np и MPcCl₄-p (M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb), следует отметить, что подобно незамещенным или гексадекафторзамещенным аналогам для тетрафторзамещенных фталоцианинов MPcF₄-np, в которых атом фтора находится в непериферийном положении, характерно образование различных полиморфных модификаций. При этом для MPcF₄-p, которые были изучены ранее, полиморфизм не наблюдался. В свою очередь введение хлор-заместителей приводит к изменению упаковки и появлению структур, в которых изменяется угол между молекулами в соседних стопках, увеличивается расстояние между соседними молекулами в стопке или наблюдается разворот молекул друг относительно друга, что, по-видимому, связано с большим ионным радиусом атомов хлора.

3.2 Исследование температурной зависимости давления насыщенного пара MPcF₄-np (M = Cu, Zn, Fe, VO, Pb)

Важной особенностью фталоцианинов является их способность переходить в газовую фазу без разложения в условиях вакуума, что позволяет наносить их тонкие пленки из газовой фазы. Для успешной организации эксперимента по осаждению пленок, а также подбора условий осаждения важна такая характеристика соединений как летучесть. Количественной мерой летучести является давление насыщенного пара при

определенной температуре. Если измерить давление насыщенного пара в некотором температурном диапазоне и построить график в координатах $\ln(P)$ от T , то, допуская независимость теплоемкости от температуры в исследуемом диапазоне, можно рассчитать термодинамические параметры процесса парообразования соединений. Такие измерения были проведены для ряда фталоцианинов $M\text{PcF}_4\text{-np}$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{VO}$) с использованием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Эксперимент был проведен в тесном сотрудничестве с сотрудником лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений С.В. Трубиным. Для $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ было решено не проводить измерения давления насыщенных паров, поскольку порошок, по данным РФА, содержит сопоставимое количество двух полиморфных модификаций, поэтому полученные термодинамические данные оказались бы некорректными.

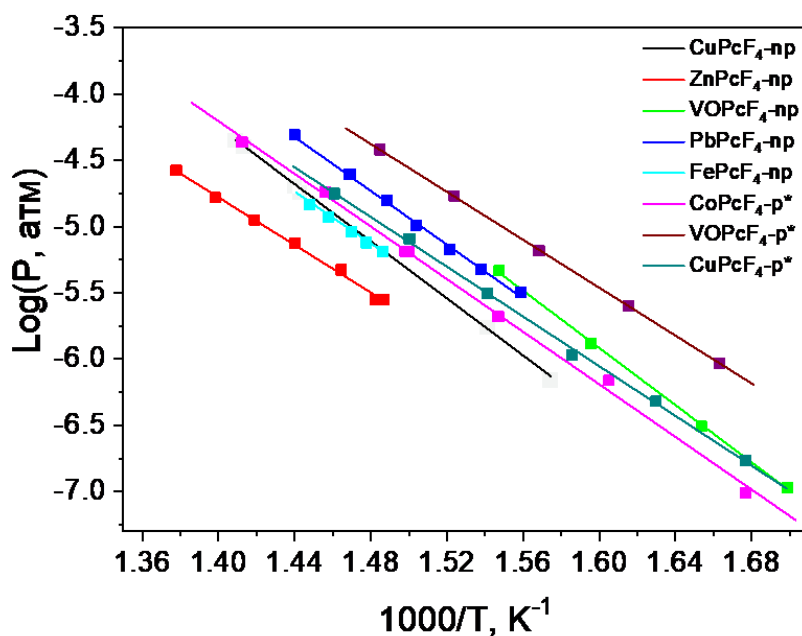


Рисунок 32. Температурная зависимость давления насыщенного пара $M\text{PcF}_4\text{-np}$ ($\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$) и $M\text{PcF}_4\text{-p}$ ($\text{Co}, \text{Cu}, \text{VO}$)

Из указанных $P(T)$ зависимостей были рассчитаны термодинамические параметры сублимации, которые представлены в Таблице 11. Аналогичные параметры комплексов $M\text{PcF}_4\text{-p}$, термодинамические параметры парообразования которых были рассчитаны ранее, также представлены в Таблице 11 для сравнения.

Таблица 11. Термодинамические параметры процесса сублимации $M\text{PcF}_4\text{-np}$ ($M = \text{Cu, Zn, Fe, VO, Pb}$)

Соединение	A	B	ΔH_T , ккал/моль	ΔS°_T , кал/(моль·К)	T, °C	Ссылка
$\text{CuPcF}_4\text{-np}$	10780	13.7	49.3 ± 3.0	49.6 ± 4.4	360-435	*
$\text{ZnPcF}_4\text{-np}$	8980	10.7	41.1 ± 1.1	35.7 ± 1.5	400-450	*
$\text{VOPcF}_4\text{-np}$	7885	9.4	36.1 ± 1.0	29.7 ± 1.5	315-450	*
$\text{PbPcF}_4\text{-np}$	10154	13.2	46.5 ± 1.5	47.1 ± 2.2	365-420	*
$\text{FePcF}_4\text{-np}$	9805	12.3	44.9 ± 5.1	42.9 ± 5.7	400-420	*
$\text{CoPcF}_4\text{-p}$	9932	9.7	45.4 ± 1.1	31.2 ± 1.6	320-435	[69]
$\text{VOPcF}_4\text{-p}$	9038	11.9	41.4 ± 1.5	41.2 ± 0.2	325-400	[69]
$\text{CuPcF}_4\text{-p}$	9384	9.0	42.9 ± 0.8	27.8 ± 1.1	320-415	[69]

*результаты, полученные в рамках данного исследования

Как видно из графиков, наиболее высокими значениями давления насыщенного пара обладают фталоцианины ванадила, при этом $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ является менее летучим, чем $\text{VOPcF}_4\text{-p}$. Различное давление пара соединений определяется особенностями их кристаллического строения и межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Основной вклад в энергию решетки кристалла вносят Ван-дер-Ваальсовы и электростатические контакты периферийных атомов соседних молекул, а также специфические взаимодействия, число и тип которых определяется способом упаковки молекул в кристалле. Использование поверхностей Хиршфельда позволяет визуализировать межмолекулярные контакты и провести более подробный и информативный сравнительный анализ межмолекулярных взаимодействий. Так, поверхности Хиршфельда $\text{VOPcF}_4\text{-np}$, картированные свойствами кривизны и индекса формы, показаны для двух неэквивалентных молекул в элементарной ячейке на Рисунке 33. «Лицевая» сторона $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ (I), отображенная со свойством кривизны, не имеет явных признаков π - π -взаимодействия, однако на поверхностях с индексом формы видны две пары красных и синих треугольников, указывающие на слабые π - π -взаимодействия между бензольными кольцами ($0^\circ/2.522 \text{ \AA}$ и $0^\circ/2.813 \text{ \AA}$). На «обратной» стороне $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ (I), нанесенной на поверхность, картированную индексом формы, видны π - π -взаимодействия между пиррольными кольцами ($3.30^\circ/0.921 \text{ \AA}$), которые также наблюдаются на изображениях кривизны поверхности в виде относительно большой плоской области. Молекулы первого типа (правый верхний угол на Рисунке 33) имеют взаимодействия между бензольным и пиррольным фрагментами ($6.30^\circ/1.390 \text{ \AA}$) и взаимодействия между квадрантами центрального макроцикла ($1.51^\circ/0.765 \text{ \AA}$). По сравнению с периферийно замещенным $\text{VOPcF}_4\text{-p}$ [5], как $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ (I), так и $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ (II) имеют менее тесные контакты

между ароматическими макроциклами, но более сильные контакты $F \cdots F$ и $F \cdots H$ между соседними молекулами, которые, по-видимому, вносят большой вклад в энергию решетки.

Фталоцианин свинца $PbPcF_4$ -np имеет схожие значения давления пара с $VOPcF_4$ -np. Анализ близких контактов показал, что «лицевая сторона» поверхности $PbPcF_4$ -np имеет четыре тесных контакта $Pb \cdots F$ (3.158-3.189 Å) с двумя соседними молекулами, а также пять слабых контактов $C \cdots C$. Кроме того, с левого и правого краев видна пара тесных контактов $F \cdots Pb$ между соседними молекулами (Рисунок 33). Таким образом, всего каждая молекула $PbPcF_4$ -np имеет два контакта 2.795 Å $F \cdots C$ и контакт 2.530 Å $F \cdots F$, а верхний край имеет один контакт 2.664 Å $F \cdots F$. На «обратной» стороне поверхности $PbPcF_4$ -np также имеется один контакт 2.664 Å $F \cdots F$ и несколько слабых контактов $C \cdots C$, $C \cdots N$ и $F \cdots F$ с двумя соседними молекулами.

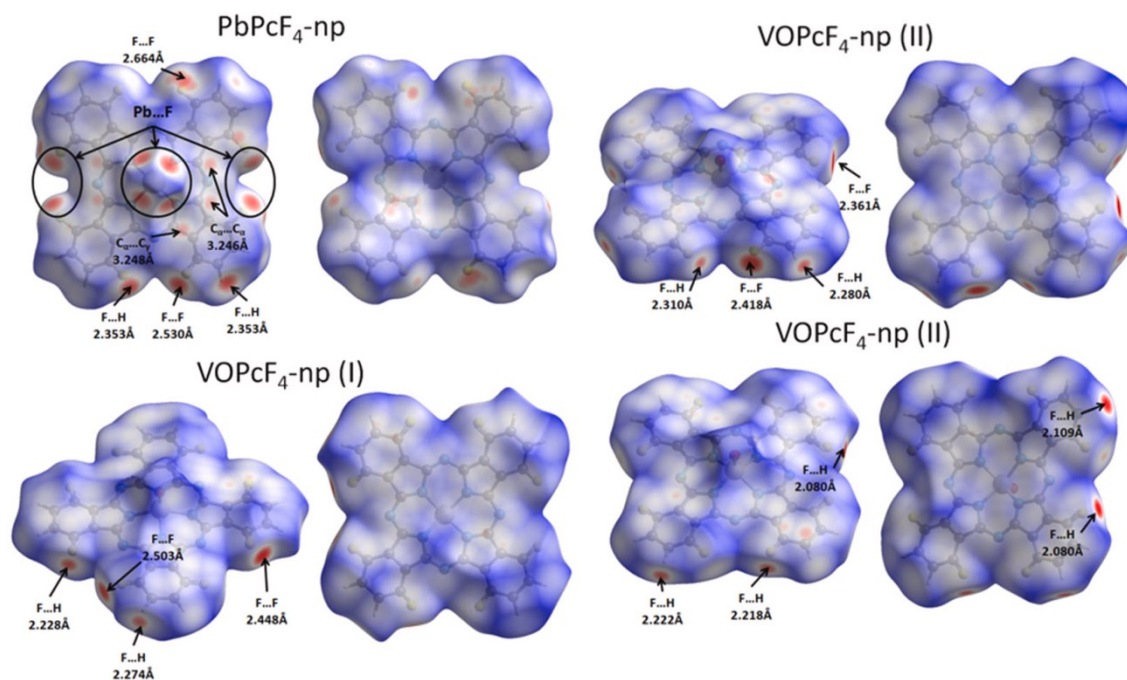


Рисунок 33. Поверхности Хиршфельда $PbPcF_4$ -np и $VOPcF_4$ -np, картированные d_{norm} в диапазоне -0.3-1.3

На Рисунке 34 показаны поверхности Хиршфельда планарных $MPcF_4$ -np, картированные по нормализованному контактному расстоянию d_{norm} в диапазоне -0.3-1.3. Красные пятна указывают на тесные межмолекулярные контакты, где расстояние между двумя атомами меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Для комплексов $CuPcF_4$ -np и $FePcF_4$ -np показаны две разные поверхности Хиршфельда, поскольку они имеют две симметрично независимые молекулы в своих кристаллических структурах. Между молекулами $CuPcF_4$ -np не обнаружено тесных контактов молекул в стопке;

единственные близкие контакты наблюдаются между $F \cdots F$ и $F \cdots H$. В $FePcF_4$ -np есть тесный контакт $Fe \cdots Fe$ (3.672 Å) в дополнение к контактам $F \cdots F$ и $F \cdots H$.

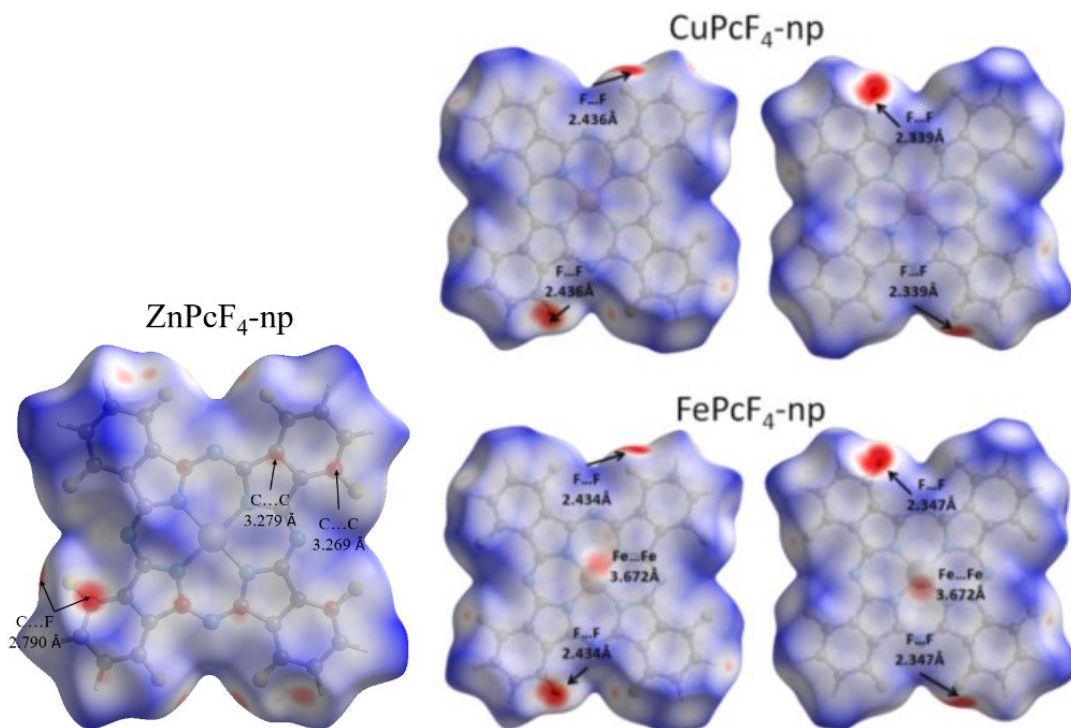


Рисунок 34. Поверхности Хиршфельда плоских $MPcF_4$ -np, картированные d_{norm} в диапазоне -0.3-1.3

Поверхности Хиршфельда для $CuPcF_4$ -np, $FePcF_4$ -np отображенные со свойством кривизны, выглядят как одна сплошная плоскость (Рисунок 35). При рассмотрении молекулы вдоль направления укладки стопок так, что одна идеально накладывается на последующую, становятся видны пары красных и синих треугольников внутри всех бензольных и пиррольных фрагментов, а также в четырех участках центрального макроцикла. Это указывает на π - π -взаимодействия между соседними молекулами в стопке. Если сравнивать короткие контакты в упаковках $MPcF_4$ -np и $MPcF_4$ -p, то можно отметить, что в них имеются сходные π - π -взаимодействия между молекулами в стопке, но при этом в случае $MPcF_4$ -np наблюдаются более близкие контакты $F \cdots F$ и $F \cdots H$ между молекулами в соседних стопках. Интересно, что, имея схожий мотив упаковки и межмолекулярные контакты, в совокупности со схожей молекулярной массой, $CuPcF_4$ -np и $FePcF_4$ -np имеют очень близкие зависимости давления насыщенного пара от температуры.

В $ZnPcF_4$ -np, который обладает наименьшими значениями давления насыщенного пара, также были обнаружены короткие контакты 2.790 Å $C \cdots F$ между атомом фтора и C_γ соседнего фталоцианина, а также ряд слабых контактов $C \cdots C$ (3.279 и 3.269 Å). Кроме

того, на поверхности Хиршфельда, которая картирована свойством кривизны, видно множество пар красных и синих треугольников, указывающих на сильное π - π -взаимодействие молекул в стопке (Рисунок 35). Таким образом, низкое давление пара $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$, по-видимому, может быть связано с π - π -взаимодействием молекул в стопке, а также с взаимодействием атомов фтора одной молекулы с атомом углерода C_γ соседнего фталоцианина, который имеет высокий δ^+ заряд из-за связи с F.

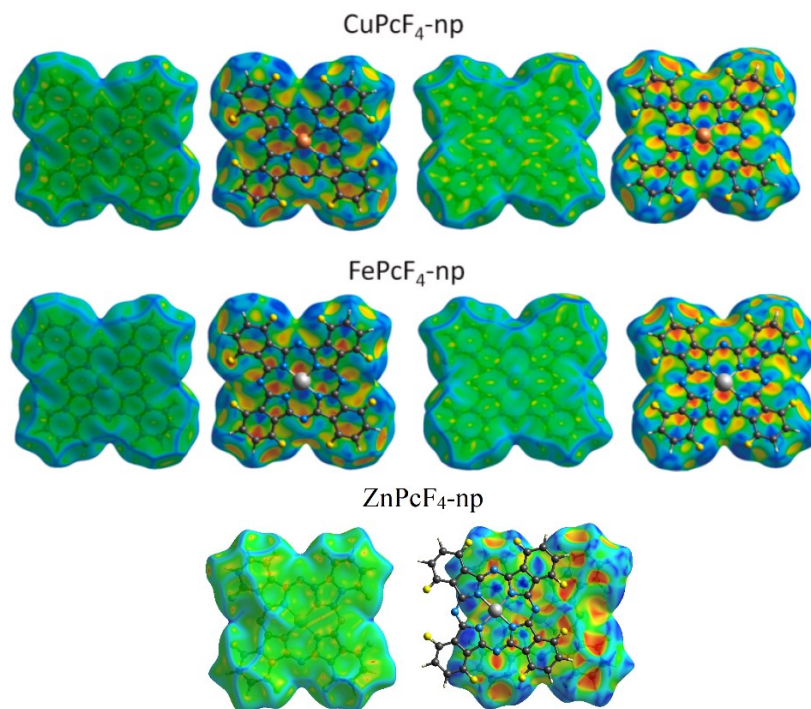


Рисунок 35. Поверхности Хиршфельда плоских $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$), картированные свойствами кривизны и индексом формы

Изменение энтальпии испарения при изменении центрального металла напрямую коррелирует с энергией кристаллической решетки соединений. Для расчета численных величин энергий использовалась программа CrystalExplorer с гибридным функционалом B3LYP/6-31G (d, p). Расчеты выполнены при непосредственном участии к.ф.-м.н. А.С. Сухих. Расчет проводился в ограниченном молекулярном кластере с радиусом 20 Å вокруг выбранной молекулы, после чего отдельно рассчитывались энергии взаимодействия между центральным и остальными фталоцианинами внутри кластера. Полная энергия решетки выражалась полусуммой всех полученных энергий, скорректированных с учетом нормировочных коэффициентов, которые были получены из эталонных соединений по методике, подробно описанной в [273]. Поскольку $\text{MPcF}_4\text{-np}$ могут образовывать несколько изомеров, энергия решетки рассчитывалась для каждого из них, поэтому в таблице даны минимальная, максимальная и средняя величина энергий решетки.

Таблица 12. Рассчитанные значения энергии кристаллической решетки $MPCF_4-np$ ($M = Cu, Zn, Fe, Pb, VO$) и $MPCF_4-p$ ($m = Fe, Cu, Co, VO$)

Соединение	Энергия решетки, (-ккал/моль)		
	Минимальная	Средняя	Максимальная
$CuPCF_4-np$	54.3	56.4	57.5
$ZnPCF_4-np$	57.9	58.7	59.5
$FePCF_4-np$	54.1	56.0	58.1
$VOPCF_4-np$	46.0	47.3	48.3
$CuPCF_4-p$	52.4	54.1	55.2
$CoPCF_4-p$	53.3	55.0	56.2
$VOPCF_4-p$	45.8	49.6	52.1

Следует отметить, что энтальпия испарения, указанная в Таблице 11, рассчитана для средней температуры интервала, при котором производились измерения давления насыщенных паров конкретного фталоцианина. Это значит, что рассматриваемые величины, будь они измерены в одном температурном интервале, немного отличались бы от указанных, т.к. в данном случае не учитывается изменение теплоемкости от температуры. Так, если приводить энтальпии испарения к одной температуре, например, к $400\text{ }^\circ\text{C}$, то для $VOPCF_4-p$ величина ΔH_T уменьшится, а для $ZnPCF_4-np$ – возрастет (в соответствии с уравнением Кирхгофа), поскольку средняя величина их температурного интервала равна $\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ и $\sim 425\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Учитывая погрешность измерений, поправки на изменение теплоемкости от температуры (которые могут давать существенный вклад в ΔH_T ввиду объемного органического каркаса), то ряд изменения ΔH_T среди $MPCF_4-np$ выглядит следующим образом: $VO > Cu \sim Pb \sim Fe \sim Zn$. Аналогичным образом меняется энергия кристаллической решетки, указанная в Таблице 12. Необходимо также отметить, что давление насыщенных паров не обязательно меняется в той же последовательности, что и ΔH_T или $E_{реш.}$, поскольку необходимо учитывать вклад энтропии, который сильно разнится для разных $MPCF_4$.

3.3 Исследование колебательных спектров тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов

В данной части работы изучены экспериментальные и расчетные колебательные спектры фталоцианинов $MPCF_4-np$, $MPCl_4-p$, а также $ZnPCHal_x$. Проведено отнесение характеристических полос колебаний к рассчитанным методом теории функционала плотности DFT, а также изучено влияние центрального металла и заместителей на

положение характеристических полос. Расчеты проводили с использованием пакета программ GAMESS, гибридного функционала hybrid-GGA B3LYP, базиса def2-TZVPP в тесном сотрудничестве с к.ф.-м.н. Красновым П.О («Сибирский федеральный университет»).

3.3.1 Влияние положения атома фтора на колебательные спектры $\text{MPCF}_4\text{-np}$

Были изучены как ИК-, так и КР-спектры $\text{MPCF}_4\text{-np}$ и проведен их сравнительный анализ со спектрами $\text{MPCF}_4\text{-p}$. Условные обозначения позиций атомов в молекуле фталоцианина показаны на Рисунке 36.

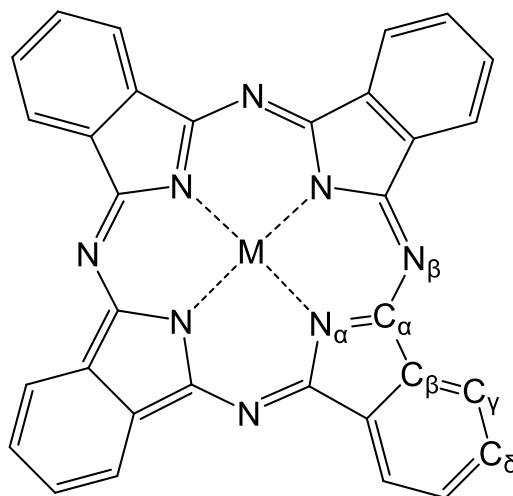


Рисунок 36. Условные обозначения позиций атомов в молекуле фталоцианина

В таблице 13 на примере $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ в сравнении с $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ представлены длины связей, полученные по данным PCA и DFT расчетов оптимизированных молекул [72].

Таблица 13. Экспериментальные и рассчитанные длины связей в ZnPcF_4 (Å)

	Эксперимент		DFT
	$\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ [34]	$\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ [72]	$\text{ZnPcF}_4\text{-np}$
Zn-N_α	1.979	1.983	2.003
$\text{C}_\alpha\text{-N}_\alpha$	1.378	1.373	1.365
$\text{C}_\alpha\text{-N}_\beta$	1.338	1.331	1.325
$\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$	1.454	1.456	1.460
$\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$	1.392	1.387	1.389
$\text{C}_\beta\text{-C}_\delta$	1.396	1.398	1.410
$\text{C}_\gamma\text{-C}_\delta$	1.381	1.379	1.389
$\text{C}_\delta\text{-C}_\delta$	1.386	1.389	1.389
$\text{C}_\gamma\text{-H}$	0.950	0.930	1.081
$\text{C}_\delta\text{-H}$	0.950	0.950	1.082
$\text{C}_\gamma\text{-F}$	-	1.203	1.342
$\text{C}_\delta\text{-F}$	1.332	-	-

Изменение положения F-заместителей не приводит к существенному изменению длин связей в молекулах. Расчетные и средние экспериментальные длины связей хорошо согласуются друг с другом с отклонением в пределах 0.02 Å.

Так как $\text{MPCF}_4\text{-nr}$ содержит смесь региоизомеров, DFT-расчеты колебательных спектров были проведены для всех четырех изомеров, относящихся к точечным группам симметрии D_{2h} , C_{4h} , C_{2v} и C_s . Сравнение экспериментальных и рассчитанных ИК-спектров показано на Рисунке 37.

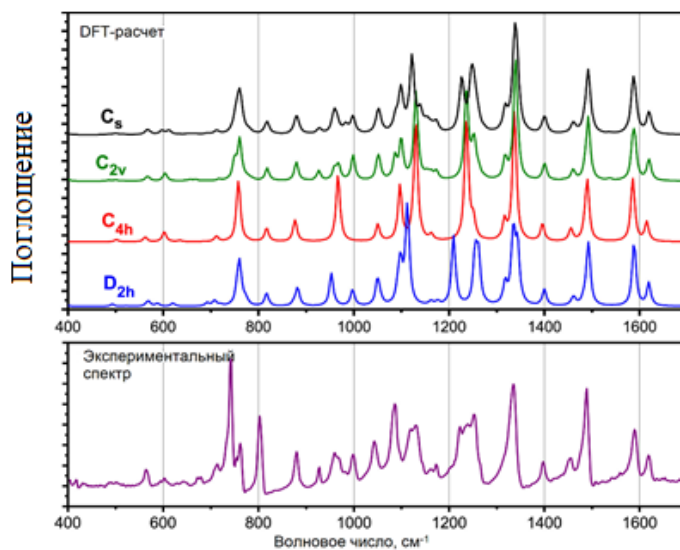


Рисунок 37. Экспериментальный и рассчитанные ИК-спектры $\text{ZnPCF}_4\text{-nr}$

На Рисунке 37 видно, что интенсивность и частота некоторых колебаний макроцикла зависят от его симметрии, причем наиболее заметные различия наблюдаются в диапазонах $920\text{-}1290\text{ см}^{-1}$ и $450\text{-}600\text{ см}^{-1}$, особенно для полос со значительным вкладом колебаний связи C-F и C-H. Очевидно, что экспериментальный ИК-спектр $\text{ZnPCF}_4\text{-nr}$ представляет из себя суперпозицию спектров региоизомеров, однако оценить вклад каждого из них достаточно сложно. Например, экспериментальный ИК-спектр $\text{ZnPCF}_4\text{-nr}$ содержит три полосы при 928 , 960 и 967 см^{-1} , тогда как в расчетных спектрах D_{2h} (при 967 см^{-1}) и C_{4h} (при 951 см^{-1}) имеется только одна интенсивная полоса. В то же время в спектрах изомеров симметрии C_{2v} и C_s присутствуют все три линии. Точно так же группа полос от 1200 до 1255 см^{-1} не может быть описана только спектром одного изомера. Так, в расчетном спектре изомера D_{2h} присутствуют, как минимум, три интенсивные полосы при 1209 , 1259 и 1262 см^{-1} , в то время как в изомерах с симметрией C_{2v} и C_{4h} эти полосы смещены, а их максимумы расположены при 1236 см^{-1} с плечами около 1250 см^{-1} . Теоретический спектр изомера C_s содержит несколько полос с положением наиболее

интенсивных пиков при 1228 и 1256 см^{-1} . Визуально экспериментальный спектр наиболее похож на спектр изомера с точечной группой симметрии C_s , поэтому для отнесения полос колебаний использовался именно он. Экспериментальные колебательные волновые числа неплохо согласуются с расчетными значениями, отклонение составило не более 10 см^{-1} в спектре КР и 12 см^{-1} в ИК-спектре. Экспериментальные и расчетные волновые числа наиболее интенсивных полос и их отнесение приведены в Таблице 14.

Таблица 14. Экспериментальные и расчетные волновые числа (см^{-1}) и отнесение наиболее интенсивных полос в ИК- и КР-спектрах $\text{ZnPcF}_4\text{-nr}$ (C_s симметрия)

Эксп. волн. числа, см^{-1}		Расчетные волн. числа (интенсивность), см^{-1}	Отнесение полос
ИК	К Р		
1618сл	1620ср	1621 (0.53), 1620 (0.97), 1618 (0.71)	$C_\gamma\text{-}C_\delta$, $C_\beta\text{-}C_\gamma$
1589с		1590 (1.96), 1587 (3.05), 1585 (0.96)	$C_\delta\text{-}C_\delta$, $C_\beta\text{-}C_\gamma$, $C_\beta\text{-}C_\beta$
	1558сл	1536 (0.08)	$N_\beta\text{-}C_\alpha$
	1500с	1499 (0.07)	$N_\beta\text{-}C_\alpha$, $C_\alpha\text{-}C_\beta$
1488с		1495 (3.29), 1494 (2.13), 1493 (1.33)	$C_\gamma\text{-}C_\delta$, $C_\beta\text{-}C_\gamma$
	1460ср	1490 (0.08), 1484 (0.31)	$C_\gamma\text{-}C_\delta$, $N_\beta\text{-}C_\alpha$
1454ср		1463 (0.63), 1461 (0.48)	$N_\beta\text{-}C_\alpha$
	1434ср	1442 (0.04)	$N_\beta\text{-}C_\alpha$
	1425п	1425 (0.01)	Деф. бензол, $C_\alpha\text{-}C_\beta\text{-}C_\gamma$
1398ср	1402с	1402 (0.79), 1400 (1.03), 1397 (0.05)	Дышащие колебания макроцикла, $N_\beta\text{-}C_\alpha$, $C_\beta\text{-}C_\gamma\text{-}H$, $C_\gamma\text{-}C_\delta\text{-}H$
	1342ср	1352 (0.04)	$C_\delta\text{-}C_\delta$, $C_\beta\text{-}C_\alpha$, $C_\beta\text{-}C_\beta$, $C_\delta\text{-}C_\delta\text{-}H$
1335с		1342 (5.44), 1339 (7.14)	$C_\delta\text{-}C_\delta$, $C_\beta\text{-}C_\gamma$, $C_\beta\text{-}C_\beta$, $C_\gamma\text{-}C_\delta$, $N_\beta\text{-}C_\alpha$
1315п		1319 (1.02), 1318 (1.25)	$N_\alpha\text{-}C_\alpha$
	1276ср	1298 (0.01)	$N_\alpha\text{-}C_\alpha$
1251ср	1253сл	1262 (0.99), 1256 (1.87), 1253 (0.91), 1251 (1.67), 1248 (4.15)	$N_\alpha\text{-}C_\alpha$, $C_\beta\text{-}C_\alpha$, $C_\gamma\text{-}F$, $C_\gamma\text{-}C_\delta$, $C_\gamma\text{-}C_\delta\text{-}H$
1223ср		1228 (5.63)	$C_\beta\text{-}C_\alpha$, $C_\beta\text{-}C_\gamma\text{-}H$, $C_\gamma\text{-}F$
1171ср	1173сл	1174 (1.04)	Деф. изоиндол, $C_\beta\text{-}C_\gamma\text{-}H$, $N_\alpha\text{-}Zn\text{-}N_\alpha$
1162сл		1164 (0.39), 1156 (0.81), 1151 (0.28)	$C_\gamma\text{-}C_\delta\text{-}H$, $C_\delta\text{-}C_\delta\text{-}H$, $N_\alpha\text{-}C_\alpha$
1129ср	1138сл	1140 (2.05)	Деф. изоиндол, $N_\alpha\text{-}Zn\text{-}N_\alpha$
1120ср		1123 (8.06)	$N_\alpha\text{-}C_\alpha$, $C_\alpha\text{-}N_\beta\text{-}C_\alpha$, $C_\beta\text{-}C_\gamma\text{-}H$
1086с	1084с	1100 (1.88), 1099 (2.59)	Деформация пиррола

Продолжение Таблицы 14

1078сл		1089 (1.45)	Деформация макроцикла
1043ср	1047сл	1055 (0.67), 1053 (0.36), 1051 (1.61)	C_{β} - C_{γ} -H, C_{δ} - C_{δ} -H
998сл		998 (1.80)	Деф. изоиндол, C_{γ} -F
982сл	980сл	984 (0.83)	Деф. изоиндол, C_{γ} -F
967п	964сл	966 (1.05)	C_{β} - C_{γ} - C_{δ} , C_{γ} -F
960ср		959 (2.18)	C_{α} - N_{β} - C_{α} , C_{γ} -F
928сл	928сл	928 (0.58)	Деформация макроцикла, C_{γ} -F
879ср		881 (1.48), 878 (0.66)	Деформация макроцикла, C_{α} - N_{β} - C_{α}
	840п	837 (0.02)	Деформация макроцикла
	836сл	820 (0.47)	ООР-колебания C_{β} - C_{β} - C_{α} - C_{γ} , C_{β} - C_{β} - C_{γ} - C_{δ} , C_{γ} - C_{β} - C_{β} - C_{γ} , C_{α} - C_{β} - C_{α} - C_{β}
	807сл	818 (0.22)	ООР-колебания C_{γ} - C_{δ} - C_{δ} - C_{γ} , C_{β} - C_{β} - C_{α} - C_{γ} , C_{β} - C_{γ} - C_{δ} - C_{δ} , C_{γ} - C_{β} - C_{β} - C_{γ}
802с	788сл	817 (0.61)	ООР-колебания C_{β} - C_{β} - C_{α} - C_{γ} , C_{β} - C_{β} - C_{γ} - C_{δ} , C_{γ} - C_{β} - C_{β} - C_{γ} , C_{γ} - C_{δ} - C_{δ} -H, C_{α} - N_{α} - C_{α} - N_{β}
762сл	763п	783 (0.13)	Деформация макроцикла
754сл	750с	778 (0.21)	ООР-колебания N_{α} -Zn- N_{α} - C_{α} , C_{α} - N_{α} -Zn- N_{α} , C_{α} - C_{β} - C_{γ} - C_{δ} , C_{β} - C_{α} - C_{β} - C_{β}
742с		765 (0.89)	Деформация макроцикла
		760 (3.49)	ООР-колебания C_{α} - N_{α} -Zn- N_{α} , N_{α} -Zn- N_{α} - C_{α} , C_{α} - N_{α} - C_{α} - C_{β} , C_{β} - C_{β} - C_{γ} - C_{δ}
		756 (0.73)	N_{α} - C_{α} - C_{β} , N_{β} - C_{α} - C_{β}
		753 (0.71)	ООР-колебания N_{α} -Zn- N_{α} - C_{α} , N_{β} - C_{α} - C_{β} - C_{β} , C_{α} - N_{β} - C_{α} - C_{β} , C_{α} - N_{α} - C_{α} -Zn, C_{α} - N_{α} - C_{α} - C_{β} , C_{β} - C_{α} - C_{β} - C_{β} , C_{β} - C_{β} - C_{γ} - C_{δ}
		751 (0.60)	C_{α} - N_{α} - C_{α} , N_{β} - C_{α} - C_{β}
712сл		712 (0.38)	Деформация макроцикла, Zn- N_{α}
678сл	682ср	691 (0.09)	ООР-колебания C_{β} - C_{γ} - C_{δ} - C_{δ} , C_{γ} - C_{δ} - C_{δ} - C_{γ} , C_{α} - N_{α} - C_{α} - N_{β} , C_{γ} - C_{β} - C_{β} - C_{γ} , C_{β} - C_{β} - C_{γ} - C_{δ}
671сл	674п	667 (0.07)	Деформация макроцикла, Zn- N_{α}
642сл	638с	652 (0.06)	ООР C_{α} - C_{β} - C_{β} - C_{γ} , C_{α} - N_{α} - C_{α} - N_{β} , C_{α} - C_{β} - C_{γ} - C_{δ}
602сл	603сл	612 (0.45)	Деформация макроцикла, Zn- N_{α}
594сл		597 (0.41)	Деформация макроцикла
564сл	569ср	569 (0.28), 566 (0.14), 565 (0.14)	Деформация макроцикла, C_{β} - C_{γ} -F
	516п	517 (0.03)	C_{δ} - C_{γ} -F
	510ср	508 (0.04)	C_{δ} - C_{γ} -F, Zn- N_{α}
499сл		499 (0.13)	C_{δ} - C_{γ} -F, Zn- N_{α}
405сл	401сл	398 (0.12)	C_{β} - C_{γ} -F
	333сл	329 (0.05)	C_{β} - C_{γ} -F
	265сл	262 (0.01)	Zn- N_{α}
	244ср	244 (0.07)	Zn- N_{α} , N_{α} -Zn- N_{α}
	221п	221 (0.01)	N_{α} -Zn- N_{α}
	213сл	211 (0.00)	N_{α} -Zn- N_{α} , C_{α} - N_{β} - C_{α}

КР и ИК-спектры $ZnPcF_4$ -р для сравнения приведены на Рисунке 38а, б.

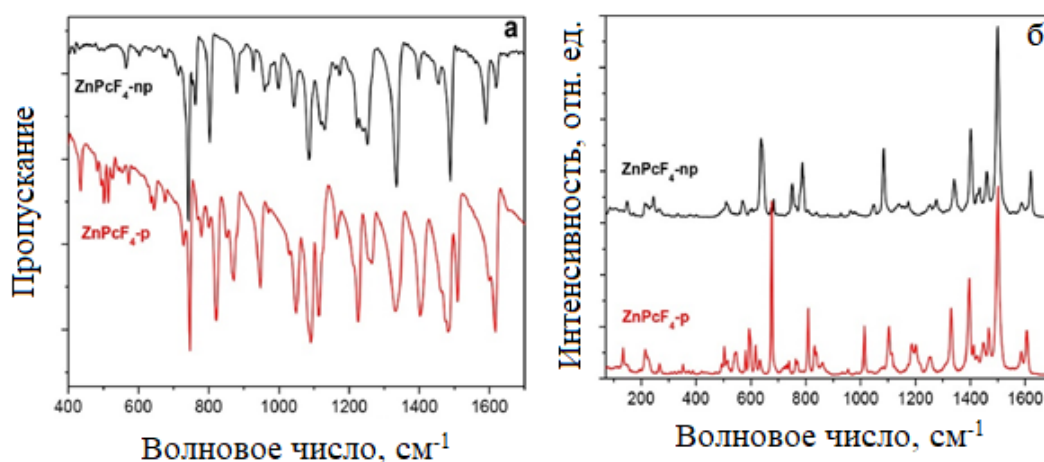


Рисунок 38. Сравнение ИК (а) и КР (б) спектров $ZnPcF_4$ -np и $ZnPcF_4$ -р

КР-спектр $ZnPcF_4$ -np в диапазоне от 1350 до 1620 cm^{-1} очень похож на спектр $ZnPcF_4$ -р. Полосы в этом диапазоне могут быть отнесены к валентным колебаниям связей $C=C$ и $C=N$. Полоса 1620 cm^{-1} , соответствующая $\nu(C=C)$, смещается в сторону более низких частот (1614 cm^{-1}) в спектре $ZnPcF_4$ -р. В то же время ИК-спектры $ZnPcF_4$ -np и $ZnPcF_4$ -р в этом диапазоне различаются, так как введение F-заместителей в разные положения приводит к изменению дипольного момента при колебаниях $\nu(C_{\beta}=C_{\gamma})$ и $\nu(C_{\gamma}=C_{\delta})$.

Полосы в диапазоне 1150-1400 cm^{-1} в КР- и ИК-спектрах обоих фталоцианинов могут быть отнесены к деформационным колебаниям изоиндольных и пиррольных фрагментов, однако, интенсивность и положение некоторых полос (например, 1398, 1251 cm^{-1} в ИК-спектрах $ZnPcF_4$ -np) различаются в основном за счет разного вклада деформационных колебаний $\delta(C_{\beta}C_{\gamma}H)$ и $\delta(C_{\delta}C_{\delta}H)$. Положение полос в интервале 1200-1270 cm^{-1} в спектрах $ZnPcF_4$ -р также отличается за счет участия валентных колебаний $\nu(C_{\gamma}-F)$. В ИК-спектре $ZnPcF_4$ -np полосы с максимальным вкладом валентных колебаний $\nu(C_{\gamma}-F)$ лежат при 1233 и 1251 cm^{-1} , а в спектре $ZnPcF_4$ -р полосы с вкладом $C_{\delta}-F$ расположены при 1225 и 1264 cm^{-1} .

Изменение положения F-заместителя также приводит к сдвигу полос в области 600-900 cm^{-1} в ИК-спектрах, соответствующих деформациям макроцикла и валентным колебаниям $\nu(Zn-N_{\alpha})$, т.к. они смешиваются с деформационными колебаниями $\delta(C_{\gamma}C_{\gamma}H)$ и $\delta(C_{\delta}C_{\delta}H)$. Из-за развитой π -системы молекулы фталоцианина форма всех колебаний сложная, и поэтому выделить колебания $M-N_{\alpha}$ в чистом виде достаточно проблематично, однако в ИК-спектрах $ZnPcF_4$ -np необходимо отметить колебания при 499, 602, 671,

712 cm^{-1} с существенным вкладом $\nu(\text{M-N}_a)$. В КР-спектрах эти колебания наблюдаются при $244, 265, 510, 603$ и 674 cm^{-1} . Их интенсивность и положение также различаются из-за различного вклада $\delta(\text{C}_\delta\text{C}_\delta\text{F})$, $\delta(\text{C}_\gamma\text{C}_\delta\text{C}_\delta)$ и $\delta(\text{C}_\delta\text{C}_\gamma\text{F})$.

3.3.2 Влияние центрального металла на колебательные спектры $\text{MPcF}_4\text{-np}$

Исследовано влияние иона центрального металла на колебательные спектры $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($\text{M} = \text{Zn, Co, Cu, Fe, VO, Pb}$). Как КР-, так и ИК-спектры $\text{MPcF}_4\text{-np}$ с разными центральными катионами очень похожи друг на друга (Рисунок 39а и Рисунок 40а, соответственно).

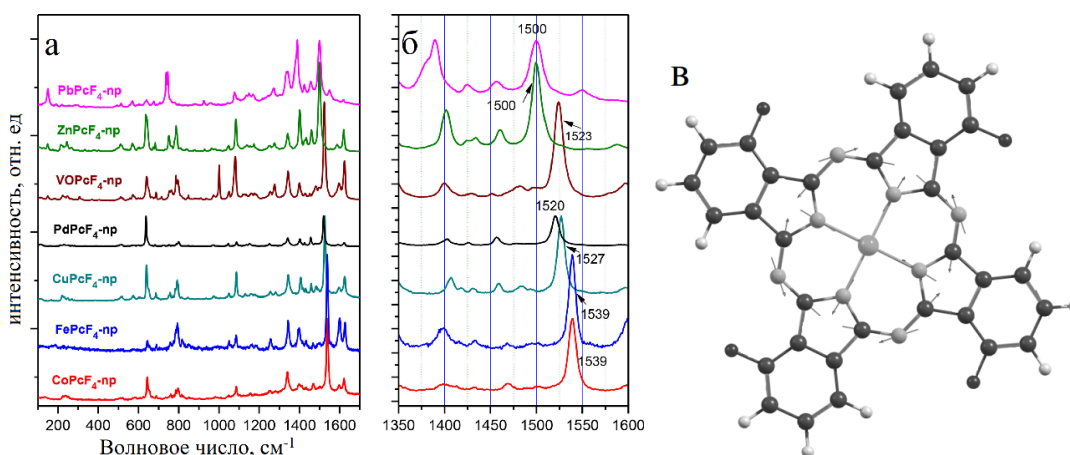


Рисунок 39. КР-спектры фталоцианинов $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($\text{M} = \text{Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO}$) (а), область, чувствительная к замене центрального металла (б) и форма колебания при 1500 cm^{-1} в КР-спектре $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ (в)

Область, которую в литературе называют маркером центральных катионов [101,274], находится в диапазоне от 1350 до 1550 cm^{-1} , и отдельно выделена на Рисунке 39б и Рисунке 40б.

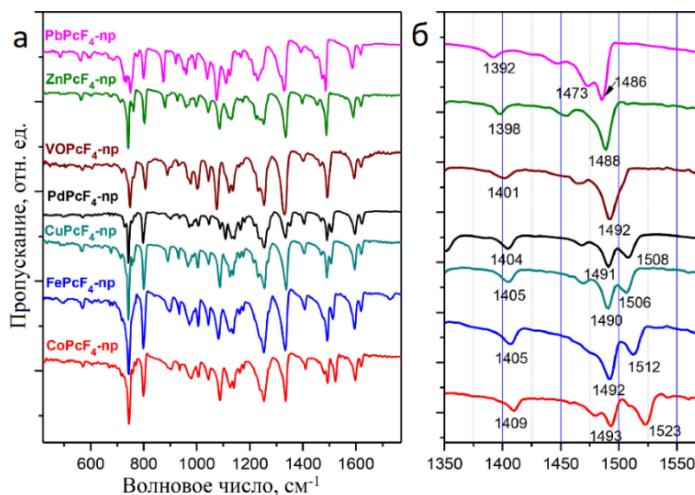


Рисунок 40. ИК-спектры фталоцианинов $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($\text{M} = \text{Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO}$)

В КР-спектрах $\text{MPcF}_4\text{-np}$ полоса, чувствительная к центральному металлу, смещается от 1539 для $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ до 1500 cm^{-1} для $\text{PbPcF}_4\text{-np}$. Эта полоса характеризуется смещением атомов N_α и N_β , задействованных в образовании внутренней полости (Рисунок 39в), а ее положение коррелирует с изменением расстояния $\text{N}_\alpha\text{-M-N}_\alpha$. Так, при увеличении расстояния $\text{N}_\alpha\text{-M-N}_\alpha$ в молекулах $\text{MPcF}_4\text{-np}$ частота колебания этой полосы в спектрах уменьшается: Co (3.83 Å) > Fe (3.86 Å) > VO (3.87 Å) > Cu (3.9 Å) > Zn (3.98 Å) ~ Pb (3.98 Å). Аналогичная зависимость наблюдалась и в колебательных спектрах MPc , $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и MPcF_{16} [71]. На Рисунке 41 для примера представлена диаграмма зависимости частоты колебаний, чувствительных к центральным ионам, в КР-спектрах от расстояния $\text{N}_\alpha\text{-M-N}_\alpha$ в молекулах $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{MPcF}_4\text{-np}$.

В ИК-спектрах производных $\text{MPcF}_4\text{-np}$ также присутствуют две полосы, демонстрирующие значительный сдвиг при варьировании центральных катионов. Одна из них уменьшается с 1409 cm^{-1} (для $\text{CoPcF}_4\text{-np}$) до 1392 cm^{-1} (для $\text{PbPcF}_4\text{-np}$), вторая сдвигается от 1523 cm^{-1} (для $\text{CoPcF}_4\text{-np}$) до 1473 cm^{-1} (для $\text{PbPcF}_4\text{-np}$). Подобно полосам в КР-спектрах, эти колебания также связаны со смещением атомов, которые принимают участие в образовании внутренней полости фталоцианинового кольца, что делает их чувствительными к замене центрального атома.

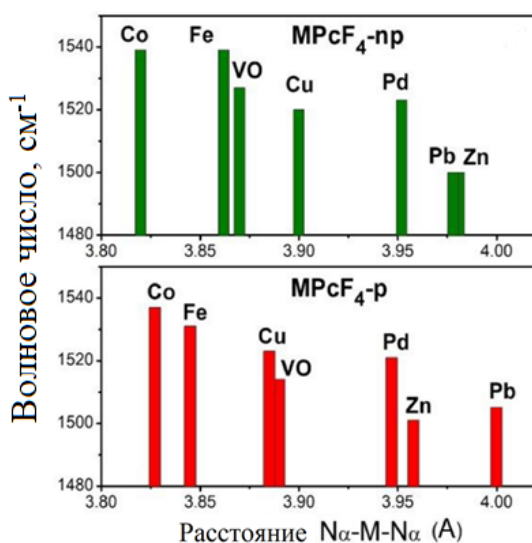


Рисунок 41. Зависимость волнового числа полос колебаний в КР-спектрах от расстояния $\text{N}_\alpha\text{-M-N}_\alpha$ в молекулах $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{MPcF}_4\text{-np}$

КР- и ИК-спектры $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ представлены на Рисунках 42 и 43. В КР-спектрах можно выделить полосу, которая смещается от 1499 cm^{-1} для $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ до 1546 cm^{-1} для $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$. Как и в случае F-замещенных фталоцианинов, ее положение коррелирует с расстоянием $\text{N}_\alpha\text{-M-N}_\alpha$, которое изменяется в следующем ряду: Co (3.80 Å) > Fe (3.86 Å) > Cu (3.88 Å) > VO (3.96 Å) > Zn (3.96 Å) ~ Pb (4.00 Å).

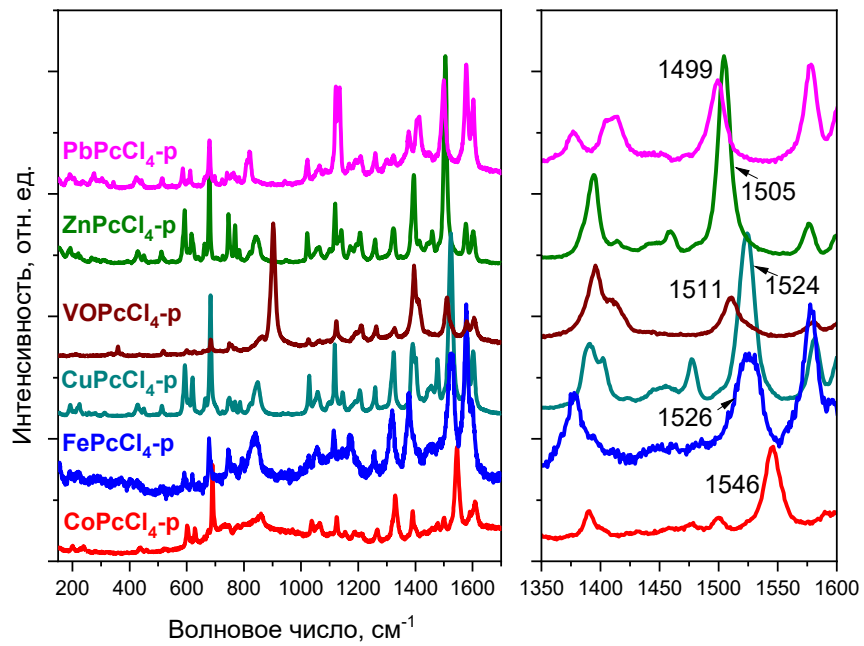


Рисунок 42. КР-спектры фталоцианинов $M\text{PcCl}_4\text{-p}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{VO}$)

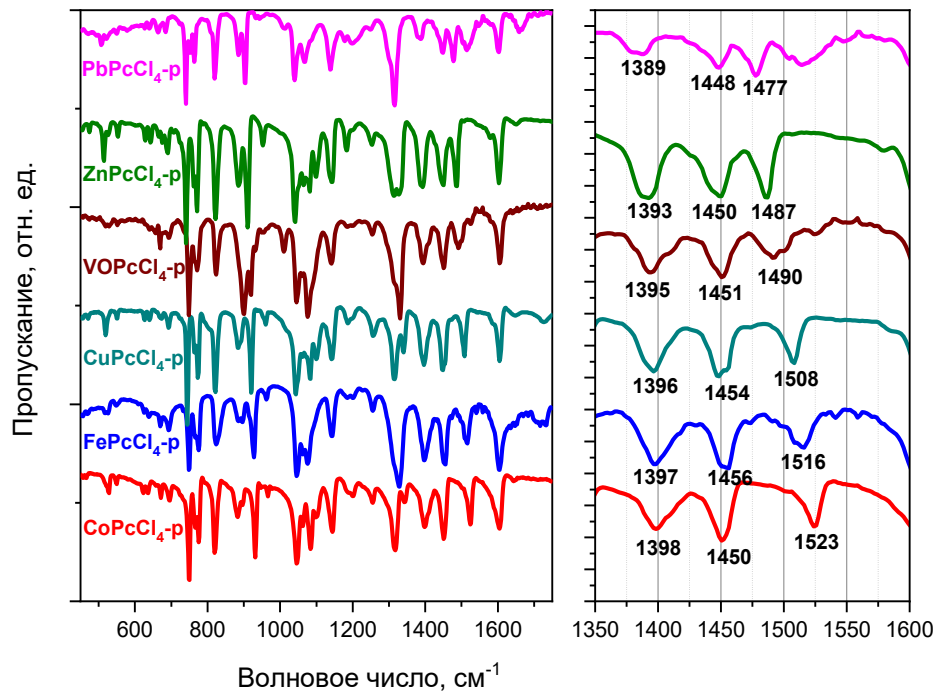


Рисунок 43. ИК-спектры фталоцианинов $M\text{PcCl}_4\text{-p}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{VO}$)

Зависимость волнового числа в КР-спектрах $M\text{PcCl}_4\text{-p}$ от расстояния $N_\alpha\text{-M-N}_\alpha$ показана на диаграмме (Рисунок 44).

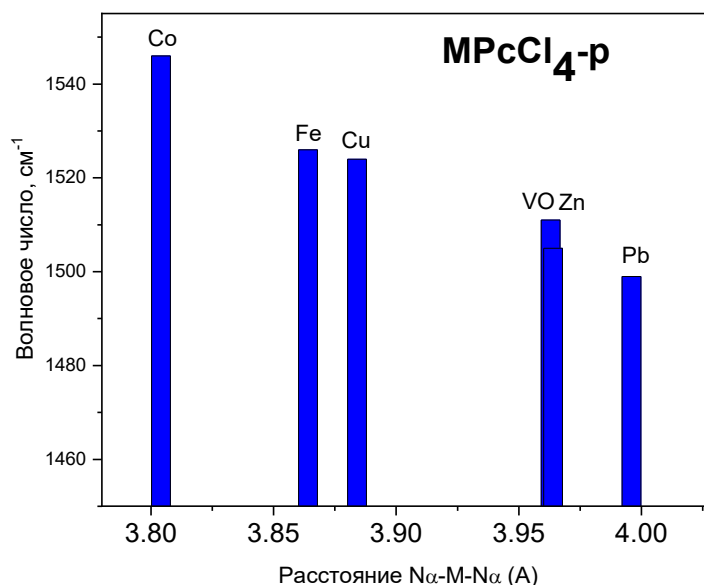


Рисунок 44. Зависимость волнового числа колебаний в КР-спектрах от расстояния N_{α} -M- N_{α} в молекулах $MPcCl_4-p$

В ИК-спектрах $MPcCl_4-p$ можно выделить три полосы в диапазонах $1389-1398 \text{ cm}^{-1}$, $1448-1456 \text{ cm}^{-1}$ и $1477-1523 \text{ cm}^{-1}$, чувствительные к изменению центрального металла-комплексообразователя, которые в той или иной степени связаны со смещением атомов N_{α} и N_{β} , задействованных в образовании внутренней полости.

3.3.3 Влияние природы атома галогена на колебательные спектры $ZnPcHal_4$

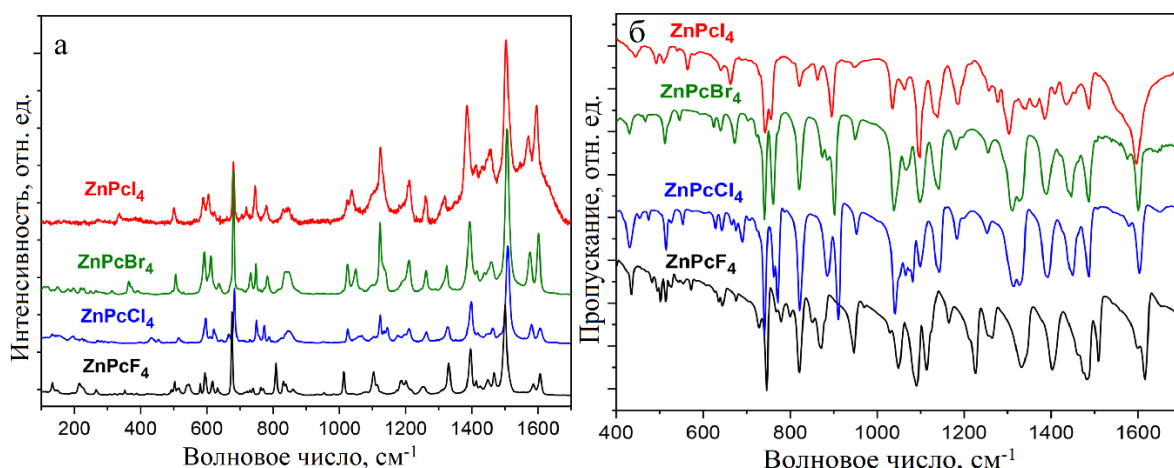
Влияние природы галоген-заместителя на колебательные спектры тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов исследовали на примере соединений цинка $ZnPcHal_4-p$ ($Hal = F, Cl, Br, I$). Отнесение полос в спектрах было выполнено на основе DFT расчетов. Как видно из Таблицы 15, длина связи в молекулах хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании монокристаллов $ZnPcF_4-p$ и $ZnPcCl_4-p$ [34,275].

Изменение галоген-заместителя приводит не только к сдвигу полос колебаний бензольных колец ($1400-1600 \text{ cm}^{-1}$) и изменению их интенсивности, но и к соответствующим изменениям полос, соответствующих деформационным колебаниям макроцикла и изоиндольных фрагментов, лежащих в интервале от 800 до 1400 cm^{-1} . Это происходит из-за значительного вклада колебаний C-Hal, что особенно заметно в ИК-спектрах.

Таблица 15. Экспериментальные и расчетные значения длин связей (Å) в $ZnPcHal_4-p$

	$ZnPcF_4-p$		$ZnPcCl_4-p$		$ZnPcBr_4-p$	$ZnPcI_4-p$
	Эксп.[34]	DFT	Эксп. [275]	DFT	DFT	DFT
$Zn-N_\alpha$	1.979	2.001	1.984	2.001	2.001	2.001
$C_\alpha-N_\alpha$	1.378	1.367	1.372	1.367	1.367	1.367
$C_\alpha-N_\beta$	1.338	1.326	1.330	1.326	1.325	1.325
$C_\alpha-C_\beta$	1.454	1.459	1.457	1.459	1.459	1.459
$C_\beta-C_\gamma$	1.392	1.391	1.391	1.390	1.390	1.390
$C_\beta-C_\delta$	1.396	1.407	1.407	1.406	1.406	1.406
$C_\gamma-C_\delta$	1.381	1.385	1.374	1.387	1.388	1.389
$C_\delta-C_\delta$	1.386	1.397	1.387	1.402	1.401	1.403
$C_\gamma-H$	0.950	1.081	-	1.081	1.081	1.081
$C_\delta-H$	0.950	1.081	-	1.081	1.080	1.081
$C_\delta-Hal$	1.332	1.349	1.680	1.745	1.910	2.112

Экспериментальные КР- и ИК-спектры показаны на Рисунке 45а, б соответственно.

Рисунок 45. КР- (а) и ИК- (б) спектры $ZnPcHal_4-p$ (Hal = F, Cl, Br, I)

Различная масса и электроотрицательность атомов галогенов приводят к значительному изменению дипольного момента, возникающего при этих колебаниях, что обуславливает изменение как частоты колебаний, так и интенсивности соответствующих полос. Колебания с наибольшим вкладом $\nu(C-F)$ наблюдаются в диапазоне $1225-1000\text{ см}^{-1}$, с вкладом $\nu(C-Cl)$ – в интервале $1090-850\text{ см}^{-1}$, а с вкладом $\nu(C-Br)$ и $\nu(C-I)$ – в интервале $950-850\text{ см}^{-1}$.

3.4 Исследование тонких пленок

Фталоцианины могут применяться в качестве активных слоев в транзисторах и химических сенсорах. Обычно их используют в виде поликристаллических пленок, структура и морфология которых оказывает сильное влияние на свойства конечного

материала. В данном разделе обсуждается структурная организация и морфология пленок исследуемых соединений.

3.4.1 Исследование тонких пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$

Порошки и тонкие пленки $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{VO}, \text{Fe}, \text{Pb}$) были исследованы методом РФА. Экспериментальные дифрактограммы порошков и тонких пленок, а также дифрактограммы, рассчитанные из данных рентгеноструктурного анализа, представлены на Рисунке 46.

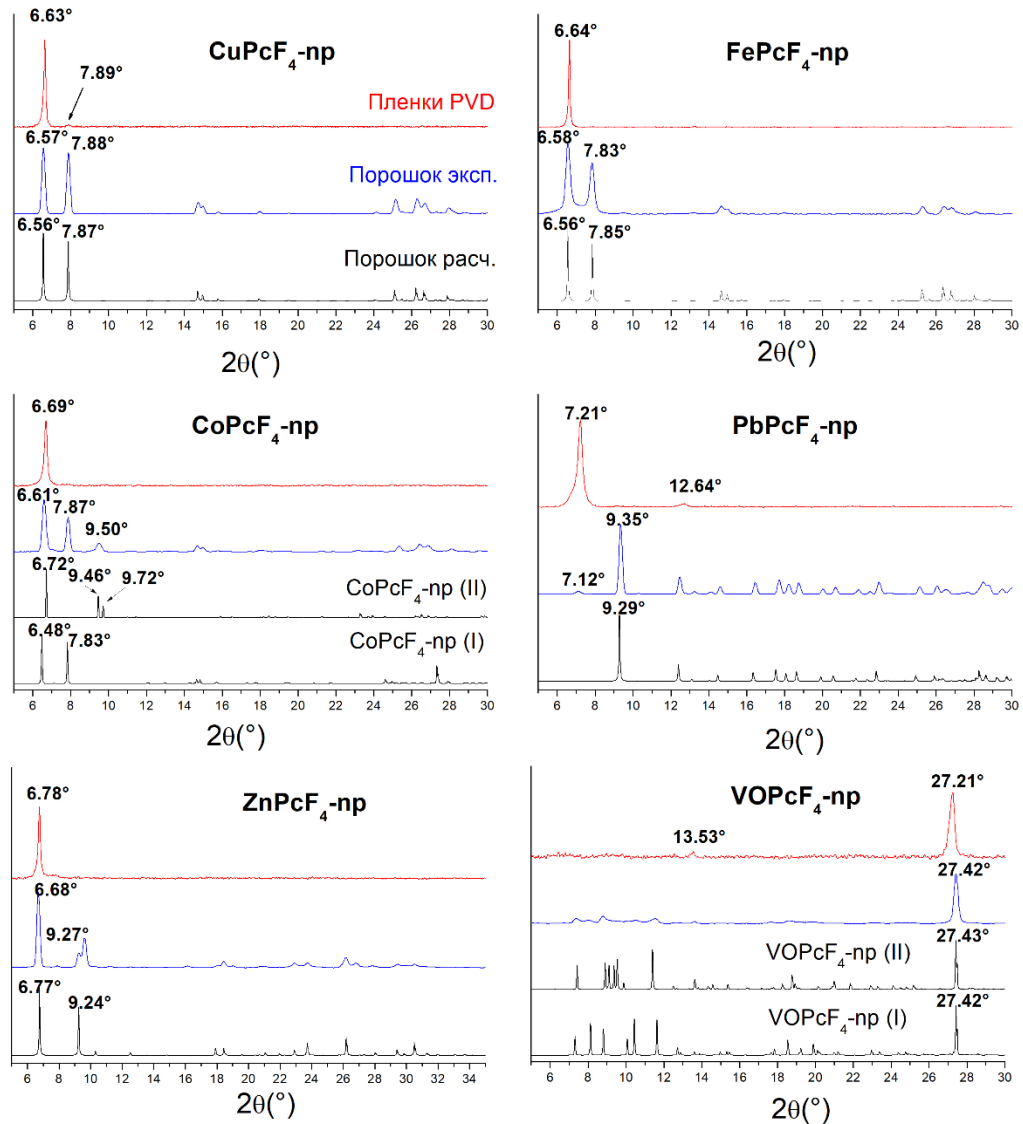


Рисунок 46. Дифрактограммы порошков и пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Pb}, \text{VO}, \text{Zn}$).

Экспериментальные дифрактограммы порошков $\text{CuPcF}_4\text{-np}$ и $\text{FePcF}_4\text{-np}$ совпадают с расчетными, что указывает на наличие только одной фазы в поликристаллическом порошке. Дифрактограммы порошков $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ содержат интенсивные пики при 7.87° и 9.50° 2θ , которые принадлежат плоскостям (001) и (002)/(-202) фаз $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (I) и

CoPcF₄-np (II). Таким образом, порошок CoPcF₄-np содержит обе кристаллические фазы в сопоставимом количестве.

Экспериментальная дифрактограмма порошка PbPcF₄-np также хорошо совпадает с расчетной, но содержит один малоинтенсивный пик при $7.12^\circ 2\theta$, который не может быть проиндексирован в пределах параметров элементарной ячейки, полученной из данных рентгеноструктурного анализа. Это означает, что, кроме основной кристаллической фазы, в порошке PbPcF₄-np присутствует также небольшое количество другой неизвестной фазы. Дифрактограмма пленки PbPcF₄-np также не совпадает с расчетной, что указывает на то, что пленка формируется в другой неизвестной фазе. Такое поведение фторзамещенных фталоцианинов металлов достаточно типично. На примере CuPcF₁₆ ранее было показано, что, в зависимости от температуры подложки, могут образовываться разные полиморфные модификации: α -CuPcF₁₆ при комнатной температуре и β -CuPcF₁₆ при нагревании подложки до 360°C [74]. Аналогичный эффект характерен и для незамещенных фталоцианинов [142]. Таким образом, разные температуры роста кристаллов и пленок могут приводить к несоответствию их фазового состава.

Рентгенограмма VOPcF₄-np содержит один интенсивный пик при $27.42^\circ 2\theta$, что соответствует расстоянию между слоями молекул VOPcF₄-np (3.253 \AA). Этот пик присутствует как на расчетной дифрактограмме VOPcF₄-np (I) (плоскость (-222)), так и на VOPcF₄-np (II) (плоскость (004)). Стоит отметить, что на дифрактограммах фталоцианинов VOPcF₄-p и VOPcF₁₆ также наблюдались интенсивные пики при $26.99^\circ 2\theta$ (3.304 \AA) и $29.11^\circ 2\theta$ (3.067 \AA) соответственно [69]. В дополнение к этому дифракционному пику рентгенограмма VOPcF₄-np содержит несколько слабых пиков, относящихся либо к VOPcF₄-np (I), либо к VOPcF₄-np (II). Низкая интенсивность и большая ширина этих пиков свидетельствует о худшей кристалличности образца порошка VOPcF₄-np по сравнению с другими исследованными MPcF₄-np.

Рентгенограммы пленок всех исследованных MPcF₄-np содержат один интенсивный и несколько слабоинтенсивных пиков (Рисунок 46). Такой вид дифракционной картины характерен для пленок с высокой преимущественной ориентацией кристаллитов на поверхности подложки. Угловые положения пиков на дифрактограммах пленок CuPcF₄-np и FePcF₄-np сдвинуты на $+0.06^\circ 2\theta$ относительно положения пика (200) на соответствующих порошковых рентгенограммах, однако, наблюдаются дополнительные пики слабой интенсивности ($7.89^\circ 2\theta$ для CuPcF₄-np и 7.79° для FePcF₄-np), положение которых хорошо соотносится с пиками (002) ($7.88^\circ 2\theta$ для CuPcF₄-np и 7.83° для FePcF₄-np). Это позволяет заключить, что тонкие пленки CuPcF₄-np и FePcF₄-np состоят из той же кристаллической фазы (моноклинной $P2_1/c$), что и

соответствующие им поликристаллические порошки. Сдвиг на 0.06° можно объяснить лучшей кристаллическостью и более плотной молекулярной упаковкой тонких пленок по сравнению с поликристаллическими порошками, что подтверждается и меньшей полушириной пиков. Рентгенограмма тонкой пленки $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ содержит один дифракционный пик при $6.69^\circ 2\theta$, который соответствует пику (200) фазы $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II). Углы наклона молекул относительно поверхности подложки составляют $89.08^\circ/83.36^\circ$ для $\text{CuPcF}_4\text{-np}$, $89.19^\circ/83.53^\circ$ для $\text{FePcF}_4\text{-np}$ и $78.15^\circ/80.99^\circ$ для $\text{CoPcF}_4\text{-np}$.

Электронные спектры поглощения пленок $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ на стеклянных подложках в сравнении с их растворами для примера показаны на Рисунке 47. Максимумы Q-полос в спектрах растворов в ДМФА и тонких пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$ и $\text{MPcF}_4\text{-p}$ приведены в Таблице 16. Как и для ряда других фталоцианинов металлов, спектры растворов $\text{MPcF}_4\text{-np}$ характеризуются двумя полосами: полосой Q, относящейся к переходам электронов с ВЗМО A_{1u} на НСМО E_g , и полосой В, которая возникает вследствие переходов с ВЗМО A_{2u} на НСМО. Введение F-заместителей в непериферийные положения фталоцианинового кольца приводит к батохромному сдвигу Q-полосы по сравнению с $\text{MPcF}_4\text{-p}$, например, для $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ полоса сдвигается от 650 до 663 нм (Рисунок 47).

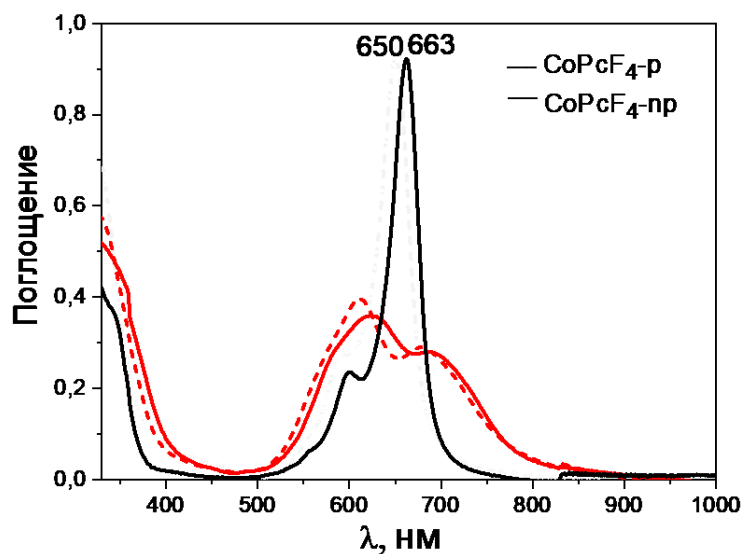


Рисунок 47. Электронные спектры поглощения пленки $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (красная линия) на стеклянной подложке и 10^{-5} М раствора в ДМФА (черная линия) в сравнении со спектрами $\text{CoPcF}_4\text{-p}$.

Известно, что положение и форма Q-полосы дает представление о типе молекулярной упаковки в тонких пленках MPc [276,277]. Спектры $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}$) аналогичны и содержат полосу Q, состоящую из компонентов Q_x и Q_y , что характерно для фталоцианинов, имеющих тип молекулярной упаковки «елочка» или наличие

трансляционно-неэквивалентных молекул в ячейке [278]. В отличие от пленок $\text{MPcF}_4\text{-p}$, которые имеют пространственную группу $P-1$, в спектрах пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$ полосы Q_x смещены в длинноволновую область, и их интенсивность несколько ниже.

Таблица 16. Максимумы поглощения Q -полосы (в нм) в ЭСП растворов в ДМФА и пленок на стеклянных подложках $\text{MPcF}_4\text{-np}$ в сравнении со спектрами $\text{MPcF}_4\text{-p}$

MPcF_4	Раствор		Пленка	
	$\text{MPcF}_4\text{-np}$	$\text{MPcF}_4\text{-p}$	$\text{MPcF}_4\text{-np}$	$\text{MPcF}_4\text{-p}$
CoPcF_4	663	650	625, 691	612, 680
CuPcF_4	677	630	636, 701	615, 688
FePcF_4	663	650	635, 706	622, 701
PbPcF_4	706	700	676, 738, 853	673, 833
VOPcF_4	692	680	808, 658	773, 654
ZnPcF_4	676	664	589, 646, 721	607, 698

Электронные спектры поглощения пленки $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ показаны на Рисунке 48 в сравнении со спектрами пленки $\text{PbPcF}_4\text{-p}$, кристаллизующейся в тетрагональной сингонии I_4 в аналогичных условиях эксперимента [36]. Спектр пленки $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ больше похож на спектр пленки моноклинной фазы незамещенного фталоцианина свинца [36,279,280], что позволяет сделать предположение о сходстве их структуры.

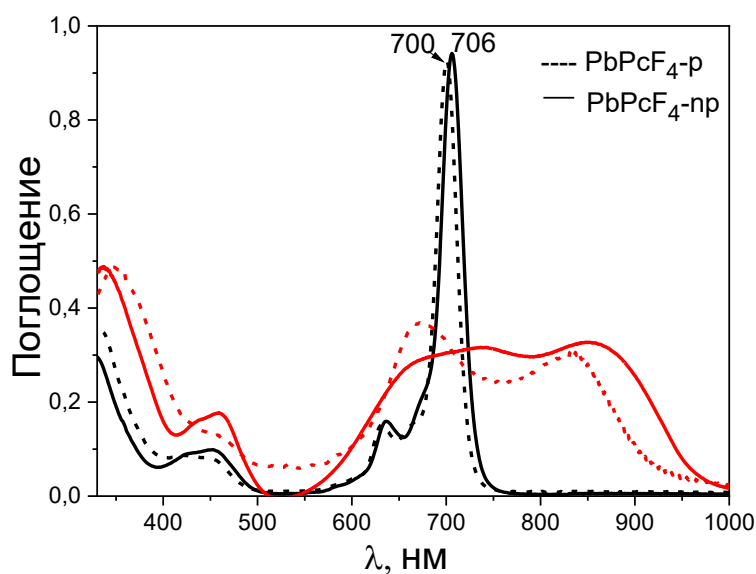


Рисунок 48. Электронные спектры поглощения пленки $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ (красная линия) на стеклянной подложке и 10^{-5} М раствора в ДМФА (черная линия) в сравнении со спектрами $\text{PbPcF}_4\text{-p}$

Рентгенограмма тонкой пленки $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ содержит один интенсивный дифракционный пик при $27.21^\circ 2\theta$ (3.278 \AA) и один слабый пик при $13.53^\circ 2\theta$ (6.540 \AA), которые можно отнести либо к (-222), либо к (-111) фазы $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ (I) или (004) и (002) фазы $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ (II). Следует отметить, что молекулы в пленке $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ оказались менее плотно упакованы, чем в соответствующих монокристаллах, поскольку расстояние между молекулярными слоями увеличилось на 0.025 \AA . Электронные спектры поглощения растворов и тонких пленок $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ и $\text{VOPcF}_4\text{-p}$ представлены на Рисунке 49. Интересно, что $\text{VOPcF}_4\text{-p}$ образует агрегаты в растворах ДМФА, хинолине, ТГФ и пиридине, а широкая полоса, смещенная в красную область спектра, указывает на образование J-агрегатов [281]. При этом $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ присутствует в растворах в виде мономера. Спектры пленок $\text{VOPcF}_4\text{-p}$ и $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ очень похожи, только Q_y -компонента в спектре $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ несколько сдвинута в длинноволновую область.

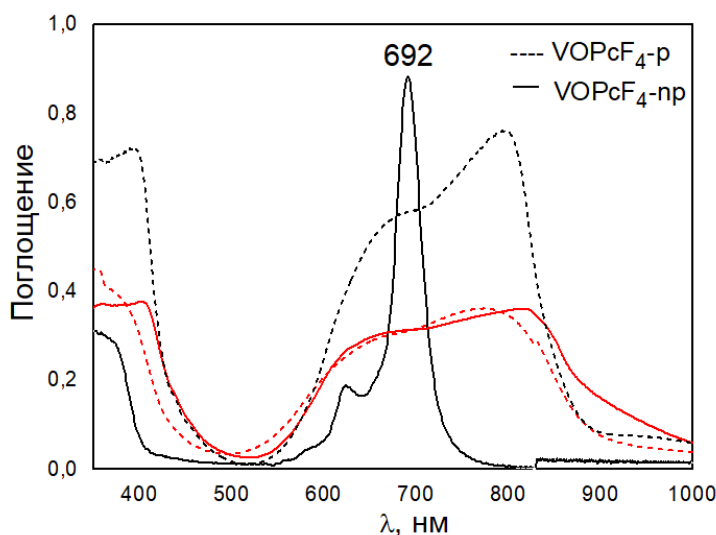


Рисунок 49. Электронные спектры поглощения пленок $\text{VOPcF}_4\text{-np}$ (красная линия) на стеклянной подложке и 10^{-5} M раствора в ДМФА (черная линия) в сравнении со спектрами $\text{VOPcF}_4\text{-p}$

Спектры поглощения тонких пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ и их растворов в ДМФА приведены на Рисунке 50. В спектрах поглощения фталоцианинов цинка также наблюдается батохромный сдвиг с 664 до 676 нм при замене положения атома фтора с периферийного на непериферийное. В спектрах пленок обоих комплексов наблюдается расщепление Q -полосы на две составляющие, однако их интенсивности различаются. Так, в спектре пленки $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ максимумы компонент Q_x и Q_y лежат при 607 и 698 нм, причем интенсивность Q_x выше. Аналогичный вид спектра характерен для пленок фазы $\alpha\text{-ZnPc}$ [9]. Как было показано, пленки как $\alpha\text{-ZnPc}$, так и $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ формируются в триклинной сингонии (P-1) [34]. Введение атома фтора в непериферийное положение приводит к

изменению структуры пленок и их спектров поглощения. Так, в спектрах пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ интенсивность Q_x и Q_y компонент становится близкой друг к другу. Подобный спектр наблюдался для пленок β -фазы незамещенного ZnPc , которые также формировались в моноклинной сингонии, группа $P2_1/c$ [282].

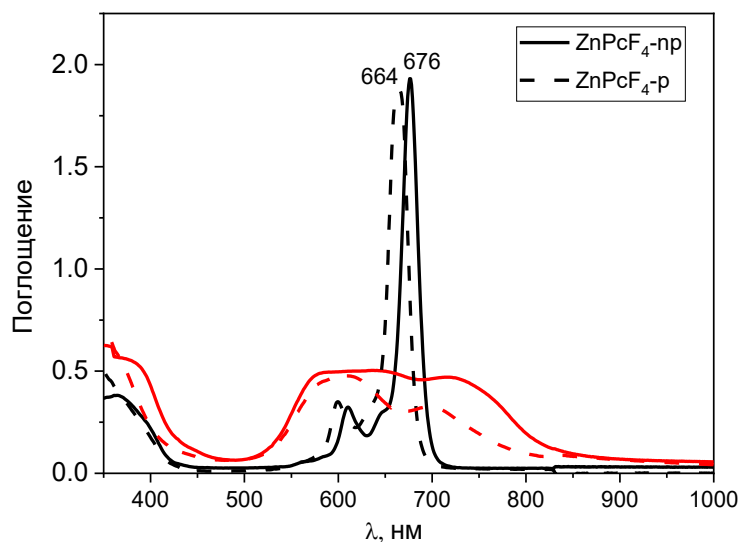


Рисунок 50. Электронные спектры поглощения пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ (красная линия) на стеклянной подложке и 10^{-5} раствора в ДМФА (черная линия) в сравнении со спектрами $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$

Из литературы известно, что нагрев пленок MPc ($M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$) при температуре 150-250 °C в течение нескольких часов приводит к фазовому переходу из α -модификации в β [146,283]. Пленки $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ также нагревали при температуре 200 °C в течение 2 часов, однако было показано, что подобный фазовый переход не происходит, а наблюдается лишь изменение морфологии пленок (Рисунок 51).

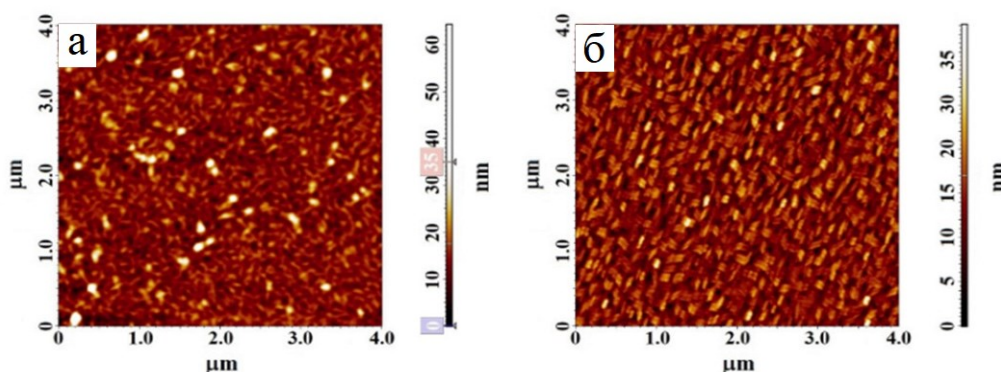


Рисунок 51. Морфология пленки $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ после осаждения (а) и после нагрева при температуре 200 °C в течение 2 часов (б)

Для большинства из них наблюдается характерное изменение размера и формы кристаллитов и их упорядочение на поверхности подложки. Для примера на Рисунке 51 показана типичная морфология поверхности пленки CoPcCl_4 -р до (а) и после (б) нагревания при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

3.4.2 Исследование тонких пленок MPcCl_4 -р

Пленки MPcCl_4 -р также были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 52). Дифрактограмму порошка CuPcCl_4 -р сравнивали с дифракционной картиной, рассчитанной с использованием данных монокристалла, полученных при 150 K , и параметров элементарной ячейки, измеренных для того же монокристалла при комнатной температуре (298 K). Экспериментальные положения и интенсивности пиков хорошо совпадают с расчетными, дополнительных дифракционных пиков не наблюдается, что свидетельствует об однофазности порошка CuPcCl_4 -р.

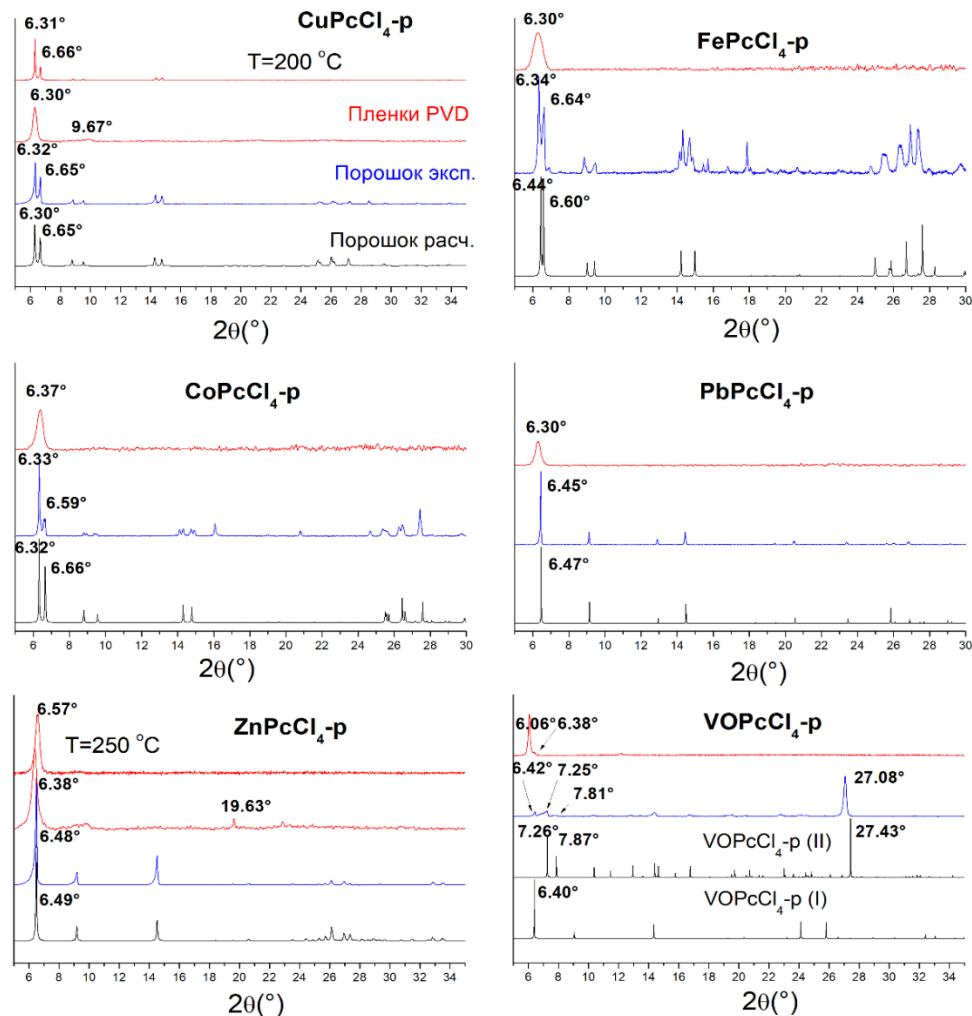


Рисунок 52. Дифрактограммы порошков и пленок MPcCl_4 -р ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Pb}, \text{VO}, \text{Zn}$)

На дифрактограмме тонкой пленки CuPcCl_4 -р наблюдается один сильный дифракционный пик. Поскольку положение данного пика практически полностью

совпадает с пиком (100) на расчетной дифрактограмме, можно заключить, что пленка, полученная в данных условиях, кристаллизуется в той же фазе, что и порошок, однако имеет сильную преимущественную ориентацию вдоль направления (100). Угол наклона молекул $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$ относительно подложки составляет 79.2° . Помимо интенсивного пика (100) на дифрактограмме наблюдается слабый размытый пик с межплоскостным расстоянием 9.14 \AA , который можно отнести к плоскостям (-102) и (102).

Сравнение экспериментальных и расчетных дифрактограмм порошков $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ и $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ показывает, что в порошках содержится еще одна фаза, отличная от монокристалла. Например, расчетная дифрактограмма $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ содержит только четыре пика в области 2θ $5\text{-}10^\circ$ ($6.31, 6.67, 8.80, 9.56^\circ$), в то время как в экспериментальной дифрактограмме наблюдаются восемь пиков в данной области ($6.32, 6.41, 6.60, 6.67, 8.81, 8.96, 9.40, 9.53^\circ$). К сожалению, монокристаллы данной фазы обнаружить не удалось. Аналогичная ситуация наблюдается и для порошков $\text{FePcCl}_4\text{-p}$: расположение дифракционных пиков очень схоже с дифрактограммой порошка $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$, однако, в случае $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ удалось отобрать монокристалл лишь триклинной фазы. Таким образом, на основании схожести в положении дифракционных пиков, можно предположить, что порошки как $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$, так и $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ содержат как моноклинную, так и триклинную фазу.

Дифрактограммы пленок $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ и $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ показаны на Рисунке 52. На обеих дифрактограммах наблюдается один сильный дифракционный пик, что свидетельствует о сильной преимущественной ориентации кристаллитов относительно подложки. Для пленки $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ сложно определить ее принадлежность к той или иной кристаллической фазе из-за большой полуширины пика. То же самое можно сказать и про пленку $\text{FePcCl}_4\text{-p}$, однако пик, вероятнее всего, соответствует отражению от плоскости (100) моноклинной фазы.

Экспериментальная дифрактограмма порошка $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ хорошо согласуется с результатами исследования монокристаллов [275], что указывает на однофазность порошка. Рентгенограмма пленки $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ содержит два дифракционных пика при 6.38° и 19.63° , относящихся к плоскостям (220) и (660), которые принадлежат к одному и тому же набору кристаллографических плоскостей, что указывает на сильную преимущественную ориентацию кристаллитов вдоль плоскости (110), параллельной поверхности подложки.

Дифрактограмма порошка $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ также хорошо согласуется с расчетной, что указывает на его однофазность. Наиболее интенсивный пик на дифрактограмме пленки $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ расположен при $6.30^\circ 2\theta$, что на 0.15° меньше, чем положение пика (110) на

порошковой дифрактограмме. Значения углового положения этих пиков соответствует межплоскостным расстояниям в 13.70 Å и 14.03 Å, что, вероятно, объясняется большей плотностью упаковки молекул при росте кристаллов методом сублимации из-за их роста в области ампулы, находящейся при более высокой температуре, чем в случае осаждения пленок, однако, нельзя исключать и образование другой, низкотемпературной фазы в пленке $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$.

Дифрактограмма порошка $\text{VOPcCl}_4\text{-p}$, по-видимому, является суперпозицией двух кристаллических модификаций: триклинной и тетрагональной фазы. На дифрактограмме пленки $\text{VOPcCl}_4\text{-p}$ основной пик при 2θ 6.06° не совпадает ни с одним дифракционным пиком на расчетной дифрактограмме порошка триклинной и тетрагональной фазы. Пик 2θ 6.06° соответствует межплоскостному расстоянию 14.58 Å и близок к положению аналогичного пика на дифрактограммах пленок VOPcF_{16} , которые также осаждаются в неизвестной модификации, отличной от монокристаллов $\beta\text{-VOPcF}_{16}$ и $\gamma\text{-VOPcF}_{16}$ [69,100].

3.4.3 Исследование тонких пленок $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ (Hal = F, Cl, Br, I)

На примере фталоцианинов цинка было проведено исследование влияния типа галоген-заместителя на структурные особенности их пленок. Как было показано выше, экспериментальные дифрактограммы порошков $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ хорошо совпадают с расчетными [34,275]. В случае $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ не удалось вырастить кристаллы, пригодные хотя бы для определения параметров элементарной ячейки. Дифрактограмма порошка $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ представлена на Рисунке 53. Порошок $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ разлагался при сублимации в вакууме, поэтому его очистку проводили на хроматографической колонке. Рентгенограмма порошка не содержала каких-либо дифракционных пиков, что говорит о рентгеноаморфности полученного $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$.

$\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ (Hal = F, Cl, Br) сублимируются в вакууме без разложения, поэтому их пленки получали методом PVD. В то же время $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ разлагается в процессе сублимации, поэтому его пленки получали центрифугированием раствора в ТГФ. Для сравнения пленки $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ (Hal = Cl, Br) также были получены данным методом. Ввиду низкой растворимости $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ во всех имеющихся высоколетучих растворителях, данный метод не подходит для получения его пленок. Как уже было отмечено выше, при нагревании пленок ZnPc при 200-250 °C происходит фазовый переход из α - в β -фазу, поэтому для пленок $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ (Hal = F, Cl, Br) также была изучена возможность фазового перехода. Рентгенограммы пленок, полученных разными методами, до и после температурной обработки показаны на Рисунке 53. Нагревание пленок $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ проводили до температур (150 и 100 °C соответственно), при которых не наблюдалось разложение или испарение соединений.

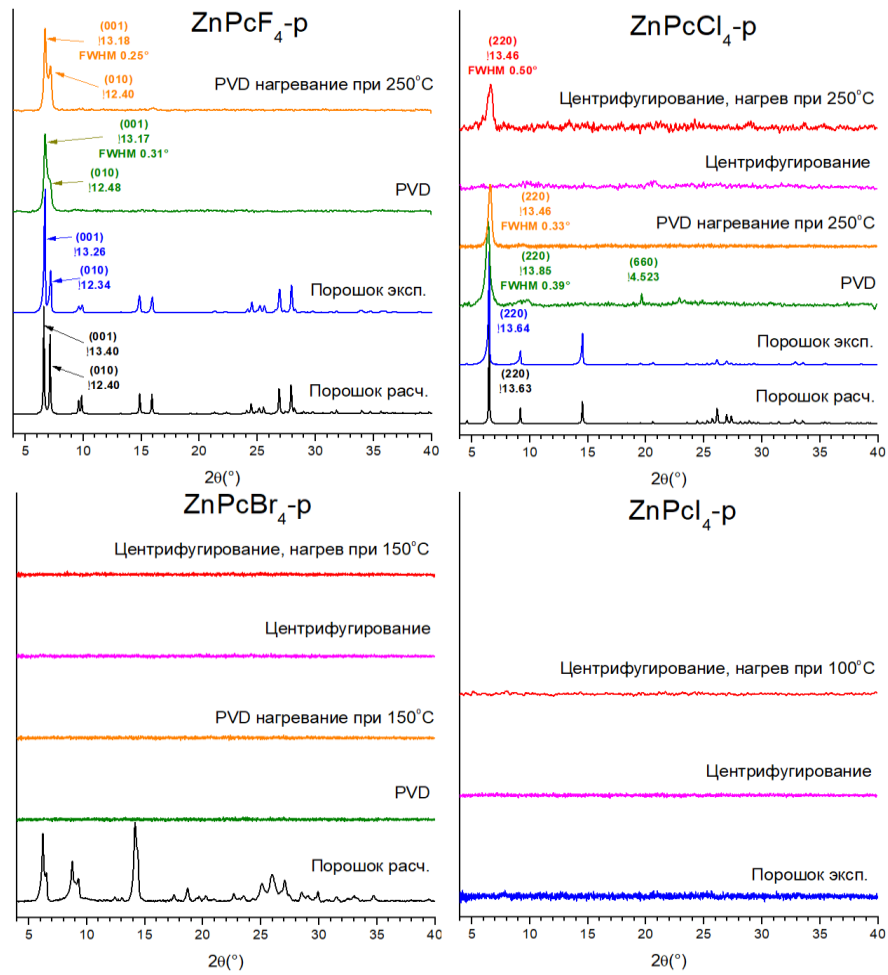


Рисунок 53. Дифрактограммы порошков и пленок ZnPcHal₄-p (Hal = F, Cl, Br, I)

Микрофотографии пленок ZnPcHal₄-p (Hal = F, Cl, Br, I), полученные методом АСМ, представлены на Рисунке 54.

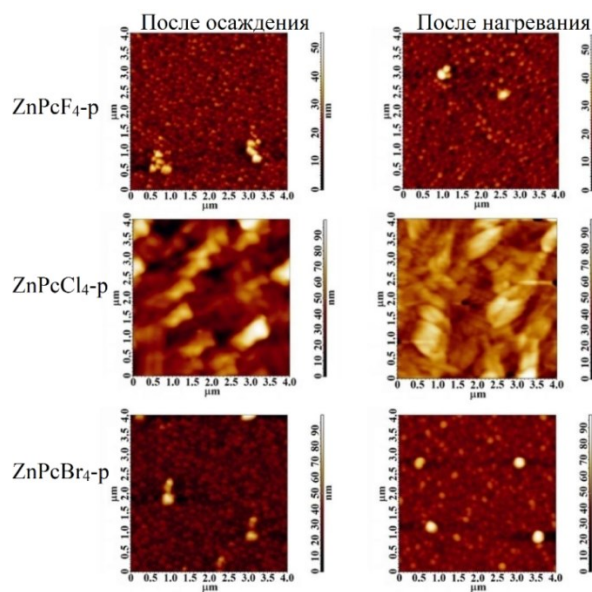


Рисунок 54. Микрофотографии, полученные методом АСМ, пленок ZnPcHal₄-p (Hal = F, Cl, Br), осажденных методом PVD

По данным РФА (Рисунок 53) было показано, что, в отличие от ZnPc, пленки ZnPcF₄-p и ZnPcCl₄-p, полученные методом PVD, не претерпевают фазовых переходов при нагревании. Существенных изменений в электронных спектрах поглощения пленок ZnPcF₄-p и ZnPcCl₄-p, полученных методом PVD, после нагревания (Рисунок 55) также не наблюдается.

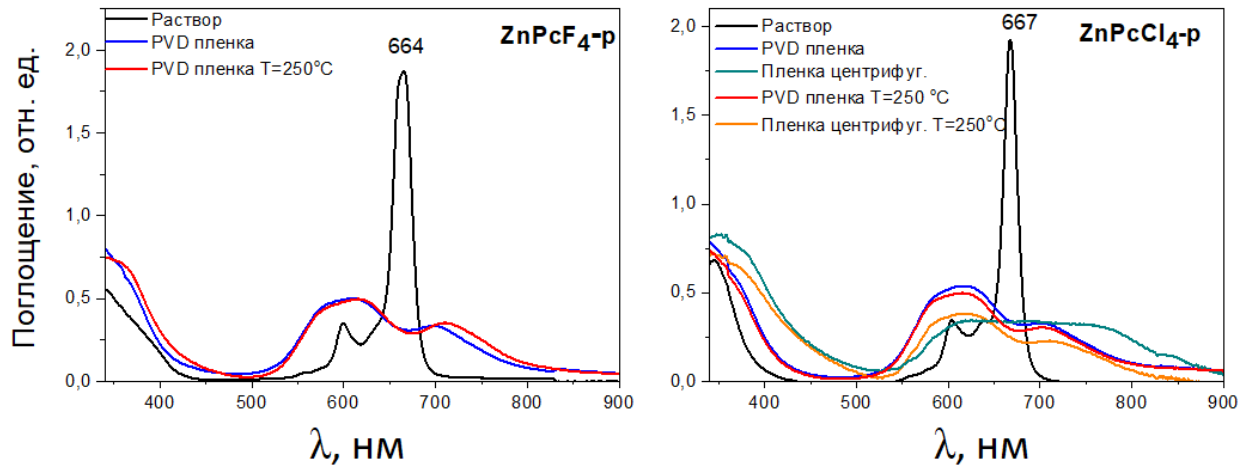


Рисунок 55. Электронные спектры поглощения растворов (10^{-5} М, ДМФА) и пленок ZnPcF₄-p и ZnPcCl₄-p до и после нагревания при температуре 250 °С

Однако при этом происходит увеличение кристалличности пленок и изменение их морфологии. Так, на дифрактограмме пленки ZnPcF₄-p соотношение полуширины дифракционного пика на полувисоте, соответствующего плоскости (001), уменьшается с 0.31° до 0.25° после нагревания. В случае пленки ZnPcCl₄-p аналогичная величина меняется с 0.39° до 0.33° , что также указывает на увеличение ее кристалличности. По данным АСМ среднеквадратичная шероховатость пленок уменьшалась после нагревания с 8.82 до 8.12 нм и с 4.93 до 2.49 нм для ZnPcF₄-p и ZnPcCl₄-p соответственно.

Интересно, что при осаждении пленки ZnPcCl₄-p методом центрифугирования получалась рентгеноаморфная пленка (Рисунок 53), которая после отжига при 250 °С в течение одного часа становилась кристалличной, что подтверждалось появлением одиночного пика с $d=13.46 \text{ \AA}$ на дифрактограмме, соответствующего плоскости (220). Морфология таких пленок отличается от морфологии пленок, полученных методом PVD: поверхность состоит из зерен округлой формы, собранных в удлиненные агрегаты, среднеквадратичная шероховатость составила 4.93 нм. После отжига указанные агрегаты трансформировались в зерна размером от 20 до 40 нм, а шероховатость пленки уменьшилась до 2.48 нм (Рисунок 56). ЭСП пленок ZnPcCl₄-p как до, так и после отжига были аналогичны спектру ZnPcF₄-p с положением полос Q_x и Q_y при 615 и 706 нм. Напротив, электронный спектр поглощения пленки, полученной центрифугированием

раствора, до отжига значительно отличался и представлял собой широкую полосу в диапазоне от 580 до 800 нм без ярко выраженного максимума, а после отжига стал похож на спектр пленки, полученной методом PVD (Рисунок 55).

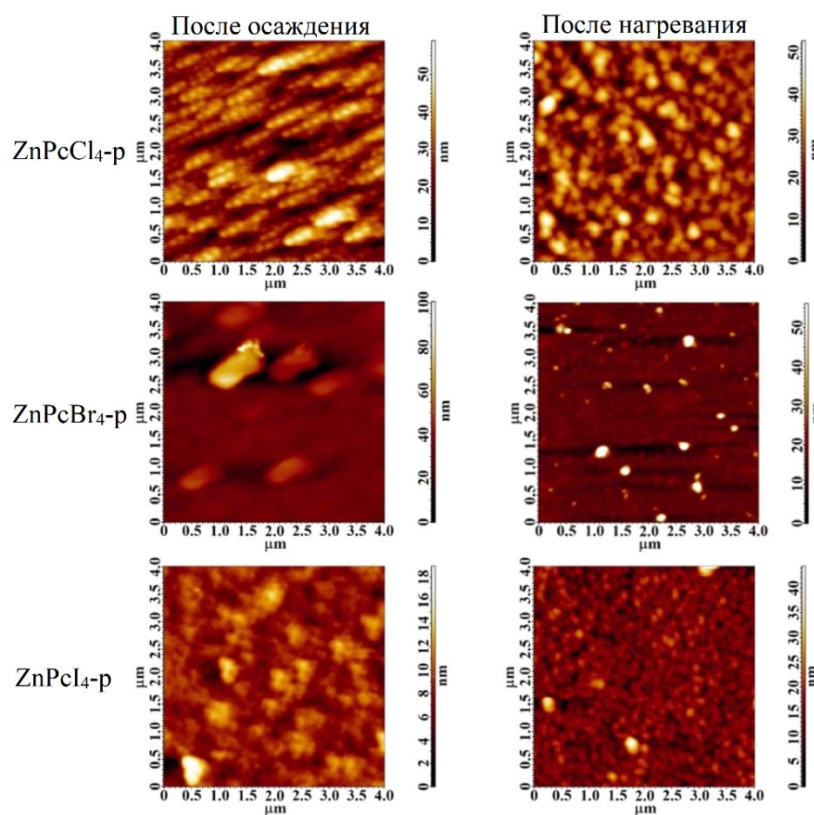


Рисунок 56. Микрофотографии, полученные методом АСМ, пленок $ZnPcHal_4-p$ ($Hal = Cl, Br, I$), полученных методом центрифугирования.

Пленки $ZnPcBr_4-p$, полученные обоими методами, как и пленки $ZnPcI_4-p$, полученные методом центрифугирования, были аморфными как до, так и после нагревания при 150 и 100 °С соответственно. До более высоких температур пленки не нагревали, так как пленки $ZnPcBr_4-p$ начинали сублимироваться, а $ZnPcI_4-p$ – разлагаться. Пленка $ZnPcBr_4-p$, полученная методом PVD, имела рыхлую поверхность (Рисунок 56) и среднеквадратичную шероховатость 28.07 нм. После отжига образовались более плотноупакованные крупные агломераты, а средняя шероховатость пленки составила 9.60 нм. Пленка $ZnPcBr_4-p$, полученная центрифугированием растворов, имела гладкую поверхность с включением крупных агрегатов, достигающих 0.6 мкм; ее среднеквадратичная шероховатость составляла 8.83 нм. После нагревания поверхность пленки стала более гладкой, шероховатость составила 3.16 нм.

Спектры поглощения всех пленок $ZnPcBr_4-p$ похожи друг на друга с максимумом при 609 нм и плечом около 708 нм (Рисунок 57). Небольшой батохромный сдвиг от 609 до 618 нм наблюдался в спектре PVD пленки после отжига при 100 °С в течение 1 ч.

Несколько больший сдвиг полосы (от 609 до 634 нм) наблюдался в спектре пленки, полученной центрифугированием, после отжига. Хотя все пленки $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ были аморфными, их морфология различалась: поверхность PVD пленки до и после отжига состояла из крупных агрегатов, а поверхность пленки, полученной центрифугированием раствора, после отжига становилась более гладкой (Рисунок 56).

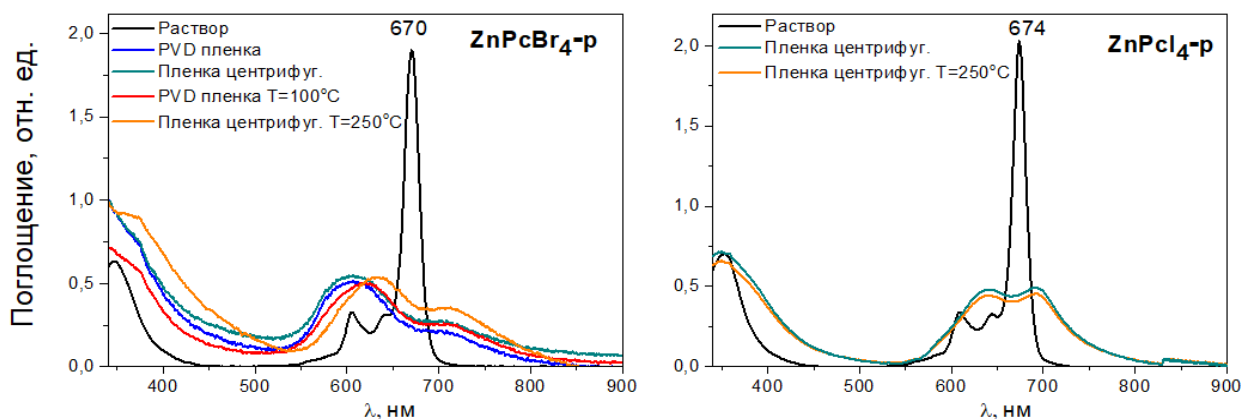


Рисунок 57. Электронные спектры поглощения растворов (10^{-5} М, ДМФА) и пленок $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ (ЭСП записаны для пленок, полученных методом PVD и центрифугирования, до и после нагревания) и $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ (до и после нагревания до 250 °С)

По данным атомно-силовой микроскопии поверхность свежесажденной пленки $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ не имеет выраженных морфологических особенностей (Рисунок 56), что характерно для аморфных пленок, средняя шероховатость составила 1.81 нм. После нагревания на поверхности пленки формируются мелкие зерна, а шероховатость увеличивается до 3.46 нм, однако, по данным РФА, пленки остаются аморфными. В спектрах поглощения пленок $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ (Рисунок 57) обнаруживается два пика при 641 и 690 нм, положение которых не меняется при нагревании при 100 °С в течение 1 ч.

Таким образом, методом физического осаждения из газовой фазы были получены тонкие пленки фталоцианинов $\text{MPcF}_4\text{-np}$, $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{VO}$), $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ и ZnPcF_8 . Пленки $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) также получили методом центрифугирования их растворов. Структурные особенности полученных пленок исследованы методом рентгенофазового анализа. Было показано, что для всех соединений, которые осаждали методом PVD, характерно образование однофазных, ориентированных пленок. В случае $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ независимо от метода осаждения кристаллические пленки получить не удалось.

3.5 Сенсорные свойства пленок галогензамещенных фталоцианинов металлов

Проведено систематическое исследование влияния количества, типа, положения атомов галогена во фталоцианиновом кольце, а также центрального металла-комплексообразователя на сенсорные свойства пленок. Опираясь на опыт предыдущих исследований [33,174,175], в качестве основного газа-аналита был выбран аммиак. Аммиак является токсичным газом, концентрацию которого необходимо контролировать в помещении и на производствах. Кроме того, аммиак является маркером ряда бронхолегочных, сердечно-сосудистых и почечных заболеваний. Так, например, концентрация аммиака более 1 ppm указывает на некоторые почечные патологии, которые сопровождаются почечной недостаточностью [284,285]. Поэтому в данной работе основное внимание было направлено на исследование низких концентраций аммиака в интервале от 1 ppm и ниже до 50 ppm.

3.5.1 Исследование влияния количества фтор-заместителей на сенсорный отклик пленок

Исследование влияния количества фтор-заместителей на сенсорный отклик пленок было проведено на примере пленок фталоцианинов цинка $ZnPcF_4-p$, $ZnPcF_8$ и $ZnPcF_{16}$ в интервале концентраций аммиака 10-50 ppm (Рисунок 58). В рамках более ранних исследований нашей научной группы было показано [175], что при введении аммиака в проточную ячейку сопротивление пленок $ZnPcF_4-p$ увеличивалось, а в случае пленок $ZnPcF_{16}$ – уменьшалось. В текущей работе ряд соединений цинка был дополнен октафторзамещенным $ZnPcF_8$, пленка которого также демонстрирует увеличение значений сопротивления при введении аммиака.

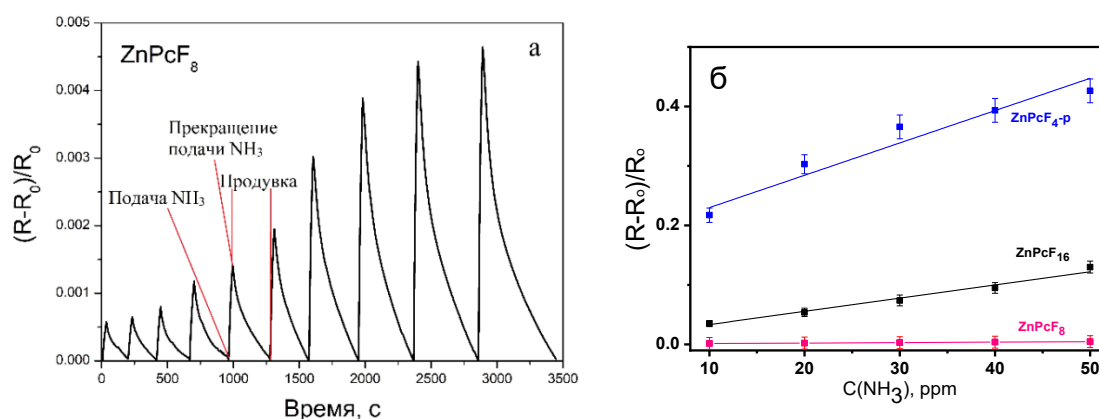


Рисунок 58. Изменение сенсорного отклика пленки $ZnPcF_8$ при введении различных концентраций аммиака (а); зависимость сенсорного отклика пленок $ZnPcF_4-p$, $ZnPcF_8$ и $ZnPcF_{16}$ от концентрации аммиака (б)

Такой характер изменения сопротивления указывает на то, что пленки $ZnPcF_4$ -р и $ZnPcF_8$ ведут себя как полупроводники р-типа, а пленки $ZnPcF_{16}$ как полупроводники n-типа. Графики зависимости сенсорного отклика пленок $ZnPcF_4$ -р, $ZnPcF_8$ и $ZnPcF_{16}$ от концентрации аммиака показаны на Рисунке 58.

Как видно из графика, сенсорный отклик уменьшается в ряду $ZnPcF_4$ -р > $ZnPcF_{16}$ > $ZnPcF_8$. В более ранних работах уже было показано, что величина отклика на аммиак пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов в несколько раз выше гексадекафторзамещенных аналогов. В данном ряду пленки $ZnPcF_8$ демонстрируют самые низкие значения сенсорного отклика на аммиак. Это может быть вызвано влиянием нескольких факторов. Во-первых, сенсорные свойства пленок фталоцианинов определяются не только типом и количеством заместителей в ароматическом кольце, но и морфологией поверхности пленки. По данным АСМ, шероховатость пленки $ZnPcF_4$ -р выше, чем пленки $ZnPcF_{16}$ (6.7 нм против 4.1 нм, Рисунок 59). Кроме того, на микрофотографиях, полученных методом АСМ, заметно сильное отличие морфологии.

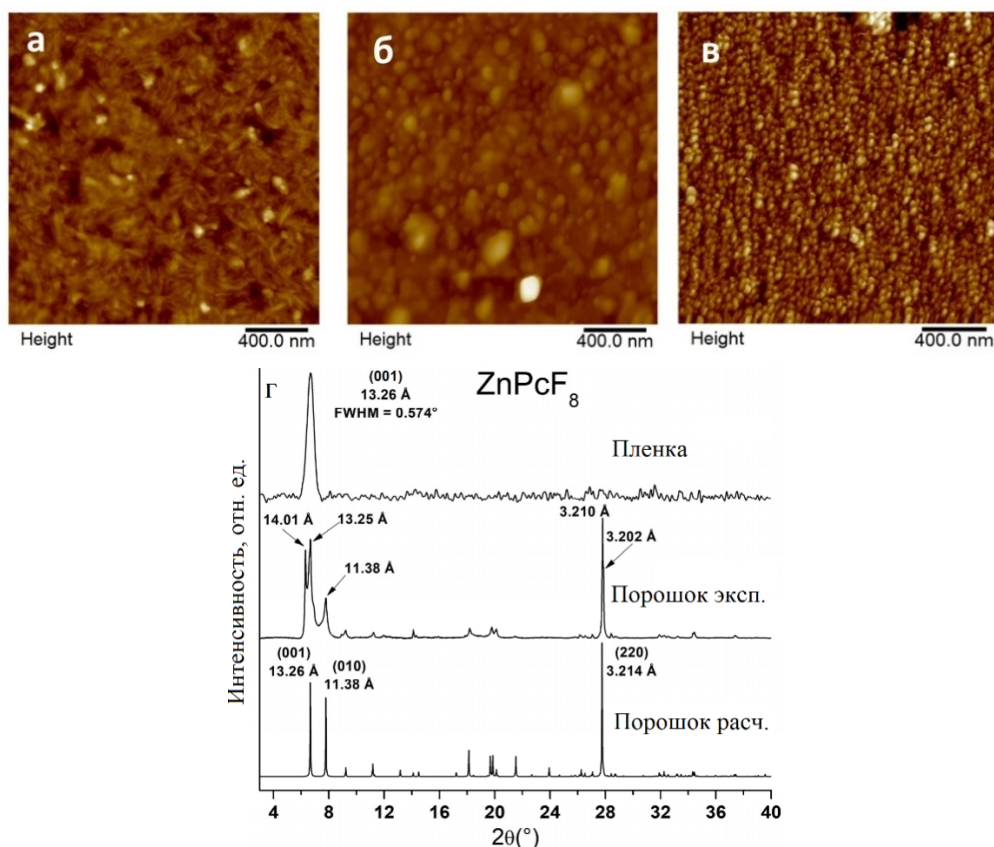


Рисунок 59. Микрофотографии, полученные методом АСМ, пленок $ZnPcF_4$ -р (а), $ZnPcF_8$ (б), $ZnPcF_{16}$ (в), дифрактограммы пленок и порошков $ZnPcF_8$ (г).

Например, поверхность пленки $ZnPcF_4$ -р образована крупными иголками, тогда как в случае $ZnPcF_8$ можно наблюдать неравномерно распределенные и плохо

дифференцированные агрегаты. Более низкий отклик пленки $ZnPcF_8$ может быть также обусловлен ее низкой кристалличностью по данным РФА (Рисунок 59z). Ранее в литературе [286,287] было показано, что высокая кристалличность, большой размер зерен и плотное расположение кристаллитов фталоцианинов приводит к повышению подвижности носителей заряда в пленках, что, в свою очередь, может способствовать увеличению адсорбционно-резистивного отклика пленок.

Таким образом, среди пленок $ZnPcF_n$ ($n=4, 8, 16$) наибольший сенсорный отклик был обнаружен у $ZnPcF_4$ -р, что лишний раз подтверждает перспективность изучения тетрагалогензамещенных фталоцианинов.

3.5.2 Влияние типа и положения галоген-заместителя на сенсорный отклик пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов

Исследование зависимости сенсорного отклика пленок $MPcHal_4$ -р на NH_3 от типа галоген-заместителей во фталоцианиновом кольце было проведено на примере тетразамещенных фталоцианинов цинка. Показано, что пленки $ZnPcBr_4$ -р и $ZnPcI_4$ -р обладают обратимым откликом на NH_3 , при этом производное с иодом быстро деградирует, особенно при повышенной влажности воздуха. Сенсорный отклик пленок, как показано на Рисунке 60, изменяется в ряду $ZnPcCl_4$ -р > $ZnPcF_4$ -р > $ZnPcBr_4$ -р > $ZnPcI_4$ -р. Такая тенденция может быть связана с низкой, по данным РФА (см. Рисунок 53), кристалличностью и более низкой проводимостью. Так, проводимость пленок уменьшалась в следующем ряду: для пленок, полученных методом PVD $ZnPcCl_4$ -р ($5.2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}m^{-1}$) > $ZnPcF_4$ -р ($2.6 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}m^{-1}$) > $ZnPcBr_4$ -р ($3.7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}m^{-1}$), а для пленок, полученных центрифугированием - $ZnPcCl_4$ -р ($4.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}m^{-1}$) > $ZnPcBr_4$ -р ($2.6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}m^{-1}$) > $ZnPcI_4$ -р ($1.7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}m^{-1}$).

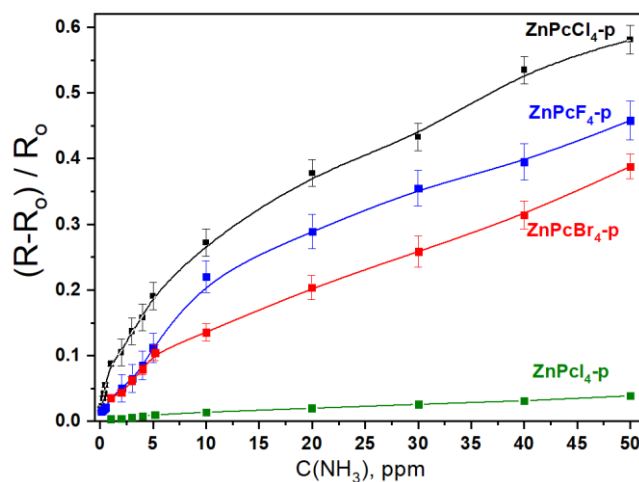


Рисунок 60. Зависимость сенсорного отклика пленок $ZnPcHal_4$ -р ($Hal = Cl, F, Br, I$) от концентрации аммиака при комнатной температуре

Для исследования влияния положения галоген-заместителя были изучены пленки $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$, $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$, $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$. Все сенсорные слои показали заметный рост сопротивления при вводе аммиака в проточную ячейку. После прекращения подачи аммиака сопротивление восстанавливалось до исходного значения, что свидетельствовало об обратимости сенсорного отклика при комнатной температуре (Рисунок 61а). Зависимость сенсорного отклика исследованных слоев от концентрации аммиака в диапазоне 0.1-50 ppm представлена на Рисунке 61б. Показано, что сенсорный отклик возрастает в ряду $\text{ZnPcCl}_4\text{-np} < \text{ZnPcF}_4\text{-np} < \text{ZnPcF}_4\text{-p} < \text{ZnPcCl}_4\text{-p}$. Так, например, величина отклика пленки $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ при концентрации 1 ppm NH_3 в 2 раза выше, чем $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$, и в 17 раз выше, чем пленки $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$.

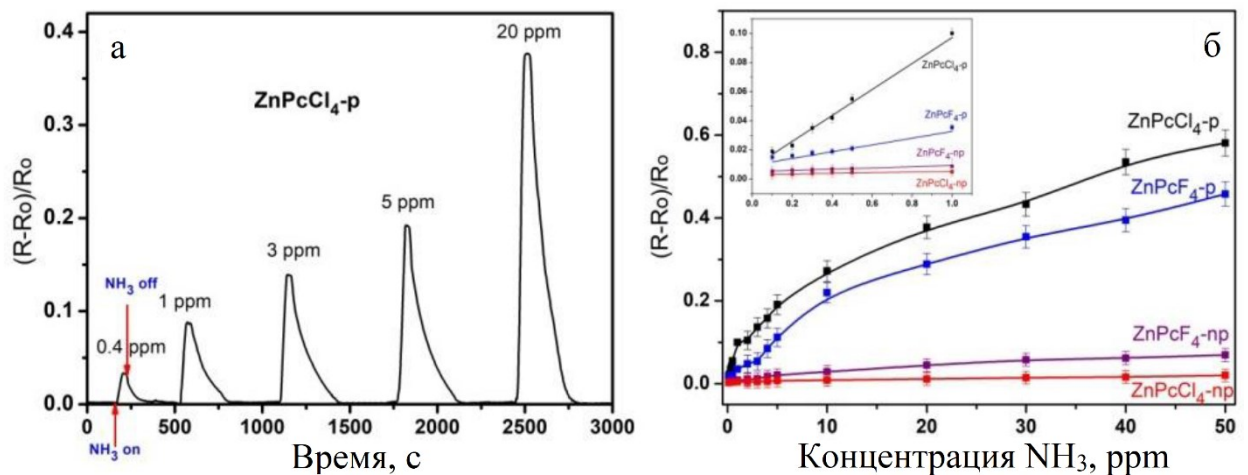


Рисунок 61. Изменение сенсорного отклика пленки $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ при введении различных концентраций аммиака (а); зависимость сенсорного отклика пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$, $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$, $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$ от концентрации аммиака (б)

Линейная зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака наблюдается в диапазоне 0.1-1 ppm, а при более высоких концентрациях стремится к стационарному значению и имеет вид классической изотермы Лэнгмюра. Предел обнаружения был рассчитан на линейном участке из соотношения $3s/m$, где m – наклон кривой в линейной области, s – стандартное отклонение сенсорного отклика при концентрации аммиака 1 ppm. Согласно расчетам, предел обнаружения составляет 0.01 ppm для пленок $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$, тогда как для слоев $\text{ZnPcF}_4\text{-np}$ и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$ составляет 0.08 и 0.1 ppm соответственно. Времена отклика и регенерации сенсоров также представлены в Таблице 17.

Аналогичная закономерность изменения сенсорного отклика в зависимости от положения галоген-заместителя характерна и для фталоцианинов с другими центральными ионами, например, кобальтом и ванадилем [288].

Таблица 17. Характеристики сенсорного отклика пленок $ZnPcHal_4$

Сенсорный слой	Рассчитанный предел обнаружения, ppm	Время отклика, с	Время регенерации, с
$ZnPcF_4$ -np	0.08	35	155
$ZnPcF_4$ -p	0.01	45	210
$ZnPcCl_4$ -np	0.10	45	280
$ZnPcCl_4$ -p	0.01	45	260

Для объяснения полученных закономерностей и исследования природы взаимодействия NH_3 с молекулами фталоцианинов был проведен квантовохимический расчет. Анализ литературы показывает, что в большинстве имеющихся работ [99,231–233] рассматривается модель связывания аммиака через центральный металл-комплексообразователь. Авторы этих работ сопоставляют изменение величины сенсорного отклика с прочностью связывания молекул газа с центральным металлом. Однако для интерпретации экспериментальных измерений сенсорного отклика тонких плёнок изучаемых фталоцианинов на газы рассмотренная модель имеет два существенных недостатка. Во-первых, энергия связи молекулы NH_3 с металлом-комплексообразователем является достаточно большой, что противоречит наблюдаемой обратимости сенсорного отклика. Во-вторых, расстояния между макроциклами в стопке достаточно малы для того, чтобы между ними могла проникнуть молекула аммиака и образовать химическую связь с катионом металла. В связи с этим было рассмотрено два возможных варианта связывания аммиака – с металлом-комплексообразователем и с атомами галогена. Энергия связи между центральным металлом и атомом азота в молекуле аммиака в агрегатах $ZnPcHal_4 \cdots NH_3$, рассчитанная с использованием метода DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP, оказалась следующей: $ZnPcF_4$ -np (-77.4 кДж/моль) < $ZnPcCl_4$ -np (-78.7 кДж/моль) < $ZnPcF_4$ -p (-88.7 кДж/моль) < $ZnPcCl_4$ -p (-89.1 кДж/моль). Энергия связи оказалась на ~12 кДж/моль выше в случае фталоцианинов, в которых атом галогена находится в периферийном положении. Безусловно, такие расчеты проводятся для изолированных молекул фталоцианина и аммиака, а в случае поликристаллических пленок молекулы упакованы в параллельные стопки с расстоянием между ароматическими кольцами ~3.3-3.4 Å внутри стопки, что, как уже упоминалось выше, недостаточно для проникновения молекулы NH_3 между ними к центральному металлу. Поэтому такое взаимодействие возможно только с концевыми молекулами в стопках и с молекулами, образующими поверхностные дефекты пленок.

В связи с этим также было рассмотрено взаимодействие аммиака с молекулами $ZnPcHal_4$ через периферические и непериферические атомы галогена, потому как их тип и

положение являются основным различием в строении молекул. Для этого был проведен топологический анализ функции распределения электронной плотности. В результате были установлены соответствующие критические точки (Рисунок 62) и оценены значения $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ в этих точках. Показано, что агрегат $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}\cdots\text{NH}_3$ характеризуется наличием трех критических точек связи: двух между атомами водорода молекулы аммиака и атомом хлора $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$ (BCP1 и BCP2, Рисунок 62) и одной между атомом азота NH_3 и непериферическим атомом водорода $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$ (BCP3). Аналогично три такие точки, характеризующие взаимодействие молекулы NH_3 с фталоцианинами, наблюдаются для $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}\cdots\text{NH}_3$, но, в отличие от предыдущего примера, BCP2 располагается между атомом азота NH_3 и атомом водорода в непериферическом положении бензольного кольца, находящимся рядом с атомом хлора, который вовлечен в образование BCP1.

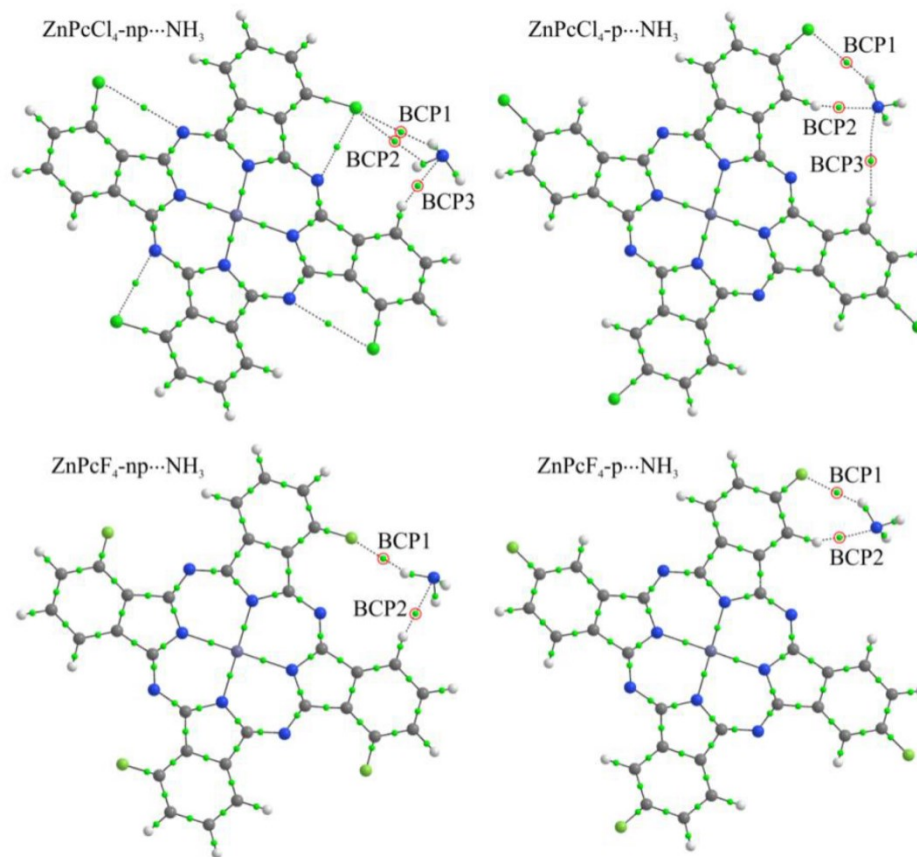


Рисунок 62. Геометрия агрегатов $\text{ZnPcHal}_4\cdots\text{NH}_3$ и расположение критических точек, через которые происходит взаимодействие с молекулой аммиака [275]

Фталоцианины с фтор-заместителями характеризуются двумя критическими точками связи (BCP1 и BCP2). BCP1 находится между одним из атомов водорода аммиака и атомом фтора, а BCP2 – между атомом азота NH_3 и атомом водорода в непериферийном положении. Отличие в агрегатах $\text{ZnPcF}_4\text{-np}\cdots\text{NH}_3$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-p}\cdots\text{NH}_3$ состоит в том, что в

первом случае ВСП1 и ВСП2 связываются через атомы разных бензольных фрагментов, а во втором – через один и тот же. Параметры практически всех обозначенных точек ВСП указывают на образование водородных связей между парами атомов. Это следует из того, что значения $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ практически во всех случаях лежат в пределах $0.013-0.236 \text{ e}/\text{\AA}^3$ и $0.578-3.350 \text{ e}/\text{\AA}^5$ (Таблица 18) соответственно, которые характерны для водородной связи [259,289]. Только для ВСП3 в $\text{ZnPcCl}_4\text{-}p\cdots\text{NH}_3$ значения электронной плотности и ее лапласиана значительно ниже нижней границы этих диапазонов, поэтому взаимодействие соответствующей пары атомов скорее всего Ван-дер-Ваальсово [290].

Таблица 18. Топологические параметры функции $\rho(r)$ в критических точках связи между молекулами аммиака и ZnPcHal_4 (Hal = F, Cl)

Агрегат	ВСП	$\rho(r), \text{e}/\text{\AA}^3$	$\nabla^2\rho(r), \text{e}/\text{\AA}^5$	$ \lambda_1/\lambda_3$	$h_e(r), \text{y.e.}$	$E_b,$ кДж/моль*
$\text{ZnPcCl}_4\text{-}np\cdots\text{NH}_3$	1	0.045	0.674	0.137	$1.21 \cdot 10^{-3}$	-3.8 (-0.4*)
	2	0.045	0.672	0.138	$1.18 \cdot 10^{-3}$	
	3	0.069	0.628	0.180	$3.50 \cdot 10^{-3}$	
$\text{ZnPcCl}_4\text{-}p\cdots\text{NH}_3$	1	0.059	0.579	0.199	$2.16 \cdot 10^{-4}$	-14.6 (-15.5*)
	2	0.113	0.972	0.238	$-6.60 \cdot 10^{-5}$	
	3	0.006	0.075	0.140	$2.74 \cdot 10^{-4}$	
$\text{ZnPcF}_4\text{-}np\cdots\text{NH}_3$	1	0.077	1.003	0.194	$2.38 \cdot 10^{-4}$	-6.3 (-4.2*)
	2	0.075	0.665	0.187	$2.34 \cdot 10^{-4}$	
$\text{ZnPcF}_4\text{-}p\cdots\text{NH}_3$	1	0.065	0.845	0.196	$3.99 \cdot 10^{-4}$	-13.4 (-13.0*)
	2	0.110	0.967	0.235	$-4.00 \cdot 10^{-6}$	

*значения E_b рассчитаны при использовании метода DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVPP

Как правило, водородная связь характеризуется малыми значениями $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ в соответствующей критической точке, а значения $\nabla^2\rho(r)$ положительны [258,259,291]. Кроме того, отношение собственных значений ($|\lambda_1/\lambda_3$) матрицы Гессе электронной плотности в этой точке в случае замкнутых оболочек меньше единицы, что наблюдается для всех рассмотренных ВСП (Таблица 18). Однако отрицательные значения локальной энергии электронов $h_e(r)$ ВСП2 в случае $\text{ZnPcCl}_4\text{-}p\cdots\text{NH}_3$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-}p\cdots\text{NH}_3$ указывают на промежуточное взаимодействие между соответствующими парами атомов, что может быть индикатором образования ковалентных связей [290]. В то же время значения $\rho(r)$ в этих точках достаточно малы, чтобы предположить образование ковалентных связей, но они значительно превышают значения электронной плотности во всех других рассмотренных критических точках. Именно этот факт, по-видимому, определяет более

прочное связывание молекулы NH_3 с производными ZnPc , имеющими F и Cl заместители в периферийных положениях. Наконец, абсолютное значение E_b увеличивается в ряду $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}\cdots\text{NH}_3 < \text{ZnPcF}_4\text{-np}\cdots\text{NH}_3 < \text{ZnPcF}_4\text{-p}\cdots\text{NH}_3 < \text{ZnPcCl}_4\text{-p}\cdots\text{NH}_3$ (Таблица 18), что согласуется с экспериментальными данными. Более того, расчетные значения свободной энергии Гиббса при 298 К во всех четырех случаях близки к нулю, что указывает на обратимость связывания молекулы NH_3 с фталоцианинами. При таком типе взаимодействия молекула NH_3 может связываться одновременно с несколькими молекулами фталоцианина, что приводит к увеличению полной энергии взаимодействия, однако энергия остается достаточно низкой, что не противоречит экспериментально наблюдаемому обратимому процессу сорбции-десорбции аммиака.

Вовлечение периферийных групп фталоцианина во взаимодействие с аммиаком можно косвенно подтвердить по ИК-спектрам. Для этого в самостоятельно изготовленную газовую ячейку ИК-спектрометра с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения на кристалл из селенида цинка наносили пленку $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ из раствора в ТГФ. Затем в ячейку напускали осушенный аммиак в течение нескольких минут и регистрировали ИК-спектр пленки в атмосфере аммиака, который затем сравнивали со спектром исходной пленки. В результате проведенных экспериментов был обнаружен ряд полос, наиболее чувствительных к введению аммиака, их положение проиллюстрировано на Рисунке 63.

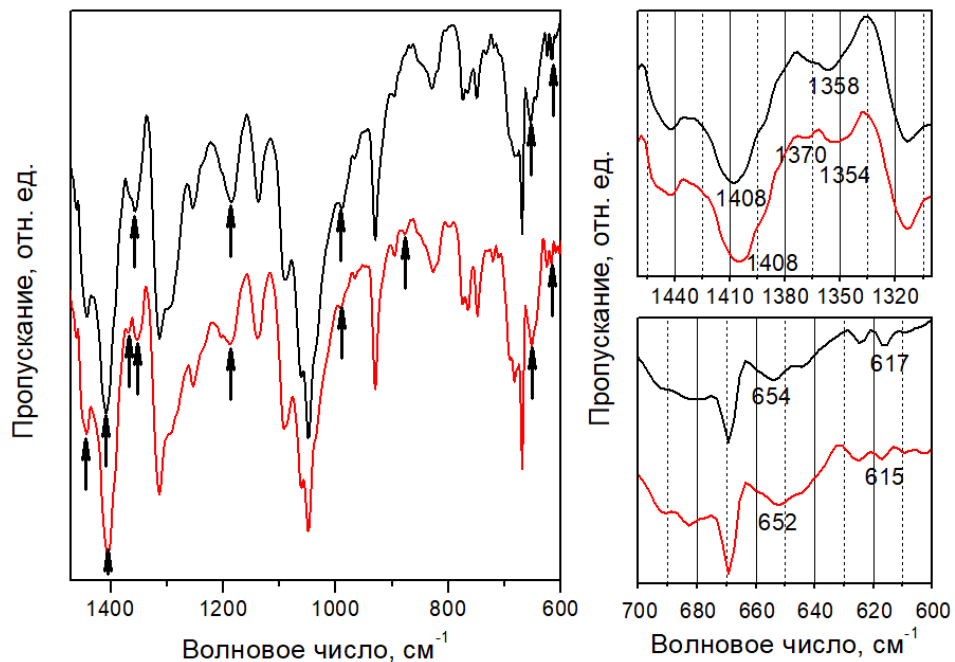


Рисунок 63. ИК-спектры пленки $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ (черная линия) и той же пленки в атмосфере аммиака (красная линия)

Наибольшие изменения проявляются в случае полос 1408 и 1358 см^{-1} , их сдвиг составил 4 см^{-1} в область меньших волновых чисел. Эти полосы, согласно проведенным расчетам, соответствуют валентным колебаниям С-С связи в изоиндольном фрагменте, а также деформационным колебаниям $\text{C}_\delta\text{-C}_\delta\text{-H}$ и $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-H}$. Также наблюдается изменение интенсивности полос в ИК-спектре при 1186 и 878 см^{-1} и смещение полосы с 990 до 992 см^{-1} , которые относятся к деформационным колебаниям макрокольца с наибольшим вкладом внеплоскостных деформационных колебаний, связанных с выходом из плоскости атомов водорода при C_γ и C_δ . Наблюдается также небольшой сдвиг на 2 см^{-1} полос при 654 и 615 см^{-1} , которые относятся к деформационным колебаниям бензольного фрагмента с сильным вкладом валентных колебаний $\text{C}_\delta\text{-Cl}$. При этом сдвиг и изменение интенсивности полос, соответствующих колебаниям внутреннего макроцикла или металл-азот, зафиксированы не были. Полученные результаты согласуются с данными расчетов и позволяют с большей уверенностью говорить о вовлечении периферийных атомов в молекуле фталоцианина во взаимодействие с аммиаком.

3.5.3 Исследование влияния центрального металла на сенсорный отклик пленок $\text{MPcF}_4\text{-nr}$ и $\text{MPcCl}_4\text{-p}$

Исследование влияния центрального металла на сенсорный отклик было проведено на примере пленок $\text{MPcF}_4\text{-nr}$ и $\text{MPcCl}_4\text{-p}$. Во всех случаях пленки демонстрировали увеличение сопротивления при введении в ячейку аммиака, что характерно для полупроводников р-типа [292]. После продувки сопротивление возвращалось к исходному значению, что свидетельствовало об обратимости отклика на аммиак в диапазоне концентраций 1-50 ppm при комнатной температуре. Зависимость величины отклика пленок $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{MPcF}_4\text{-nr}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{VO}, \text{Co}$) от концентрации аммиака представлена на Рисунке 64. Из Рисунка 64 видно, что в случае $\text{MPcF}_4\text{-p}$ отклик увеличивается в ряду $\text{FePcF}_4\text{-p} < \text{CuPcF}_4\text{-p} < \text{PbPcF}_4\text{-p} \sim \text{ZnPcF}_4\text{-p} < \text{VOPcF}_4\text{-p} < \text{CoPcF}_4\text{-p}$, тогда как в случае $\text{MPcF}_4\text{-nr}$ порядок несколько отличается: $\text{FePcF}_4\text{-nr} < \text{PbPcF}_4\text{-nr} < \text{CuPcF}_4\text{-nr} \sim \text{ZnPcF}_4\text{-nr} < \text{VOPcF}_4\text{-nr} < \text{CoPcF}_4\text{-nr}$. Для обоих производных пленки фталоцианинов кобальта продемонстрировали наибольшие значения отклика на аммиак. Отклик пленок $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ (на 10 ppm NH_3) в 3-14 раз выше, чем $\text{MPcF}_4\text{-p}$ с другими металлами, а пленок $\text{CoPcF}_4\text{-nr}$ – в 1.5-10 раз выше, чем $\text{MPcF}_4\text{-nr}$ с другими металлами.

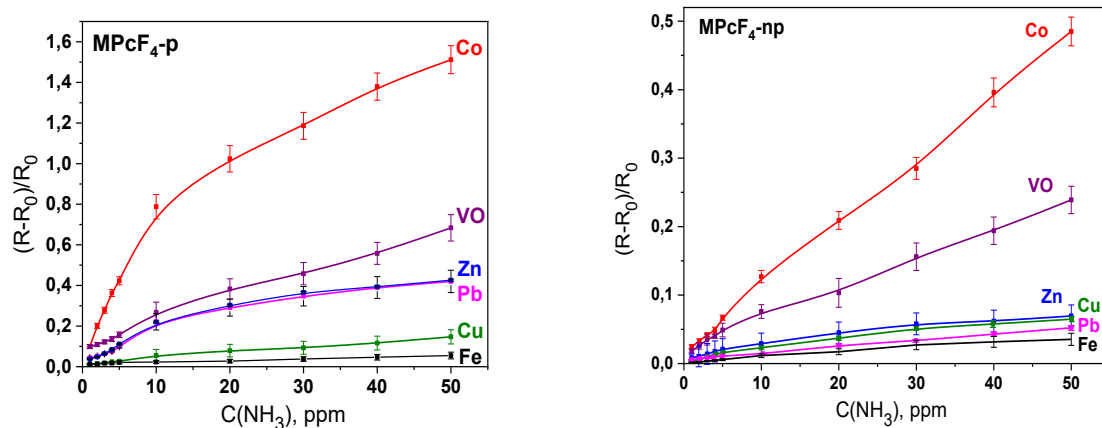


Рисунок 64. Зависимость сенсорного отклика пленок $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{MPcF}_4\text{-np}$ от концентрации аммиака (1-50 ppm) при комнатной температуре

Если сравнить фталоцианины с одинаковым центральным металлом, но с разным положением F-заместителей, то пленки $\text{MPcF}_4\text{-p}$ демонстрируют значительно более высокие значения сенсорного отклика. Например, при 10 ppm NH_3 величина отклика пленок $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ в шесть раз выше, чем у $\text{CoPcF}_4\text{-np}$. Все исследованные фталоцианины демонстрируют линейную зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака в диапазоне до 5 ppm. Расчетные пределы обнаружения аммиака приведены в Таблице 19. Значения отклика и времени регенерации, определенные при воздействии на пленки 5 ppm NH_3 , также приведены в Таблице 19.

Таблица 19. Характеристики сенсоров на основе пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$ в сравнении с $\text{MPcF}_4\text{-p}$

Сенсорный слой	Предел обнаружения, ppm	Время отклика, с	Время регенерации, с
$\text{CoPcF}_4\text{-np/p}$	0.11/0.01	60/55	215/215
$\text{CuPcF}_4\text{-np/p}$	1.49/0.75	55/40	90/240
$\text{ZnPcF}_4\text{-np/p}$	0.08/0.01	35/45	155/210
$\text{VOPcF}_4\text{-np/p}$	0.87/0.04	62/48	350/270
$\text{FePcF}_4\text{-np/p}$	1.25/0.5	57/50	380/220
$\text{PbPcF}_4\text{-np/p}$	1.82/0.65	40/40	110/250

Для объяснения различия в величинах сенсорного отклика на аммиак между $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{MPcF}_4\text{-np}$ были проведены квантово-химические расчеты, аналогичные проведенным ранее для фтор- и хлорзамещенных фталоцианинов цинка. Взаимодействие молекул аммиака с фталоцианином было рассмотрено на примере производных кобальта и ванадила, которые являются представителями фталоцианинов, имеющих плоское и неплоское строение. Как и в случае производных цинка, взаимодействие рассматривалось

через галоген-заместители, поскольку энергия связывания через центральный металл слишком высока для объяснения обратимого сенсорного отклика на аммиак. Как и в случае производных цинка, было показано, что имеет место образование водородных связей между аммиаком и F-заместителями, при этом энергия связи аммиака для $\text{MPCl}_4\text{-p}$ оказывается значительно выше для каждого из рассмотренных изомеров MPCl_4 (0.158-0.161 эВ для $\text{CoPCl}_4\text{-p}/\text{NH}_3$ и 0.035-0.130 эВ для $\text{CoPCl}_4\text{-np}/\text{NH}_3$). Аналогичные результаты были получены и в случае $\text{VOPCl}_4\text{-p}$ и $\text{VOPCl}_4\text{-np}$.

Также были проведены исследования сенсорного отклика на аммиак пленок тетрахлорзамещенных фталоцианинов $\text{MPCl}_4\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{VO}$) в тех же условиях эксперимента, что и для $\text{MPCl}_4\text{-p}$ и $\text{MPCl}_4\text{-np}$. Зависимости сенсорного отклика пленок $\text{MPCl}_4\text{-p}$ от концентрации аммиака показаны на Рисунке 65.

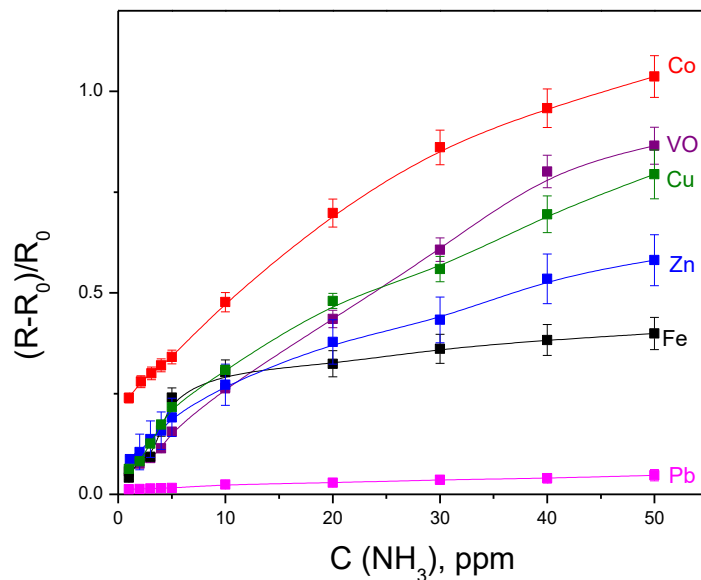


Рисунок 65. Зависимость сенсорного отклика пленок $\text{MPCl}_4\text{-p}$ от концентрации аммиака (1-50 ppm) при комнатной температуре

Сопротивление пленок всех исследованных $\text{MPCl}_4\text{-p}$, как и в случае фторированных аналогов, возрастало при введении аммиака. Из графика видно, что сенсорный отклик на аммиак увеличивается в ряду $\text{PbPCl}_4\text{-p} < \text{FePCl}_4\text{-p} < \text{ZnPCl}_4\text{-p} < \text{CuPCl}_4\text{-p} \sim \text{VOPCl}_4\text{-p} < \text{CoPCl}_4\text{-p}$. При замене атомов фтора на хлор наибольшей величиной отклика также обладают фталоцианины кобальта и ванадила. Большинство $\text{MPCl}_4\text{-p}$ имеют большие значения сенсорного отклика по сравнению с $\text{MPCl}_4\text{-np}$. Времена отклика и регенерации пленок $\text{MPCl}_4\text{-p}$, определенные при концентрации аммиака 5 ppm, приведены в Таблице 20. Как видно из Таблицы 20, значения времени отклика и

регенерации пленок $\text{MPcCl}_4\text{-p}$, в целом, имеют близкие значения при сравнении с $\text{MPcF}_4\text{-p}$.

Таблица 20. Характеристики сенсорного отклика пленок $\text{MPcCl}_4\text{-p}$

Сенсорный слой	Предел обнаружения, ppm	Время отклика, с	Время релаксации, с
$\text{CoPcCl}_4\text{-p}$	1.00	35	270
$\text{CuPcCl}_4\text{-p}$	0.40	48	250
$\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$	0.01	45	260
$\text{VOPcCl}_4\text{-p}$	0.78	95	320
$\text{FePcCl}_4\text{-p}$	0.26	43	230
$\text{PbPcCl}_4\text{-p}$	3.5	57	130

Анализируя расчетные пределы обнаружения из Таблицы 20, можно заметить, что их значения не всегда коррелируют с величиной сенсорного отклика. Так, например, наибольшей величиной отклика обладает пленка фталоцианина $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$, в то время как ее расчетный предел обнаружения составляет 1.00 ppm, что является практически худшим результатом среди $\text{MPcCl}_4\text{-p}$. Дело в том, что предел обнаружения в Таблице 20, как уже было сказано, является расчетной величиной ($3s/m$, где m – наклон кривой в линейной области, s – стандартное отклонение средней величины сенсорного отклика пяти различных образцов). То есть, несмотря на высокие значения сенсорного отклика, его прирост в линейной области по мере увеличения концентрации аммиака ниже, чем у других представителей $\text{MPcCl}_4\text{-p}$. Кроме того, на предел обнаружения влияет разброс результатов измерения отклика пленок одного и того же фталоцианина, полученный по результатам однотипных измерений разных образцов.

Если различия в величине отклика между фталоцианинами с различным расположением атома галогена или его типом можно объяснить при помощи модели взаимодействия молекулы аммиака с периферическими атомами молекулы фталоцианина, то использование данной модели для описания влияния центрального металла на величину сенсорного отклика не очевидно. Модель, в которой рассматривается связывание аммиака через центральный металл, во-первых, как уже упоминалось выше, ввиду высокой энергии связи M-NH_3 , не объясняет обратимость сенсорного отклика, а во-вторых, полученные значения энергии связи не всегда коррелируют с рядом увеличения сенсорного отклика в зависимости от металла. Между тем, если проанализировать механизмы проводимости, которые на данный момент наиболее часто используются для описания молекулярных полупроводников и, в частности, фталоцианинов, то в данное время предпочтение отдается прыжковому механизму. Данный механизм описывается

переходом носителя заряда через потенциальный барьер между молекулами путем перескока. Очевидно, что величина полученной носителем заряда энергии должна превышать величину энергетического барьера. В различных моделях прыжковой проводимости общим является зависимость подвижности носителей заряда от температуры и частоты прыжков согласно следующему выражению:

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} v_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где ΔE – высота барьера, $v_{\text{п}}$ – частота прыжков, a – межмолекулярное расстояние [293]. Учитывая квадратичную зависимость подвижности носителей заряда от расстояния между молекулами, а также очевидную взаимосвязь с величиной энергетического барьера, следует ожидать сильного влияния межмолекулярного расстояния на подвижность носителей зарядов в пленке, которая, безусловно, прямо связана с величиной сенсорного отклика. В связи с этим был проведен анализ зависимости сенсорного отклика от расстояния между молекулами в стопках на примере пленок $\text{MPCF}_4\text{-p}$, $\text{MPCF}_4\text{-np}$ и $\text{MPCl}_4\text{-p}$. Была отмечена следующая зависимость: чем меньше расстояние между молекулами в стопке (или расстояние между плоскостью, проведенной через атомы внутренней полости макроцикла и такой же плоскостью соседней молекулы, в случае фталоцианинов свинца и ванадила), тем выше сенсорный отклик пленки на аммиак (Рисунок 66).

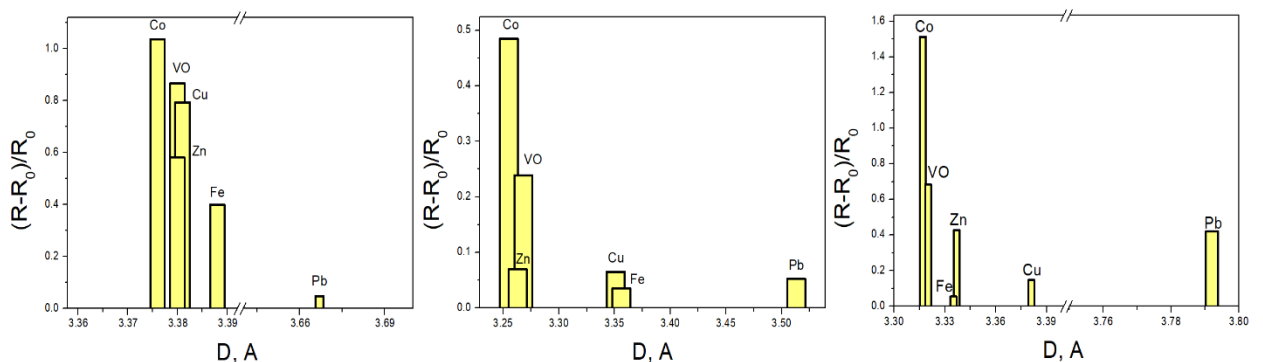


Рисунок 66. Зависимость сенсорного отклика от расстояния между молекулами в стопке для фталоцианинов $\text{MPCl}_4\text{-p}$, $\text{MPCF}_4\text{-np}$ и $\text{MPCF}_4\text{-p}$

Безусловно, в данной зависимости есть исключения, тем не менее, общая тенденция прослеживается. Такие исключения могут быть связаны с различиями в морфологии и кристалличности пленок, которые отличаются для пленок различных фталоцианинов и тоже, как известно, оказывают влияние на подвижность носителей заряда и сенсорные свойства. Интересно отметить, что в случае тетрахлорзамещенных фталоцианинов расстояние между молекулами меняется в довольно узких пределах из-за объемных атомов хлора (3.376-3.388 Å для всех $\text{MPCl}_4\text{-p}$, кроме $\text{PbPCl}_4\text{-p}$), и величина

сенсорного отклика пленок данных соединений также меняется не так сильно, как в случае их тетрафторзамещенных аналогов. При этом для $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ величина отклика в ~ 9 раз ниже, чем, например, в случае $\text{FePcCl}_4\text{-p}$, что может быть связано с сильным увеличением расстояния между молекулами в случае фталоцианина свинца.

3.5.4 Детальное исследование сенсорных характеристик галогензамещенных фталоцианинов металлов

Несмотря на то, что наибольшими величинами сенсорного отклика обладают пленки фталоцианинов кобальта и ванадила, наименьшим пределом обнаружения обладали пленки фталоцианинов цинка, демонстрируя лучшие возможности для определения низких концентраций аммиака. Именно поэтому большая часть детальных исследований, приведенных ниже, были выполнены на примере фталоцианинов цинка.

Для успешного использования датчиков на различные газы-аналиты важно изучить целый ряд таких параметров, как селективность, воспроизводимость результатов измерения, время жизни, рабочие температуры, а также возможность работы во влажной атмосфере. Перечисленные параметры были изучены на примере пленок $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$.

Воспроизводимость отклика пленок изучали путем попеременного введения 0.4 ppm NH_3 и продувки воздухом в течение определенного периода времени, как показано на Рисунке 67. Оба датчика продемонстрировали воспроизводимый отклик после многократных циклов измерения в течение одного часа. Долговременная стабильность чувствительных слоев также была проверена в эксперименте с напуском 0.4 ppm NH_3 через определенное количество дней во временном промежутке 50 дней. На Рисунке 67 видно, что через 50 суток наблюдается лишь незначительное снижение величины отклика $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ не более, чем на 6%, что свидетельствует о высокой стабильности полученного сенсора.

Для исследования влияния влаги воздуха сенсорный отклик пленок $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ был измерен при различных значениях относительной влажности. На Рисунке 68 показано изменение сенсорного отклика пленок при воздействии $30\text{-}50 \text{ ppm}$ аммиака при относительной влажности 10, 40 и 70 %. Было показано, что для пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ повышение относительной влажности до 40% не приводит к существенному изменению величины отклика, однако, при увеличении значения до 70% наблюдается уменьшение отклика в 1.5 раза. Такое изменение может быть объяснено конкурентной адсорбцией молекул воды на поверхности пленки $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$.

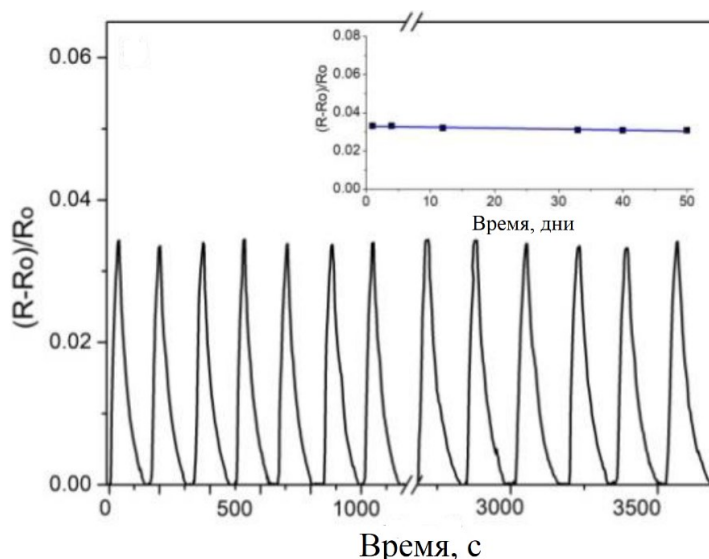


Рисунок 67. Воспроизводимость и стабильность сенсорного отклика пленки $ZnPcCl_4$ -р при введении 0.4 ppm в рамках одного эксперимента (нижний график) и в течение 50 дней (вставка)

Аналогичный результат был также получен в ранее опубликованных работах [175,196]. Пленки $ZnPcCl_4$ -р, в свою очередь, оказались значительно более чувствительными к высокой влажности и увеличение влажности до 40% приводило к увеличению сенсорного отклика в 1.5 раза, а при 70% – в 1.8 раза.

Для объяснения влияния относительной влажности воздуха были проведены квантово-химические расчеты на примере фталоцианинов цинка $ZnPcF_4$ -р и $ZnPcCl_4$ -р с привлечением тех же методов, моделей и базисов, что и при расчете взаимодействия с аммиаком. В результате было показано, что энергии связи молекул воды с $ZnPcCl_4$ -р и $ZnPcF_4$ -р составили -12.6 и -11.3 кДж/моль соответственно. Более сильное взаимодействие между молекулами воды и $ZnPcCl_4$ -р может способствовать адсорбции большего количества воды на поверхности пленки. Кроме того, в условиях высокой влажности на поверхности может формироваться тонкий слой воды, по свойствам аналогичный с жидкостью. Аналогичное поведение было описано в работах [294,295], а механизм, описывающий увеличение проводимости чувствительных слоев при высокой влажности, известен как механизм Гроттуса [294]. Авторы этих работ предполагают, что при введении аммиака происходит его растворение в слое воды с образованием ионов, что может приводить к увеличению отклика сенсора из-за вклада ионной проводимости [295,296].

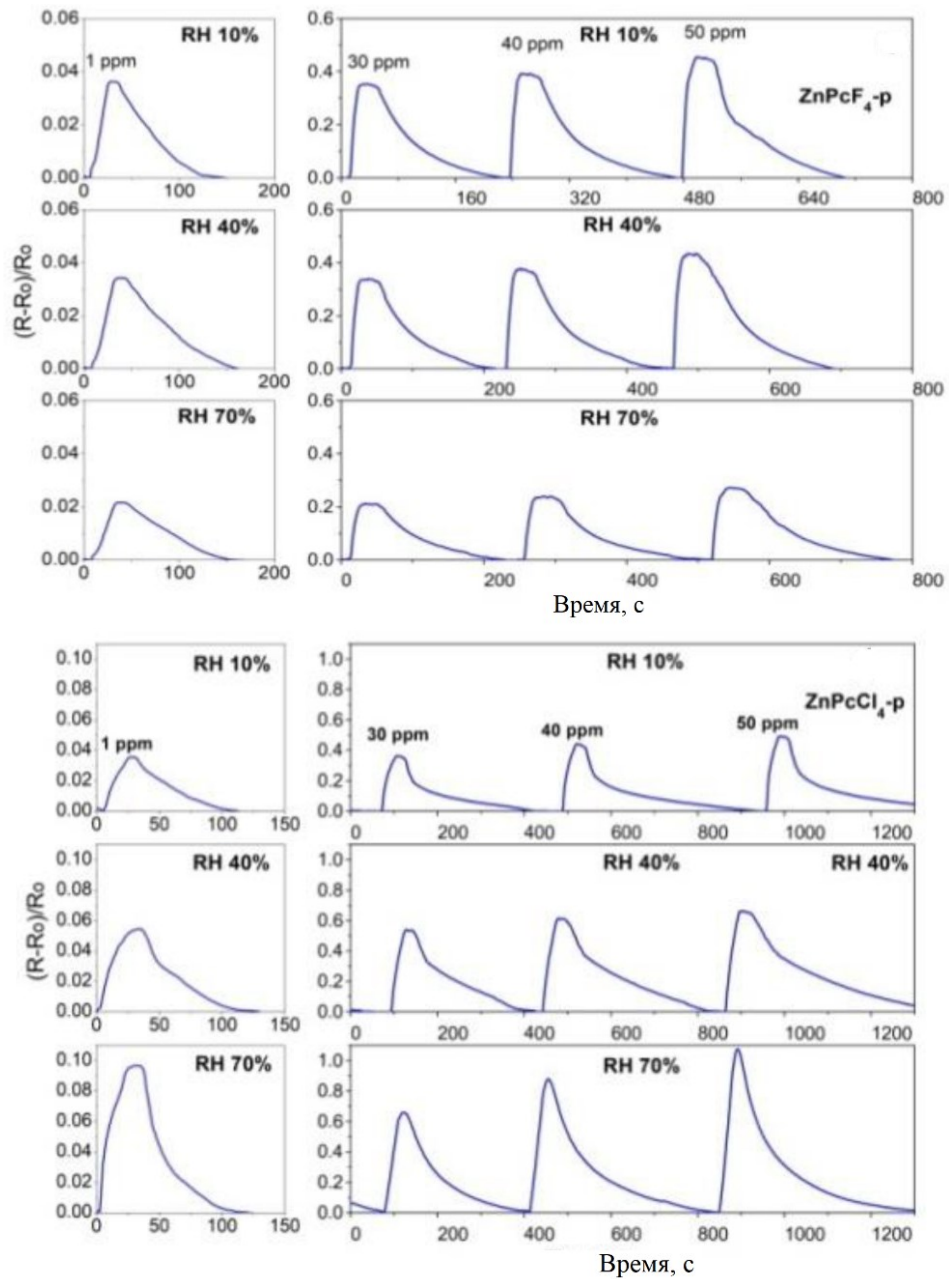


Рисунок 68. Сенсорный отклик пленок $ZnPcF_4-p$ и $ZnPcCl_4-p$ на аммиак, измеренный при различной относительной влажности воздуха (10, 40 и 70 %) и комнатной температуре

Другим важным параметром химических сенсоров является селективность. Для исследования селективности был измерен сенсорный отклик пленок $ZnPcF_4-p$ и $ZnPcCl_4-p$ на различные аналиты, такие как углекислый газ, дихлорметан, ацетон, толуол и этанол. На Рисунке 69 показано, что отклик на аммиак обоих пленок значительно выше, чем на другие газы, несмотря на их существенно более высокие концентрации.

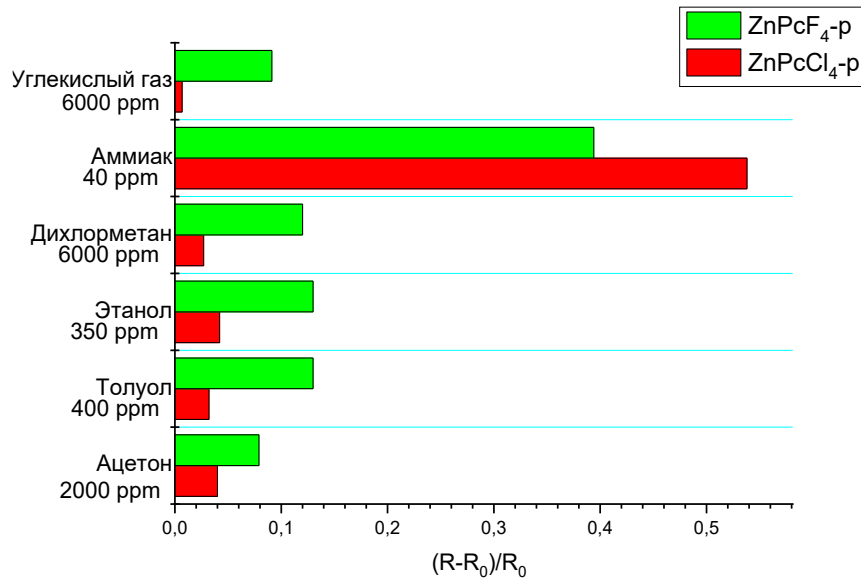


Рисунок 69. Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик пленок ZnPcF₄-p и ZnPcCl₄-p на различные газы при комнатной температуре

Эти результаты показывают, что сенсоры обладают высокой селективностью к аммиаку в присутствии тестируемых мешающих газов, особенно при их низких концентрациях, что делает их привлекательными для обнаружения аммиака в газовых смесях.

Сенсорный отклик пленки ZnPcCl₄-p на аммиак был также протестирован в смеси с углекислым газом (1%). Показано, что присутствие диоксида углерода практически не влияет на чувствительность пленки к аммиаку (Рисунок 70).

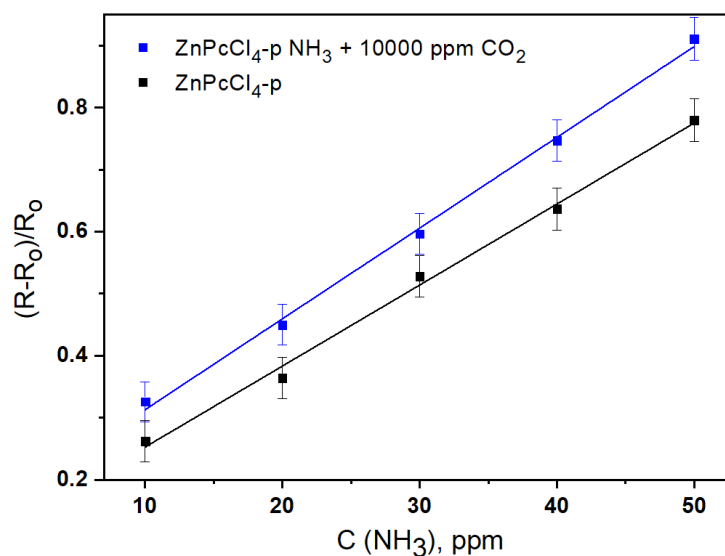


Рисунок 70. Сенсорный отклик пленки ZnPcCl₄-p на аммиак (10-50 ppm) в присутствии 1% ppm CO₂ при комнатной температуре

Кроме того, сенсоры на основе фталоцианинов можно применять при повышенных температурах в ячейке. Такой подход позволяет снизить времена отклика и регенерации сенсора. График зависимости сенсорного отклика пленки $ZnPcCl_4$ -р от концентрации аммиака в диапазоне 10-50 ppm при разных температурах проведения эксперимента показан на Рисунке 71. Как видно из графика, величина отклика снижается при увеличении температуры в ячейке. Так, при 40 °С сенсорный отклик пленки на 30 ppm аммиака снижается на 18% относительно эксперимента при комнатной температуре, а при 80 °С его значения оказываются ниже более чем в 2 раза. Такая разница, вероятно, связана с увеличением скорости десорбции аммиака с поверхности пленки.

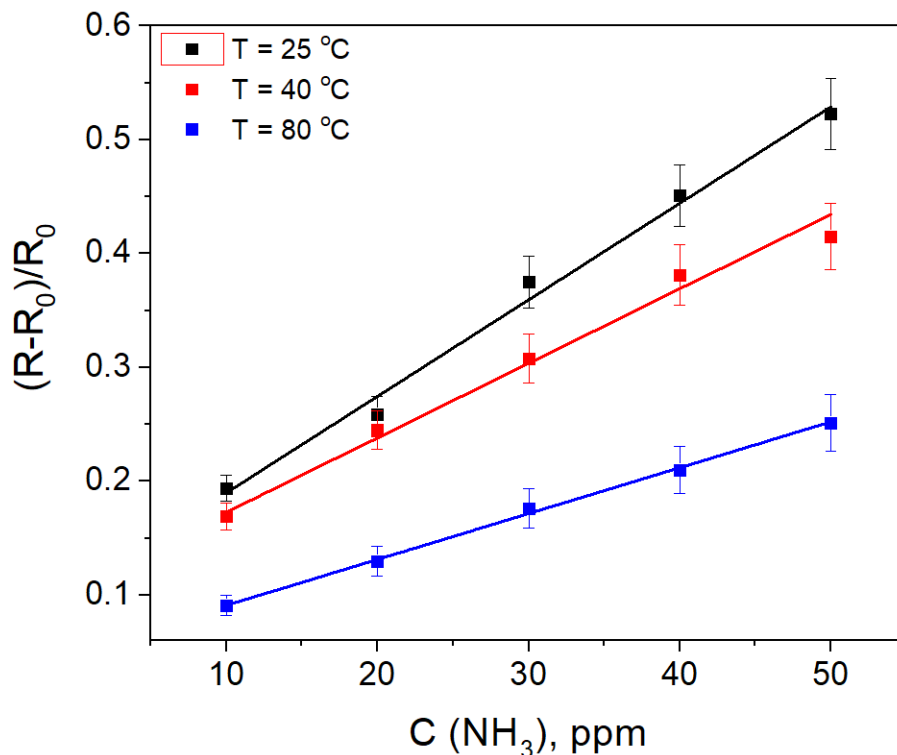


Рисунок 71. Зависимость сенсорного отклика пленки $ZnPcCl_4$ -р от концентрации аммиака при нагревании измерительной ячейки до 25, 40 и 80 °С

В Таблице 21 представлены основные характеристики адсорбционно-резистивных газовых сенсоров на аммиак с активными слоями их различных материалов, которые широко исследуются в последнее время в сравнении с активными слоями адсорбционно-резистивных сенсоров, которые исследованы в данной работе.

Таблица 21. Адсорбционно-резистивные сенсоры на аммиак с различными активными слоями

Активный слой	Измер. конц., ppm	Мин. исслед. конц., ppm	Время отклика/регенерации, с	Темп. диапазон, °С	Ссылка
Pt/NiO	1-1000	0.01	15/76 (350 °С, 1000 ppm)	200-350	[297]
Pd/ZnO	5-150	5	10/12 (210 °С, 10 ppm)	210-350	[298]
Pd/SnO ₂ /RGO*	5-300	5	600/4100 (25 °С, 100 ppm)	Комнатная температура	[299]
Co ₃ O ₄ /SnO ₂	5-2000	5	100/50 (200 °С, 50 ppm)	200	[300]
PVDF/PANI**	0.1-1	0.1	240/360 (25 °С, 1 ppm)	Комнатная температура	[301]
SnO ₂ /SWCNT***	40-400	40	2/260 (530 °С, 200 ppm)	500	[302]
SnO ₂ /In ₂ O ₃	0.1-100	0.1	7/10 (25 °С, 1 ppm)	Комнатная температура	[303]
ZnPcCl ₄ -p	0.1-50	0.1	45/250 (25 °С, 5 ppm)	Комнатная температура	Эта работа
ZnPcF ₄ -p	0.1-50	0.1	45/210 (25 °С, 5 ppm)	Комнатная температура	Эта работа
CoPcCl ₄ -p	1-50	1	35/270 (25 °С, 5 ppm)	Комнатная температура	Эта работа

*RGO (reduced graphene oxide англ.) – восстановленный оксид графена;

**PVDF/PANI (poly(vinylidene fluoride)/polyaniline) англ.) – поливинилиденфторид/полианилин;

*** SWCNT (single wall carbon nanotube англ.) – одностенные углеродные нанотрубки.

Сравнительный анализ показывает, что активные слои на основе фталоцианинов металлов по ряду параметров сопоставимы, а иногда даже превосходят сенсоры на основе полупроводниковых оксидов и их композитных материалов с наночастицами металлов. Так, наиболее популярные адсорбционно-резистивные датчики, основанные на полупроводниковых оксидах, как правило, работают в условиях повышенной температуры, что существенно повышает стоимость конечного устройства. Кроме того, полупроводниковые оксиды не способны работать при наличии механических напряжений, в то время как фталоцианины можно наносить на гибкие электроды, которые открывают возможность создавать современные компактные устройства.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования привели к расширению ряда тетрагалогензамещенных фталоцианинов. В частности, получены ряды тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов с атомами фтора в непериферийных положениях фталоцианинового макрокольца ($M\text{PcF}_4\text{-np}$, $M = \text{Co, Cu, Zn, Pb, Fe, VO}$), а также тетрахлорзамещенных производных, с атомами хлора в периферийном положении ($M\text{PcCl}_4\text{-p}$, $M = \text{Co, Cu, Zn, Pb, Fe, VO}$). Полученные соединения и их пленки были охарактеризованы современными физико-химическими методами (РСА, РФА, ИК- и КР-спектроскопия, ЭСП, элементный анализ, АСМ). Кроме того, подробно исследован сенсорный отклик пленок фталоцианинов адсорбционно-резистивным методом, а также изучено влияние центрального металла, типа и положения заместителей на величину сенсорного отклика на аммиак. Основное содержание проведенного исследования отражено в следующих работах [271,275,288,304–308].

Продемонстрировано, что замена фтор-заместителей на более объемные атомы хлора приводит к образованию несколько отличающихся типов упаковок, что может выражаться в изменении угла между молекулами в соседних стопках, их разворотом, либо наклоном внутри стопки или полной перестройкой упаковки. Кроме того, на примере тетрагалогензамещенных фталоцианинов цинка $Z\text{nPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal}=\text{F, Cl, Br, I}$) было показано, что внедрение еще более объемных заместителей (Br, I) приводит к снижению как кристалличности, так и стабильности пленок фталоцианинов при нагревании. Следовательно, дальнейшее изучение бром- и йод-производных не кажется перспективным с точки зрения формирования пленок газофазными методами. Тем не менее, в отличие от F-производных, хлор-, бром- и йодзамещенные фталоцианины обладают лучшей растворимостью, что открывает возможность их осаждения растворными методами, поэтому дальнейшее изучение галогензамещенных производных остается актуальной задачей в будущих исследованиях.

В работе также удалось показать более высокий сенсорный отклик периферийно-замещенных фталоцианинов, относительно их непериферийно-замещенных аналогов, хлорзамещенных производных относительно фторсодержащих фталоцианинов металлов, а также выявить корреляцию между величиной отклика и межмолекулярным расстоянием в стопке. Дальнейшее изучение подобных зависимостей может помочь в более глубоком понимании физико-химических основ наличия сенсорного отклика у молекулярных полупроводников.

Пленки, которые были выбраны для более детального исследования сенсорных свойств, продемонстрировали высокую чувствительность и селективность определения аммиака, стабильность и воспроизводимость сенсорного отклика, что показывает перспективность использования галогензамещенных фиалоцианинов для создания чувствительных датчиков.

Основные результаты и выводы

1. Синтезированы и охарактеризованы ранее неизученные тетрагалогензамещенные фталоцианины $MPCl_4-np$ ($M = Co, Cu, Fe, Zn, Pb, VO$), $MPCl_4-p$ ($M = Co, Cu, Fe, Zn, Pb, VO$), $ZnPcHal_4-p$ (Br, I) и октафторзамещенный фталоцианин цинка $ZnPcF_8$. Исследованы кристаллические структуры $MPCl_4-np$ ($M = Co, Cu, Fe, Pb, VO$) и $MPCl_4-p$ ($M = Co, Fe, Zn, Pb, VO$). Показано, что в зависимости от положения и типа галоген-заместителя молекулы могут упаковываться в слои, иметь паркетную укладку, либо формировать параллельные стопки.
2. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы впервые измерены температурные зависимости давления насыщенных паров тетрафторзамещенных фталоцианинов $MPCl_4-np$ ($M = Cu, Zn, Fe, VO, Pb$). Показано, что фталоцианины с F-заместителями в непериферийных положениях макрокольца обладают меньшей летучестью по сравнению с их аналогами с F-заместителями в периферийных положениях.
3. Детальный анализ колебательных спектров исследованных соединений, выполненный на основании квантовохимических расчетов, позволил сделать отнесение наиболее интенсивных полос в спектрах фталоцианинов металлов. Показано, что изменение положения F-заместителей в $ZnPcF_4-p$ и $ZnPcF_4-np$ и тип атома галогена в $ZnPcHal_4-p$ ($Hal = F, Cl, Br, I$) приводит к заметному изменению частоты и интенсивности характеристических полос колебаний бензольных колец ($1400-1600\text{ см}^{-1}$) и изоиндольных фрагментов ($800-1400\text{ см}^{-1}$). Установлено, что в спектрах $MPCl_4-np$ и $MPCl_4-p$ колебания в области $1390-1550\text{ см}^{-1}$ являются чувствительными к замене центрального металла, а их частота увеличивается с увеличением расстояния $N_\alpha-M-N_\alpha$. Также определены полосы колебаний, чувствительные к адсорбции аммиака на поверхность пленки фталоцианина металла.
4. Методом физического осаждения из газовой фазы были получены тонкие пленки фталоцианинов $MPCl_4-np$, $MPCl_4-p$ ($M = Co, Zn, Cu, Fe, Pb, VO$), $ZnPcB_4-p$ и $ZnPcF_8$, пленки $ZnPcHal_4-p$ ($Hal = Cl, Br, I$) также были получены методом центрифугирования их растворов. Методом рентгенофазового анализа показано, что при осаждении из газовой фазы, как правило, образуются однофазные пленки с преимущественной ориентацией кристаллитов относительно поверхности подложки. Последующее нагревание пленок при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов приводит к изменению их морфологии и увеличению кристалличности, но не приводит к изменению их фазового состава.

5. Исследован адсорбционно-резистивный сенсорный отклик пленок $MPCl_4-np$, $MPCl_4-p$ ($M = Co, Zn, Cu, Fe, Pb, VO$), $ZnPcCl_4-np$, $ZnPcHal_4-p$ ($Hal = Br, I$) и $ZnPcF_8$ на аммиак. Показано, что все исследованные пленки проявляют обратимый сенсорный отклик на аммиак при комнатной температуре. Изучено влияние количества, положения и типа галоген-заместителей на величину сенсорного отклика пленок. Установлено, что в ряду $ZnPcF_4-p$, $ZnPcF_8$, $ZnPcF_{16}$ наибольшим откликом обладает тетрафторзамещенный фталоцианин цинка. На примере тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов цинка показано, что фталоцианины с галоген-заместителями в периферийных положениях фталоцианинового кольца обладают большим откликом и низким расчетным пределом обнаружения аммиака по сравнению с непериферийно-замещенными фталоцианинами. В свою очередь, хлорзамещенные фталоцианины обладают более высоким сенсорным откликом на аммиак по сравнению с фторзамещенными фталоцианинами.
6. Исследовано влияние центрального металла в $MPCl_4-np$ и $MPCl_4-p$ ($M = Co, Zn, Cu, Fe, Pb, VO$) на величину сенсорного отклика их пленок на аммиак. Показано, что отклик пленок $MPCl_4-np$ увеличивается в следующем ряду: $FePcF_4-np < PbPcF_4-np < CuPcF_4-np \sim ZnPcF_4-np < VOPcF_4-np < CoPcF_4-np$, а пленок $MPCl_4-p$ – в ряду $PbPcCl_4-p < FePcCl_4-p < ZnPcCl_4-p < CuPcCl_4-p \sim VOPcCl_4-p < CoPcCl_4-p$. Среди тетрагалогензамещенных фталоцианинов наибольшим откликом обладают производные кобальта, тогда как наименьшим расчетным пределом обнаружения аммиака, достигающим 0.01 ppm, обладают пленки фталоцианина цинка.
7. На примере пленок фталоцианинов цинка $ZnPcCl_4-p$ и $ZnPcF_4-p$ показано, что сенсоры на их основе обладают высокой стабильностью и воспроизводимостью сенсорного отклика (систематическая погрешность не превышает 6 %), а также высокой селективностью к аммиаку в присутствии диоксида углерода и паров некоторых органических растворителей. Продемонстрирована возможность определения аммиака при повышении относительной влажности до 70 % и температуры до 80 °C.

Благодарности

Автор выражает благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.х.н. Басовой Тамаре Валерьевне за помощь в постановке целей и задач исследования, развитие профессиональных навыков, терпение и доброту. Автор благодарит к.ф.-м.н. А.С. Сухих за проведение рентгеноструктурных исследований, И.В. Юшину, А.А. Шаповалову и д.х.н. Б.А. Колесова за спектральный анализ образцов, С.В. Трубина за проведение масс-спектрометрических исследований, к.х.н. П.С. Поповецкого за микроскопические исследования образцов, к.ф.-м.н. П.О. Краснова (ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск) за проведение квантово-химических расчетов, а также весь коллектив ЦКП ИНХ СО РАН и других служб института за создание комфортных условий для работы. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Д.Д. Клямер за помощь и поддержку в работе, а также всему коллективу лаборатории 313 за приобретенный годами опыт и дружественную атмосферу.

Автор от души благодарит своих родителей, супругу и семью за всестороннюю поддержку.

Список литературы

1. Braun A., Tcherniac J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*. 1907. Vol. 40, № 2. P. 2709–2714.
2. De Diesbach H., Von der Weid E. Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine // *Helv. Chim. Acta*. 1927. Vol. 10, № 1. P. 886–888.
3. Robertson J.M., An X. ray study of the structure of the phthalocyanines: the metal- free, nickel, copper and platinum complexes // *Chem Soc*. 1935. Vol. 615. P. 621.
4. Robertson J.M. An X-ray Study of the Phthalocyanines, Part II // *J. Chem. Soc*. 1936. Vol. 1195.
5. Robertson J.M., Linstead R.P. The Stereochemistry of Metallic Phthalocyanines // *J. Chem. Soc*. 1936. Vol. 383. P. 1736–1738.
6. Robertson J.M., Woodward I. An X-ray study of the phthalocyanines. Part III. Quantitative structure determination of nickel phthalocyanine // *J. Chem. Soc*. 1937. P. 219–230.
7. Robertson J.M., Woodward I. An X-ray study of the phthalocyanines. Part IV. Direct quantitative analysis of the platinum compound // *J. Chem. Soc*. 1940. P. 36–48.
8. Eley D.D. Phthalocyanines as semiconductors // *Nature*. 1948. Vol. 162, № 4125. P. 819.
9. Vartanyan A. T. Semiconductor properties of organic dyes. Phthalocyanines // *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 1948. Vol. 22, № 7. P. 769-782.
10. Erk P., Hengelsberg H. Phthalocyanine dyes and pigments // *The porphyrin handbook*. 2003. P. 105–149.
11. Löbbert G. Phthalocyanines, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A20 // VCH Publ., Weinheim. 1992. P. 213.
12. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S., Suvora O. Phthalocyanine: Von Farbmitteln zu Materialien für Optik und Photoelektronik // *Chemie unserer Zeit*. 2012. Vol. 46, № 1. P. 12–24.
13. Roth K. Die Chemie der schillernden Scheiben: CD, DVD & Co. // *Chemie unserer Zeit*. 2007. Vol. 41, № 4. P. 334–345.
14. Claessens C.G., Hahn U.W.E., Torres T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications // *Chem. Rec*. 2008. Vol. 8, № 2. P. 75–97.
15. Kumar C.V., Sfyri G., Raptis D., Stathatos E., Lianos P. Perovskite solar cell with low cost Cu-phthalocyanine as hole transporting material // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5, № 5. P. 3786–3791.
16. Yuen A.P., Jovanovic S.M., Hor A.-M., Klenkler R.A., Devenyi G.A., Loutfy R.O., Preston J.S. Photovoltaic properties of M-phthalocyanine/fullerene organic solar cells //

- Sol. Energy. 2012. Vol. 86, № 6. P. 1683–1688.
17. Sorokin A.B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, № 10. P. 8152–8191.
 18. Miller J.D., Baron E.D., Scull H., Hsia A., Berlin J.C., McCormick T., Colussi V., Kenney M.E., Cooper K.D., Oleinick N.L. Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4: the case experience with preclinical mechanistic and early clinical–translational studies // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* Vol. 224, № 3. P. 290–299.
 19. Karan S., Basak D., Mallik B. Copper phthalocyanine nanoparticles and nanoflowers // *Chem. Phys. Lett.* Vol. 434, № 4–6. P. 265–270.
 20. Van Keuren E., Bone A., Ma C. Phthalocyanine nanoparticle formation in supersaturated solutions // *Langmuir.* 2008. Vol. 24, № 12. P. 6079–6084.
 21. Lokesh K.S., Shivaraj Y., Dayananda B.P., Chandra S. Synthesis of phthalocyanine stabilized rhodium nanoparticles and their application in biosensing of cytochrome c // *Bioelectrochemistry.* 2009. Vol. 75, № 2. P. 104–109.
 22. Parra V., Brunet J., Pauly A., Bouvet M. Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: an alternative transducer for gas chemosensing // *Analyst.* 2009. Vol. 134, № 9. P. 1776–1778.
 23. Zagal J.H., Griveau S., Silva J.F., Nyokong T., Bedioui F. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, № 23–24. P. 2755–2791.
 24. Valli L. Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 116, № 1–3. P. 13–44.
 25. Bouvet M., Gaudillat P., Suisse J.-M. Phthalocyanine-based hybrid materials for chemosensing // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2013. Vol. 17, № 10. P. 913–919.
 26. Rodriguez-Méndez M.L., Gay M., de Saja J.A. New insights into sensors based on radical bisphthalocyanines // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2009. Vol. 13, № 11. P. 1159–1167.
 27. Zanolini A.A., Volpati D., Olivati C.A., Job A.E., Constantino C.J.L. Structural and electric-optical properties of zinc phthalocyanine evaporated thin films: temperature and thickness effects // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114, № 28. P. 12290–12299.
 28. Alessio P., de Oliveira R.F., Aoki P.H.B., Pereira J., Braunger M.L., Furini L.N., Vieira M., Teixeira S.R., Job A.E., Saenz C.A.T. Molecular Architecture in Evaporated Films of Cobalt Phthalocyanine Electrical Properties for Devices with Distinct Structures // *Nanosci. Nanotechnol.* 2012. Vol. 12. P. 1–11.
 29. Elvidge J.A., Linstead R.P. Conjugated macrocycles. Part XXVII. The formation of tetrazaporphins from imidines. Tribenzotetrazaporphin // *J. Chem. Soc.* 1955. P. 3536–

- 3544.
30. Mayer T., Weiler U., Kelting C., Schlettwein D., Makarov S., Wöhrle D., Abdallah O., Kunst M., Jaegermann W. Silicon-organic pigment material hybrids for photovoltaic application // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2007. Vol. 91, № 20. P. 1873–1886.
 31. Oksengendler I.G., Kondratenko N. V, Luk'yanets E.A., Yagupol'skii L.M. Fluoro- and perfluoro- tert- butyl- substituted phthalocyanines // *Chem. Informationsd. Wiley Online Library*, 1978. Vol. 9, № 5.
 32. Brinkmann H., Kelting C., Makarov S., Tsaryova O., Schnurpfeil G., Wöhrle D., Schlettwein D. Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci*. 2008. Vol. 205, № 3. P. 409–420.
 33. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T. V. Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties // *Appl. Surf. Sci*. 2016. Vol. 372. P. 79–86.
 34. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Gromilov S.A., Kruchinin V.N., Spesivtsev E. V., Hassan A.K., Basova T. V. Influence of Fluorosubstitution on the Structure of Zinc Phthalocyanine Thin Films // *Macroheterocycles*. 2018. Vol. 11, № 3. P. 304–311.
 35. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Hassan A., Basova T. V. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines // *Dye. Pigment*. 2017. Vol. 149. P. 348–355.
 36. Kuprikova N.M., Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Mrcic I., Basova T. V. Fluorosubstituted lead phthalocyanines: Crystal structure, spectral and sensing properties // *Dye. Pigment*. 2020. Vol. 173. P. 107939.
 37. Somashekarappa M.P., Reddy K.R.V., Harish M.N.K., Keshavayya J. Synthesis, spectral and magnetic susceptibility studies on tetrachloro metal (II) phthalocyanines // *J. Mol. Struct*. 2005. Vol. 753, № 1–3. P. 190–194.
 38. Achar B.N., Jayasree P.K. “Molecular Metals” Based on Copper(II) 2,9,16,23-tetrahalo Substituted Phthalocyanine Derivatives // *Synth. React. Inorg. Met. Chem*. 2000. Vol. 30, № 4. P. 719–733.
 39. Kuzmina E.A., Dubinina T. V, Borisova N.E., Tarasevich B.N., Krasovskii V.I., Feofanov I.N., Dzuban A. V, Tomilova L.G. Planar and sandwich-type Pr (III) and Nd (III) chlorinated phthalocyaninates: Synthesis, thermal stability and optical properties // *Dye. Pigment*. 2020. Vol. 174. P. 108075.
 40. Anderson T.L., Komplin G.C., Pietro W.J. Rectifying junctions in peripherally-substituted metallophthalocyanine bilayer films // *J. Phys. Chem*. 1993. Vol. 97, № 25. P. 6577–6578.

41. Krapcho A.P., Getahun Z., Avery Jr K.J. The synthesis of 1, 4-difluoro-5, 8-dihydroxyanthracene-9, 10-dione and ipso substitutions of the fluorides by diamines leading to 1, 4-bis-[(aminoalkyl) amino]-5, 8-dihydroxyanthracene-9, 10-diones // *Synth. Commun.* 1990. Vol. 20, № 14. P. 2139–2146.
42. Crucius G., Lyubimtsev A., Kramer M., Hanack M., Ziegler T. 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25-Octafluorophthalocyaninato Zinc (F8PcZn) // *Synlett.* 2012. Vol. 23, № 17. P. 2501–2503.
43. Reddy K.R.V., Harish M.N.K., Khan M.H.M., Keshavayya J. Synthesis, spectral, magnetic and thermal studies on symmetrically substituted metal (II)-1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24-octafluorophthalocyanines // *J. Fluor. Chem.* 2007. Vol. 128, № 9. P. 1019–1025.
44. Reddy K.R.V., Keshavayya J. Synthesis, magnetic, spectral, and thermal studies on metal (II) 1, 3, 8, 10, 15, 17, 22, 24-octaaminophthalocyanines // *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 2002. Vol. 32, № 7. P. 1235–1244.
45. Stuzhin P.A. Fluorinated phthalocyanines and their analogues // *Fluorine in Heterocyclic Chemistry.* 2014. Vol. 1, P. 621–681.
46. Özçesmeçi M., Özçesmeçi İ., Hamuryudan E. Synthesis and characterization of new polyfluorinated dendrimeric phthalocyanines // *Polyhedron.* 2010. Vol. 29, № 13. P. 2710–2715.
47. Wang A., Long L., Zhang C. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68, № 11. P. 2433–2451.
48. Muranaka A., Okuda M., Kobayashi N., Somers K., Ceulemans A. Recognition of Chiral Catechols Using Oxo– Titanium Phthalocyanine // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 14. P. 4596–4604.
49. Parhi A.P., Iyer S.S.K. Static electric field enhanced recrystallization of copper phthalocyanine thin film during annealing // *J. Cryst. Growth.* 2013. Vol. 380. P. 123–129.
50. Basova T., Semyannikov P., Plyashkevich V., Hassan A., Igumenov I. Volatile phthalocyanines: Vapor pressure and thermodynamics // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. Vol. 34, № 3–4. P. 180–189.
51. Lazarev N.M., Petrov B.I., Bochkarev M.N., Arapova A. V, Kukinov A.A., Cherkasov A. V. Silicon phthalocyanine: Vapor pressure and photovoltaic properties // *Synth. Met.* 2020. Vol. 266. P. 116398.
52. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Trubin S. V., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T. V., Hassan A.K. Tetrafluorosubstituted Metal Phthalocyanines: Interplay between Saturated Vapor Pressure and Crystal Structure // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20, № 2. P. 1016–1024.
53. Wagner H.J., Loutfy R.O., Hsiao C.-K. Purification and characterization of

- phthalocyanines // *J. Mater. Sci.* 1982. Vol. 17. P. 2781–2791.
54. Yoon Y., Kim S., Cheul Choi H. Selective growth of α -form zinc phthalocyanine nanowire crystals via the flow rate control of physical vapor transport // *NPG Asia Mater.* 2020. Vol. 12, № 1. P. 16.
 55. Zeis R., Siegrist T., Kloc C. Single-crystal field-effect transistors based on copper phthalocyanine // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, № 2. P. 22103.
 56. Friedel M.K., Hoskins B.F., Martin R.L., Mason S.A. A new metal (II) phthalocyanine structure: X-ray and Mössbauer studies of the triclinic tin (II) phthalocyanine // *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* 1970. № 7. P. 400–401.
 57. Ukei K. Lead phthalocyanine // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1973. Vol. 29, № 10. P. 2290–2292.
 58. Erk P., Hengelsberg H., Haddow M.F., Van Gelder R. The innovative momentum of crystal engineering // *CrystEngComm.* 2004. Vol. 6. P. 474–483.
 59. Robinson M.T., Klein G.E. Unit cell constants of α -Copper phthalocyanine // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74, № 24. P. 6294–6295.
 60. Janczak J., Kubiak R. Crystal and molecular structures of metal-free phthalocyanines, 1, 2-dicyanobenzene tetramers: II. α form // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 190, № 1. P. 121–124.
 61. Williams G.A., Figgis B.N., Mason R., Mason S.A., Fielding P.E. Structure of phthalocyaninatocobalt (II) at 4.3 K: a neutron-diffraction study // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1980. № 9. P. 1688–1692.
 62. Brown C.J. Crystal structure of β -copper phthalocyanine // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* 1968. P. 2488–2493.
 63. Ziolo R.F., Griffiths C.H., Troup J.M. Crystal structure of vanadyl phthalocyanine, phase II // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1980. № 11. P. 2300–2302.
 64. Ramadan A.J., Rochford L.A., Keeble D.S., Sullivan P., Ryan M.P., Jones T.S., Heutz S. Exploring high temperature templating in non-planar phthalocyanine/copper iodide (111) bilayers // *J. Mater. Chem. C.* 2015. Vol. 3, № 2. P. 461–465.
 65. Hiller W., Strähle J., Kobel W., Hanack M. Polymorphie, Leitfähigkeit und Kristallstrukturen von Oxo-phthalocyaninato-titan (IV) // *Zeitschrift für Krist. Mater.* 1982. Vol. 159, № 1–4. P. 173–184.
 66. Okada O., Oka K.O.K., Iijima M.I.M. Study of the crystal structure of titanylphthalocyanine by Rietveld analysis. II // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32, № 8R. P. 3556.
 67. Oka K., Okada O.O.O., Nukada K.N.K. Study of the crystal structure of

- titanylphthalocyanine by rietveld analysis and intermolecular energy minimization method // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 31, № 7R. P. 2181.
68. Bluhm T. The application of Rietveld analysis to crystal structures of titanyl phthalocyanine // *Color Hard Copy and Graphic Arts*. 1992. Vol. 1670. P. 160.
 69. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Trubin S. V., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T. V., Hassan A.K. Tetrafluorosubstituted Metal Phthalocyanines: Interplay between Saturated Vapor Pressure and Crystal Structure // *Cryst. Growth Des.* 2020. Vol. 20, № 2. P. 1016-1024.
 70. Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Hassan A.K., Basova T. V. Effect of fluorosubstitution on the structure of single crystals, thin films and spectral properties of palladium phthalocyanines // *Dye. Pigment.*, 2018. Vol. 149. P. 348–355.
 71. Klyamer D.D., Basova T. V., Krasnov P.O., Sukhikh A.S. Effect of fluorosubstitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines // *J. Mol. Struct.* 2019. Vol. 1189. P. 73–80.
 72. Jiang H., Hu P., Ye J., Li Y., Li H., Zhang X., Li R., Dong H., Hu W., Kloc C. Molecular Crystal Engineering: Tuning Organic Semiconductor from p-type to n-type by Adjusting Their Substitutional Symmetry // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29, № 10. P. 1605053.
 73. Matumoto A., Hoshino N., Akutagawa T., Matsuda M. N-Type semiconducting behavior of copper octafluorophthalocyanine in an organic field-effect transistor // *Appl. Sci.* 2017. Vol. 7, № 11. P. 1111.
 74. Yoon S.M., Song H.J., Hwang I.-C., Kim K.S., Choi H.C. Single crystal structure of copper hexadecafluorophthalocyanine (F₁₆ CuPc) ribbon // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 2. P. 231–233.
 75. Pandey P.A., Rochford L.A., Keeble D.S., Rourke J.P., Jones T.S., Beanland R., Wilson N.R. Resolving the nanoscale morphology and crystallographic structure of molecular thin films: F₁₆CuPc on graphene oxide // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24, № 7. P. 1365–1370.
 76. Jiang H., Ye J., Hu P., Wei F., Du K., Wang N., Ba T., Feng S., Kloc C. Fluorination of Metal Phthalocyanines: Single-Crystal Growth, Efficient N-Channel Organic Field-Effect Transistors and Structure-Property Relationships // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4, № 1. P. 1–6.
 77. Gorelik T.E., Habermehl S., Shubin A.A., Gruene T., Yoshida K., Oleynikov P., Kaiser U., Schmidt M.U. Crystal structure of copper perchlorophthalocyanine analysed by 3D electron diffraction // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 2021. Vol. 77, № 4.
 78. Uyeda N., Kobayashi T., Suito E., Harada Y., Watanabe M. Molecular image resolution in

- electron microscopy // *J. Appl. Phys.* 1972. Vol. 43, № 12. P. 5181–5189.
79. Konarev D. V, Kuzmin A. V, Ishikawa M., Nakano Y., Faraonov M.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N. Layered Salts with Iron Hexadecachlorophthalocyanine Anions–The Formation of $[\{\text{FeCl}_{16}\text{Pc}\}]_2$ 3–Dimers Containing $[\text{FeCl}_{16}\text{Pc} (2-)]$ –and Diamagnetic $[\text{FeOCl}_{16}\text{Pc} (2-)]_2$ 2– // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014, № 24. P. 3863–3870.
 80. Konarev D. V, Zorina L. V, Ishikawa M., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N. Molecular Design of Anionic Phthalocyanines with π – π Stacking Columnar Arrangement. Crystal Structures, Optical, and Magnetic Properties of Salts with the Iron (I) Hexadecachlorophthalocyanine Anions // *Cryst. Growth Des.* 2013. Vol. 13, № 11. P. 4930–4939.
 81. Schuster B.-E., Basova T. V, Plyashkevich V.A., Peisert H., Chassé T. Effects of temperature on structural and morphological features of CoPc and CoPcF16 thin films // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518, № 23. P. 7161–7166.
 82. Basova T. V., Durmus M., Gü l Gürek A., Ahsen V., Hassan A. Effect of interface on the orientation of the liquid crystalline nickel phthalocyanine films // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 44. P. 19251–19257.
 83. Sharp J.H., Lardon M. Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 72, № 9. P. 3230–3235.
 84. Shurvell H.F., Pinzuti L. Sur Les Spectres Infrarouges Des Phtalocyanines // *Can. J. Chem.* 1966. Vol. 44, № 2. P. 125–136.
 85. Sammes M.P. The infrared spectrum of phthalocyanine: assignment of N–H modes // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1972. № 2. P. 160–162.
 86. Clarisse G., Riou M.T. Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines // *Inorganica Chim. Acta.* 1987. Vol. 130, № 1. P. 139–144.
 87. Kobayashi T., Kurokawa F., Uyeda N., Suito E. The metal-ligand vibrations in the infrared spectra of various metal phthalocyanines // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1970. Vol. 26, № 6. P. 1305–1311.
 88. Stymne B., Sauvage F.X., Wettermark G. A spectroscopic study of the complexation of phthalocyanines with water, ethanol and phenol // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1979. Vol. 35, № 10. P. 1195–1201.
 89. Kobayashi T. The far infrared spectra of phthalocyanine and its metal derivatives // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1970. Vol. 26, № 6. P. 1313–1322.
 90. Brach P.J., Grammatica S.J., Ossanna O.A., Weinberger L. Improved synthesis of metal-free phthalocyanines // *J. Heterocycl. Chem.* 1970. Vol. 7, № 6. P. 1403–1405.

91. Sidorov AN, Kotlyar IP. //Optika i Spektrosk. 1961. Vol. 11, № 2. P. 175–184.
92. Mathur S.C., Singh J., Krupnick A.C. Infrared Spectrum of Dichlorosilicon-Phthalocyanine // Indian J. Phys. 1970. Vol. 44. P. 657–660.
93. Ebert Jr A.A., Gottlieb H.B. Infrared spectra of organic compounds exhibiting polymorphism // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, № 11. P. 2806–2810.
94. Zhang X., Zhang Y., Jiang J. Isotope effect in the infrared spectra of free-base phthalocyanine and its N, N-dideuterio-derivative: density functional calculations // Vib. Spectrosc. Vol. 33, № 1–2. P. 153–161.
95. Zhang Y., Zhang X., Liu Z., Xu H., Jiang J. Comparative density functional theory study of the structures and properties of metallophthalocyanines of group IV B // Vib. Spectrosc. 2006. Vol. 40, № 2. P. 289–298.
96. Tackley D.R., Dent G., Smith W.E. IR and Raman assignments for zinc phthalocyanine from DFT calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2, № 18. P. 3949–3955.
97. Zhang X., Zhang Y., Jiang J. Towards clarifying the N-M vibrational nature of metallophthalocyanines: Infrared spectrum of phthalocyanine magnesium complex: density functional calculations // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2004. Vol. 60, № 10. P. 2195–2200.
98. Liu Z., Zhang X., Zhang Y., Jiang J. Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines // Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2007. Vol. 67, № 5. P. 1232–1246.
99. Basova T. V, Mikhaleva N.S., Hassan A.K., Kiselev V.G. Thin films of fluorinated 3d-metal phthalocyanines as chemical sensors of ammonia: An optical spectroscopy study // Sensors Actuators B Chem. 2016. Vol. 227. P. 634–642.
100. Basova T. V, Kiselev V.G., Dubkov I.S., Latteyer F., Gromilov S.A., Peisert H., Chassé T. Optical spectroscopy and XRD study of molecular orientation, polymorphism, and phase transitions in fluorinated vanadyl phthalocyanine thin films // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 14. P. 7097–7106.
101. Tackley D.R., Dent G., Smith W.E. Phthalocyanines: structure and vibrations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3, № 8. P. 1419–1426.
102. Basova T. V., Kiselev V.G., Schuster B.-E., Peisert H., Chassé T. Experimental and theoretical investigation of vibrational spectra of copper phthalocyanine: polarized single-crystal Raman spectra, isotope effect and DFT calculations // J. Raman Spectrosc. 2009. Vol. 40, № 12. P. 2080–2087.
103. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. Наука. – 1978. С. 280.

104. Cao L., Chen H.-Z., Zhu L., Zhang X.-B., Wang M. Optical absorption and structural studies of erbium biphthalocyanine sublimed films // *Mater. Lett.* 2003. Vol. 57, № 26–27. P. 4309–4314.
105. Cheng W.-D., Wu D.-S., Zhang H., Chen J.-T. Electronic structure and spectrum third-order nonlinear optics of the metal phthalocyanines Pc M (M= Zn, Ni, TiO) // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, № 12. P. 125109.
106. Sato M., Takeuchi A., Yamada T., Hoshi H., Ishikawa K., Mori T., Takezoe H. Intermolecular transitions observed by electric-quadrupole-resonant second-harmonic generation in a discotic liquid crystal of phthalocyanine // *Phys. Rev. E. APS*, 1997. Vol. 56, № 6. P. R6264.
107. Chakrabarti A., Schmidt A., Valencia V., Fluegel B., Mazumdar S., Armstrong N., Peyghambarian N. Evidence for exciton-exciton binding in a molecular aggregate // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57, № 8. P. R4206.
108. Yanagisawa S., Yasuda T., Inagaki K., Morikawa Y., Manseki K., Yanagida S. Intermolecular interaction as the origin of red shifts in absorption spectra of zinc-phthalocyanine from first-principles // *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117, № 44. P. 11246–11253.
109. Lebedeva N.S., Pavlycheva N.A., Kulinich V.P., Shaposhnikov G.P., Parfenyuk E.V. Thermal oxidative destruction of cobalt (II) phthalocyanines with oxygen containing substituents // *Journal of thermal analysis and calorimetry.* 2005. Vol. 81, №. 2. P. 451-455.
110. Gouterman M. Spectra of porphyrins // *J. Mol. Spectrosc.* 1961. Vol. 6. P. 138–163.
111. Eastwood D., Edwards L., Gouterman M., Steinfeld J. Spectra of porphyrins: Part VII. Vapor absorption and emission of phthalocyanines // *J. Mol. Spectrosc.* 1966. Vol. 20, № 4. P. 381–390.
112. Weiss C. Porphyrins XXIV. Energy, Oscillator Strength, and Zeeman Splitting Calculations (SCMO-CI) for Phthalocyanine, Porphyrins, and Related Ring Systems. 1971.
113. Schaffer A.M., Gouterman M., Davidson E.R. Porphyrins XXVIII. Extended Hückel calculations on metal phthalocyanines and tetrazaporphins // *Theor. Chim. Acta.* 1973. Vol. 30, № 1. P. 9–30.
114. Minor P.C., Gouterman M., Lever A.B.P. Electronic spectra of phthalocyanine radical anions and cations // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, № 12. P. 1894–1900.
115. Lucia E.A., Verderame F.D. Spectra of polycrystalline phthalocyanines in the visible region // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48, № 6. P. 2674–2681.

116. Ениколопян Н.С. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Наука, 1987.
117. Nyokong T., Gasyna Z., Stillman M.J. Photochemical Formation of Ruthenium Phthalocyanine ϕ -Cation Radical Species // *Inorganica Chim. Acta*. 1986. Vol. 112, № 1. P. 11–15.
118. Mack J., Stillman M.J. Photochemical formation of the anion radical of zinc phthalocyanine and analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectral data. Assignment of the optical spectrum of [ZnPc (-3)]- // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, № 4. P. 1292–1304.
119. Mack J., Kirkby S., Ough E.A., Stillman M.J. Ground-state and optical spectrum of metallophthalocyanine radical anions from low-temperature magnetic circular dichroism spectroscopy // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31, № 9. P. 1717–1719.
120. Williamson B.E., VanCott T.C., Boyle M.E., Misener G.C., Stillman M.J., Schatz P.N. Determination of the ground state of manganese phthalocyanine in an argon matrix using magnetic circular dichroism and absorption spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114, № 7. P. 2412–2419.
121. Mack J., Kobayashi N., Leznoff C.C., Stillman M.J. Absorption, fluorescence, and magnetic circular dichroism spectra of and molecular orbital calculations on tetrabenzotriazaporphyrins and tetranaphthotriazaporphyrins // *Inorg. Chem.* 1997. Vol. 36, № 24. P. 5624–5634.
122. Hollebone B.R., Stillman M.J. Observation of Davydov splitting in the MCD spectra of α metal-free phthalocyanine // *Chem. Phys. Lett.* 1974. Vol. 29, № 2. P. 284–286.
123. Nyokong T., Gasyna Z., Stillman M.J. Phthalocyanine. π -cation-radical species: photochemical and electrochemical preparation of [ZnPc (-1).+ in solution // *Inorg. Chem.* 1987. Vol. 26, № 4. P. 548–553.
124. Lever A.B.P., Pickens S.R., Minor P.C., Licoccia S., Ramaswamy B.S., Magnell K. Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, № 23. P. 6800–6806.
125. Stillman M.J., Thomson A.J. Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. Evidence for the S= 1 state of iron (II) phthalocyanine in solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 1974. Vol. 70. P. 790–804.
126. Levin P.P., Tatikolov A.S., Panova I.G., Sul'timova N.B. A laser photolysis study of the decay kinetics of the triplet states and radicals of flavins in the bovine eye lens // *High Energy Chem.* 2010. Vol. 44, № 3. P. 216–219.
127. Schelly Z.A., Harward D.J., Hemmes P., Eyring E.M. Bonding in dye aggregates.

- Energetics of the dimerization of aqueous cobalt (II)-4, 4', 4'', 4'''-tetrasulfophthalocyanine ion // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 74, № 16. P. 3040–3042.
128. Martin P.C., Gouterman M., Pepich B. V, Renzoni G.E., Schindele D.C. Effects of ligands, solvent, and variable sulfonation on dimer formation of aluminum and zinc phthalocyaninesulfonates // *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30, № 17. P. 3305–3309.
 129. Ogunsipe A., Chen J.-Y., Nyokong T. Photophysical and photochemical studies of zinc (II) phthalocyanine derivatives—effects of substituents and solvents // *New J. Chem.* 2004. Vol. 28, № 7. P. 822–827.
 130. Durmuş M., Nyokong T. Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines // *Polyhedron.* 2007. Vol. 26, № 12. P. 2767–2776.
 131. Ji Z.G., Wong K.W., Tse P.K., Kwok R.W.M., Lau W.M. Copper phthalocyanine film grown by vacuum deposition under magnetic field // *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 402, № 1–2. P. 79–82.
 132. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники: Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы: Пер. с англ. мир, 1988. с. 341.
 133. Клямер Д.Д. Исследование влияния структурных особенностей пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов МРсF_x (x = 4, 16, M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb) на их сенсорный отклик на аммиак: Дис. канд хим. наук.: 02.00.04. /Д.Д. Клямер. – Новосибирск, 2020. с. 34.
 134. Bayliss S.M., Heutz S., Rumbles G., Jones T.S. Thin film properties and surface morphology of metal free phthalocyanine films grown by organic molecular beam deposition // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. Vol. 1, № 15. P. 3673–3676.
 135. Jung S.-H., Choi J.-H., Yang S.-M., Cho W.-J., Ha C.-S. Syntheses and characterization of soluble phthalocyanine derivatives for organic electroluminescent devices // *Mater. Sci. Eng. B.* 2001. Vol. 85, № 2. P. 160–164.
 136. Dumoulin F., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T. Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, № 23. P. 2792–2847.
 137. Roy D., Das N.M., Shakti N., Gupta P.S. Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin film on annealing // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 80. P. 42514–42522.
 138. Critchley S.M., Willis M.R., Cook M.J., McMurdo J., Maruyama Y. Deposition of ordered phthalocyanine films by spin coating // *J. Mater. Chem.* 1992. Vol. 2, № 2. P. 157–159.

139. Soboh R.S.M., Al-Masoodi A.H.H., Erman F.N.A., Al-Masoodi A.H.H., Arof H., Yasin M., Harun S.W. Zinc phthalocyanine thin film as saturable absorber for Q-switched pulse generation // *Opt. Fiber Technol.* 2020. Vol. 57. P. 102235.
140. Volpati D., Alessio P., Zanolini A.A., Storti F.C., Job A.E., Ferreira M., Riul Jr A., Oliveira Jr O.N., Constantino C.J.L. Exploiting distinct molecular architectures of ultrathin films made with iron phthalocyanine for sensing // *J. Phys. Chem. B.* 2008. Vol. 112, № 48. P. 15275–15282.
141. Cranston R.R., King B., Dindault C., Grant T.M., Rice N.A., Tonnelé C., Muccioli L., Castet F., Swaraj S., Lessard B.H. Highlighting the processing versatility of a silicon phthalocyanine derivative for organic thin-film transistors // *J. Mater. Chem. C.* 2022. Vol. 10, № 2. P. 485–495.
142. Ballirano P., Caminiti R., Ercolani C., Maras A., Orrù M.A. X-ray powder diffraction structure reinvestigation of the α and β forms of cobalt phthalocyanine and kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ phase transition // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, № 49. P. 12798–12807.
143. Beynon J.H., Humphries A.R. The enthalpy difference between α - and β -copper phthalocyanine measured with an isothermal calorimeter // *Trans. Faraday Soc.* 1955. Vol. 51. P. 1065–1071.
144. Cardew P.T., Davey R.J. The kinetics of solvent-mediated phase transformations // *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 1985. Vol. 398, № 1815. P. 415–428.
145. Schoch Jr K.F., Gregg Jr J., Temofonte T.A. Morphology of metal phthalocyanine thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1988. Vol. 6, № 1. P. 155–158.
146. Berger O., Fischer W.-J., Adolphi B., Tierbach S., Melev V., Schreiber J. Studies on phase transformations of Cu-phthalocyanine thin films // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* Springer, 2000. Vol. 11, № 4. P. 331–346.
147. Enokida T., Hirohashi R. Cobalt phthalocyanine crystal synthesized at low temperature // *Chem. Mater.* 1991. Vol. 3, № 5. P. 918–921.
148. Senthilarasu S., Hahn Y.B., Lee S.-H. Structural analysis of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films: X-ray diffraction study // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 102, № 4. P. 43512.
149. Gaffo L., Cordeiro M.R., Freitas A.R., Moreira W.C., Giroto E.M., Zucolotto V. The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45, № 5. P. 1366–1370.
150. Heutz S., Bayliss S.M., Middleton R.L., Rumbles G., Jones T.S. Polymorphism in phthalocyanine thin films: Mechanism of the $\alpha \rightarrow \beta$ transition // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, № 30. P. 7124–7129.
151. El-Nahass M.M., Zeyada H.M., Aziz M.S., El-Ghamaz N.A. Structural and optical

- properties of thermally evaporated zinc phthalocyanine thin films // *Opt. Mater. (Amst)*. 2004. Vol. 27, № 3. P. 491–498.
152. Yamashita A., Maruno T., Hayashi T. Absorption spectra of organic-molecular-beam-deposited vanadyl-and titanylphthalocyanine // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, № 18. P. 4567–4569.
 153. Ju Y.H., Liu C.J., Hsieh J.C. The growth of vacuum deposited lead phthalocyanine thin films and its effects on gas sensing // *J. Chinese Inst. Chem. Eng. Chinese Institute of Chemical Engineers*, 1998. Vol. 29, № 6. P. 415–420.
 154. Ukei K. Electroconductive properties of a one-dimensional conductor lead phthalocyanine // *J. Phys. Soc. Japan*. 1976. Vol. 40, № 1. P. 140–143.
 155. Machida Y., Saito Y., Taomoto A., Nichogi K., Waragai K., Asakawa S. Electrical switching in evaporated lead phthalocyanine films // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 28, № 2R. P. 297.
 156. Collins R.A., Belghachi A. Structural properties of lead phthalocyanine thin films // *Mater. Lett.* 1989. Vol. 8, № 9. P. 349–352.
 157. Lee Y.-L., Sheu C.-Y., Hsiao R.-H. Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films: effects of film thickness and sensing temperature // *Sensors Actuators B Chem.* 2004. Vol. 99, № 2–3. P. 281–287.
 158. Lee Y.-L., Tsai W.-C., Chang C.-H., Yang Y.-M. Effects of heat annealing on the film characteristics and gas sensing properties of substituted and un-substituted copper phthalocyanine films // *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 172, № 3. P. 191–199.
 159. Atanasoska L., Gupta P., Deng C., Warner R., Larson S., Thompson J. XPS, AES, and Electrochemical Study of Iridium Oxide Coating Materials for Cardiovascular Stent Application // *ECS Trans.* 2009. Vol. 16, № 38. P. 37–48.
 160. Tang Q., Li H., Liu Y., Hu W. High-performance air-stable n-type transistors with an asymmetrical device configuration based on organic single-crystalline submicrometer/nanometer ribbons // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 45. P. 14634–14639.
 161. Shao X., Wang S., Li X., Su Z., Chen Y., Xiao Y. Single component p-, ambipolar and n-type OTFTs based on fluorinated copper phthalocyanines // *Dye. Pigment.* 2016. Vol. 132. P. 378–386.
 162. Chen Y., Xiao Y., Su Z., Shao X., Wang S., Li X. Morphological evolution of nanocrystalline metal phthalocyanines and their applications in field-effect transistors // *Mater. Lett.* 2017. Vol. 191. P. 17–21.
 163. Kuzumoto Y., Matsuyama H., Kitamura M. Structural and electrical properties of

- fluorinated copper phthalocyanine toward organic photovoltaics: Post-annealing effect under pressure // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53, № 4S. P. 04ER16.
164. de Oteyza D.G., Barrena E., Ossó J.O., Sellner S., Dosch H. Thickness-dependent structural transitions in fluorinated copper-phthalocyanine (F₁₆CuPc) films // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 47. P. 15052–15053.
 165. Yang J., Yim S., Jones T.S. Molecular-orientation-induced rapid roughening and morphology transition in organic semiconductor thin-film growth // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 9441.
 166. Ossó J.O., Schreiber F., Kruppa V., Dosch H., Garriga M., Alonso M.I., Cerdeira F. Controlled molecular alignment in phthalocyanine thin films on stepped sapphire surfaces // *Adv. Funct. Mater.* 2002. Vol. 12, № 6-7. P. 455–460.
 167. Schlettwein D., Hesse K., Tada H., Mashiko S., Storm U., Binder J. Ordered growth of substituted phthalocyanine thin films: hexadecafluorophthalocyaninatozinc on alkali halide (100) and microstructured Si surfaces // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, № 4. P. 989–995.
 168. Schlettwein D., Tada H., Mashiko S. Substrate-induced order and multilayer epitaxial growth of substituted phthalocyanine thin films // *Langmuir.* 2000. Vol. 16, № 6. P. 2872–2881.
 169. Bao Z., Lovinger A.J., Brown J. New Air-Stable n -Channel Organic Thin Film Transistors // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, № 1. P. 207–208.
 170. Ling M.-M., Bao Z. Copper hexafluorophthalocyanine field-effect transistors with enhanced mobility by soft contact lamination // *Org. Electron.* 2006. Vol. 7, № 6. P. 568–575.
 171. Yan X., Wang J., Wang H., Wang H., Yan D. Improved n-type organic transistors by introducing organic heterojunction buffer layer under source/drain electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89, № 5. P. 53510.
 172. Oh Y., Pyo S., Yi M.H., Kwon S.-K. N-type organic field-effect transistor using polymeric blend gate insulator with controlled surface properties // *Org. Electron.* 2006. Vol. 7, № 2. P. 77–84.
 173. Londhe P., Chaure N.B., Athawale A. Interface engineering of gate dielectrics with multifunctional self-assembled monolayers in copper phthalocyanine based organic field-effect transistors // *Mater. Sci. Eng. B.* 2021. Vol. 273. P. 115397.
 174. Parkhomenko R.G., Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Krasnov P.O., Gromilov S., Kadem B., Hassan A.K., Basova T. V. Thin Films of Unsubstituted and Fluorinated Palladium Phthalocyanines: Structure and Sensor Response toward Ammonia and Hydrogen // *J.*

- Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 2. P. 1200–1209.
175. Klyamer D., Sukhikh A., Gromilov S., Krasnov P., Basova T. Fluorinated metal phthalocyanines: Interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties // *Sensors (Switzerland)*. 2018. Vol. 18, № 7. P. 1–13.
 176. Klyamer D., Sukhikh A., Nikolaeva N., Morozova N., Basova T. Vanadyl phthalocyanine films and their hybrid structures with Pd nanoparticles: Structure and sensing properties // *Sensors (Switzerland)*. 2020. Vol. 20, № 7. P. 1893.
 177. Pakhomov L.G., Pakhomov G.L. NO₂ interaction with thin film of phthalocyanine derivatives {1} // *Synth. Met.* 1995. Vol. 71, № 1–3. P. 2299–2300.
 178. Bobaru S.C., Salomon E., Layet J.-M., Angot T. Structural Properties of Iron Phtalocyanines on Ag(111): From the Submonolayer to Monolayer Range // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 13. P. 5875–5879.
 179. Yoshida K., Biskupek J., Kurata H., Kaiser U. Critical conditions for atomic resolution imaging of molecular crystals by aberration-corrected HRTEM // *Ultramicroscopy*. 2015. Vol. 159. P. 73–80.
 180. Irie S., Hoshino A., Kuwamoto K., Isoda S., Miles M.J., Kobayashi T. Point-on-line coincidence in epitaxial growth of CuPcCl₁₆ on graphite // *Appl. Surf. Sci.* 1997. Vol. 113–114. P. 310–315.
 181. Mittelberger A., Kramberger C., Meyer J.C. Insights into radiation damage from atomic resolution scanning transmission electron microscopy imaging of mono-layer CuPcCl₁₆ films on graphene // *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 4813.
 182. Amsalem P., Giovanelli L., Themlin J.M., Koudia M., Abel M., Oison V., Ksari Y., Mossoyan M., Porte L. Interface formation and growth of a thin film of ZnPcCl₈/Ag(111) studied by photoelectron spectroscopy // *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601, № 18. P. 4185–4188.
 183. Haruta M., Kurata H. Direct observation of crystal defects in an organic molecular crystals of copper hexachlorophthalocyanine by STEM-EELS // *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2, № 1. P. 252.
 184. Fryer J.R. Electron Crystallography of Phthalocyanines // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 1999. Vol. 3, № 6–7. P. 672–678.
 185. Koshy R., Menon C.S. Influence of air annealing and gamma ray irradiation on the optical properties of Cl₁₆FePc thin films // *E-Journal Chem.* 2012. Vol. 9, № 4. P. 2439–2445.
 186. Ling M.-M., Bao Z., Erk P. Air-stable n-channel copper hexachlorophthalocyanine for field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89, № 16. P. 163516.
 187. Demir E., Silah H., Uslu B. Phthalocyanine modified electrodes in electrochemical analysis // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022. Vol. 52, № 2. P. 425–461.

188. Zhu D.G., Petty M.C., Harris M. An optical sensor for nitrogen dioxide based on a copper phthalocyanine Langmuir—Blodgett film // *Sensors Actuators B Chem.* 1990. Vol. 2, № 4. P. 265–269.
189. Bouvet M., Parra V., Locatelli C., Xiong H. Electrical transduction in phthalocyanine-based gas sensors: from classical chemiresistors to new functional structures // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2009. Vol. 13, № 01. P. 84–91.
190. Nesakumar N., Berchmans S., Alwarappan S. Chemically modified carbon based electrodes for the detection of reduced glutathione // *Sensors Actuators B Chem.* 2018. Vol. 264. P. 448–466.
191. Cruz Moraes F., Cabral M.F., Machado S.A.S., Mascaro L.H. Electrocatalytic behavior of glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine for selective analysis of dopamine in presence of ascorbic acid // *Electroanal. An Int. J. Devoted to Fundam. Pract. Asp. Electroanal.* 2008. Vol. 20, № 8. P. 851–857.
192. Bohrer F.I., Colesniuc C.N., Park J., Schuller I.K., Kummel A.C., Trogler W.C. Selective detection of vapor phase hydrogen peroxide with phthalocyanine chemiresistors // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 12. P. 3712–3713.
193. Kumar A., Singh A., Debnath A.K., Samanta S., Aswal D.K., Gupta S.K., Yakhmi J. V. Room temperature ppb level Cl₂ sensing using sulphonated copper phthalocyanine films // *Talanta.* 2010. Vol. 82, № 4. P. 1485–1489.
194. Melville O.A., Lessard B.H., Bender T.P. Phthalocyanine-based organic thin-film transistors: a review of recent advances // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7, № 24. P. 13105–13118.
195. Zhang C., Chen P., Hu W. Organic field-effect transistor-based gas sensors // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, № 8. P. 2087–2107.
196. Kaya E.N., Şenocak A., Klyamer D.D., Demirbaş E., Basova T. V., Durmuş M. Ammonia sensing performance of thin films of cobalt(II) phthalocyanine bearing fluorinated substituents // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2019. Vol. 30, № 8. P. 7543–7551.
197. Ma X., Chen H., Shi M., Wu G., Wang M., Huang J. High gas-sensitivity and selectivity of fluorinated zinc phthalocyanine film to some non-oxidizing gases at room temperature // *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 489, № 1–2. P. 257–261.
198. Klyamer D., Shutilov R., Basova T. Recent Advances in Phthalocyanine and Porphyrin-Based Materials as Active Layers for Nitric Oxide Chemical Sensors // *Sensors.* 2022. Vol. 22, № 3. P. 895.
199. Nikolaeva N.S., Klyamer D.D., Zharkov S.M., Tsygankova A.R., Sukhikh A.S.,

- Morozova N.B., Basova T. V. Heterostructures based on Pd–Au nanoparticles and cobalt phthalocyanine for hydrogen chemiresistive sensors // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, № 37. P. 19682–19692.
200. Sharma A.K., Mahajan A., Saini R., Bedi R.K., Kumar S., Debnath A.K., Aswal D.K. Reversible and fast responding ppb level Cl₂ sensor based on noncovalent modified carbon nanotubes with Hexadecafluorinated copper phthalocyanine // *Sensors Actuators B Chem.* 2018. Vol. 255. P. 87–99.
201. Sharma A.K., Mahajan A., Bedi R.K., Kumar S., Debnath A.K., Aswal D.K. Non-covalently anchored multi-walled carbon nanotubes with hexa-decafluorinated zinc phthalocyanine as ppb level chemiresistive chlorine sensor // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 427. P. 202–209.
202. Duan X., Zhang Y., Wang H., Dai F., Yang G., Chen Y. A phthalocyanine sensor array based on sensitivity and current changes for highly sensitive identification of three toxic gases at ppb levels // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44, № 31. P. 13240–13248.
203. Zhang B., Tai H.L., Xie G.Z., Li X., Zhang H.N. The investigation of a new NO₂ OTFT sensor based on heterojunction F₁₆CuPc/CuPc thin films // *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 721. P. 159–163.
204. Yang R.D., Park J., Colesniuc C.N., Schuller I.K., Royer J.E., Trogler W.C., Kummel A.C. Analyte chemisorption and sensing on n-and p-channel copper phthalocyanine thin-film transistors // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130, № 16. P. 164703.
205. Ma F., Wang S., Li X. Synthesis, spectral characterization of CuPcF₁₆ and its application in organic thin film transistors using p-6p as inducing layer // *J. Phys. Chem. Solids*. 2012. Vol. 73, № 4. P. 589–592.
206. Dong N., Wu X.-M., Dang H.-Q., Liu D.-Y., Zhang Q., Wei J., Yin S.-G. Improved performance of phthalocyanine derivative field-effect transistors by inserting a para-quarterphenyl as the inducing layer // *Chinese Phys. Lett.* 2014. Vol. 31, № 5. P. 58501.
207. Schlettwein D., Graaf H., Meyer J.-P., Oekermann T., Jaeger N.I. Molecular interactions in thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F₁₆PcZn) as compared to islands of N, N'-dimethylperylene-3, 4, 9, 10-biscarboximide (MePTCDI) // *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103, № 16. P. 3078–3086.
208. Cook M.J., Chambrier I. Phthalocyanine Thin Films: 108 Deposition and Structural Studies // *Porphyr. Handb. Phthalocyanines Prop. Mater.* 2000. Vol. 17. P. 37.
209. Wright J.D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // *Prog. Surf. Sci.* 1989. Vol. 31, № 1–2. P. 1–60.
210. Schön J.H., Bao Z. Influence of disorder on the electron transport properties in fluorinated

- copper-phthalocyanine thin films // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89, № 6. P. 3526–3528.
211. Ye R., Baba M., Suzuki K., Mori K. Improved performance of fluorinated copper phthalocyanine thin film transistors using an organic pn junction: Effect of copper phthalocyanine film thickness // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517, № 9. P. 3001–3004.
212. Ye R., Baba M., Ohishi Y., Mori K., Suzuki K. On the correlation between morphology and electronic properties of fluorinated copper phthalocyanine (F₁₆CuPc) thin films // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. Vol. 444, № 1. P. 203–210.
213. Schöllhorn B., Germain J.P., Pauly A., Maleysson C., Blanc J.P. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 1: reducing gases // *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 326, № 1–2. P. 245–250.
214. Schlettwein D., Hesse K., Gruhn N.E., Lee P.A., Nebesny K.W., Armstrong N.R. Electronic energy levels in individual molecules, thin films, and organic heterojunctions of substituted phthalocyanines // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105, № 21. P. 4791–4800.
215. Wang X., Ji S., Wang H., Yan D. Highly sensitive gas sensor enhanced by tuning the surface potential // *Org. Electron*. 2011. Vol. 12, № 12. P. 2230–2235.
216. Bouvet M., Gaudillat P., Kumar A., Sauerwald T., Schüler M., Schütze A., Suisse J.-M. Revisiting the electronic properties of Molecular Semiconductor–Doped Insulator (MSDI) heterojunctions through impedance and chemosensing studies // *Org. Electron*. 2015. Vol. 26. P. 345–354.
217. Mateos M., Meunier-Prest R., Suisse J.-M., Bouvet M. Modulation of the organic heterojunction behavior, from electrografting to enhanced sensing properties // *Sensors Actuators B Chem.* 2019. Vol. 299. P. 126968.
218. Kim H., Meihui Z., Battaglini N., Lang P., Horowitz G. Large enhancement of hole injection in pentacene by modification of gold with conjugated self-assembled monolayers // *Org. Electron*. 2013. Vol. 14, № 9. P. 2108–2113.
219. Басова Т.В., Поляков М.С. Hybrid materials based on carbon nanotubes and polyaromatic molecules: Methods of functionalization and sensor properties // *Макрогетероциклы*. 2020. Vol. 13, № 2. P. 91–112.
220. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung // *Zeitschrift für Phys.* 1959. Vol. 155, № 2. P. 206–222.
221. Kumar A., Brunet J., Varenne C., Ndiaye A., Pauly A. Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene // *Sensors Actuators B Chem.* 2016. Vol. 230. P. 320–329.
222. Ouedraogo S., Meunier-Prest R., Kumar A., Bayo-Bangoura M., Bouvet M. Modulating

- the electrical properties of organic heterojunction devices based on phthalocyanines for ambipolar sensors // *ACS sensors*. 2020. Vol. 5, № 6. P. 1849–1857.
223. Sharma A.K., Mahajan A., Bedi R.K., Kumar S., Debnath A.K., Aswal D.K. CNTs based improved chlorine sensor from non-covalently anchored multi-walled carbon nanotubes with hexa-decafluorinated cobalt phthalocyanines // *RSC Adv*. 2017. Vol. 7, № 78. P. 49675–49683.
224. Timmer B., Olthuis W., Van Den Berg A. Ammonia sensors and their applications - A review // *Sensors Actuators, B Chem*. 2005. Vol. 107, № 2. P. 666–677.
225. Kim K.-H., Jahan S.A., Kabir E. A review of breath analysis for diagnosis of human health // *TrAC Trends Anal. Chem*. 2012. Vol. 33. P. 1–8.
226. Kerp H.R., Westerduin K.T., Van Veen A.T., Van Faassen E.E. Quantification and effects of molecular oxygen and water in zinc phthalocyanine layers // *J. Mater. Res*. 2001. Vol. 16, № 2. P. 503–511.
227. De Haan A., Debliquy M., Decroly A. Influence of atmospheric pollutants on the conductance of phthalocyanine films // *Sensors Actuators B Chem*. 1999. Vol. 57, № 1–3. P. 69–74.
228. Gould R.D. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films // *Coord. Chem. Rev*. 1996. Vol. 156. P. 237–274.
229. Kim H.-J., Lee J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview // *Sensors Actuators B Chem*. 2014. Vol. 192. P. 607–627.
230. Dong Z., Kong X., Wu Y., Zhang J., Chen Y. High-sensitive room-temperature NO₂ sensor based on a soluble n-type phthalocyanine semiconductor // *Inorg. Chem. Commun*. 2017. Vol. 77. P. 18–22.
231. Xiong H., Liu B., Zhang H., Qin J. Theoretical insight into two-dimensional M-Pc monolayer as an excellent material for formaldehyde and phosgene sensing // *Appl. Surf. Sci*. 2021. Vol. 543. P. 148805.
232. Soury R., Chaabene M., Jabli M., Saleh T.A., Chaabane R. Ben, Saint-Aman E., Loiseau F., Philouze C., Allouche A.-R., Nasri H. Meso-tetrakis (3, 4, 5-trimethoxyphenyl) porphyrin derivatives: Synthesis, spectroscopic characterizations and adsorption of NO₂ // *Chem. Eng. J*. 2019. Vol. 375. P. 122005.
233. Rana M.K., Sinha M., Panda S. Gas sensing behavior of metal-phthalocyanines: Effects of electronic structure on sensitivity // *Chem. Phys*. 2018. Vol. 513. P. 23–34.
234. Chia L.S., Du Y.H., Palale S., Lee P.S. Interaction of Copper Phthalocyanine with Nitrogen Dioxide and Ammonia Investigation Using X-ray Absorption Spectroscopy and Chemiresistive Gas Measurements: research-article // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 6. P.

- 10388–10395.
235. Saini R., Mahajan A., Bedi R.K., Aswal D.K., Debnath A.K. Room temperature ppb level Cl₂ detection and sensing mechanism of highly selective and sensitive phthalocyanine nanowires // *Sensors Actuators B Chem.* 2014. Vol. 203. P. 17–24.
 236. Saini R., Mahajan A., Bedi R.K., Aswal D.K., Debnath A.K. Phthalocyanine based nanowires and nanoflowers as highly sensitive room temperature Cl₂ sensors // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 31. P. 15945–15951.
 237. Szybowicz M., Makowiecki J. Orientation study of iron phthalocyanine (FePc) thin films deposited on silicon substrate investigated by atomic force microscopy and micro-Raman spectroscopy // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47, № 3. P. 1522–1530.
 238. Antunes E.M., Nyokong T. Synthesis and photophysical properties of tetra- and octasubstituted phosphorous oxide triazatetrabenzcorrole photosensitizers // *Met. Based. Drugs.* 2008. Vol. 2008.
 239. Maya E.M., Haisch P., Vázquez P., Torres T. Synthesis and characterization of tetraethynylphthalocyanines // *Tetrahedron.* 1998. Vol. 54, № 17. P. 4397–4404.
 240. Bruker (2016). APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 241. Dolomanov O. V, Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
 242. Sheldrick G.M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
 243. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
 244. Prescher C., Prakapenka V.B. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration // *High Press. Res.* 2015. Vol. 35, № 3. P. 223–230.
 245. Hirshfeld F.L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities // *Theor. Chim. Acta.* 1977. Vol. 44, № 2. P. 129–138.
 246. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer17. The University of Western Australia Australia, 2017.
 247. Jayatilaka D., Grimwood D.J. Tonto: A Fortran based object-oriented system for quantum chemistry and crystallography // *Lect. Notes Comput. Sci. (including Subser. Lect. Notes Artif. Intell. Lect. Notes Bioinformatics).* 2003. Vol. 2660. P. 142–151.
 248. Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S. V, Chusova T.P., Semenova Z.I.

- Thermodynamics of chromium acetylacetonate sublimation // *Thermochim. Acta*. 2005. Vol. 432, № 1. P. 91–98.
249. Bessonov A., Morozova N., Semyannikov P., Trubin S., Gelfond N., Igumenov I. Thermal behaviour of dimethylgold (III) carboxylates // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 92, № 3. P. 751–755.
250. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864.
251. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648–5652.
252. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785.
253. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* 1980. Vol. 58, № 8. P. 1200–1211.
254. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7, № 18. P. 3297–3305.
255. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14, № 11. P. 1347–1363.
256. Teixeira F. *VibAnalysis: Tools for performing vibrational analysis on molecular systems*. Version, 2017.
257. Teixeira F., Cordeiro M.N.D.S. Improving vibrational mode interpretation using bayesian regression // *J. Chem. Theory Comput.* 2018. Vol. 15, № 1. P. 456–470.
258. Bader R.F.W., Essén H. The characterization of atomic interactions // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, № 5. P. 1943–1960.
259. Bushmarinov I.S., Lyssenko K.A., Antipin M.Y. Atomic energy in the 'Atoms in Molecules' theory and its use for solving chemical problems // *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78, № 4. P. 283.
260. Neese F. The ORCA program system // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.
261. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput Mol Sci* 8 (1): e1327. 2018.
262. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio

- parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, № 15. P. 154104.
263. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
264. Baerends E.J., Ellis D.E., Ros P. Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure // *Chem. Phys.* 1973. Vol. 2, № 1. P. 41–51.
265. Dunlap B.I., Connolly J.W.D., Sabin J.R. On some approximations in applications of $X \alpha$ theory // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 71, № 8. P. 3396–3402.
266. Van Alsenoy C. Ab initio calculations on large molecules: The multiplicative integral approximation // *J. Comput. Chem.* 1988. Vol. 9, № 6. P. 620–626.
267. Kendall R.A., Früchtl H.A. The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm development // *Theor. Chem. Acc.* 1997. Vol. 97, № 1. P. 158–163.
268. Eichkorn K., Weigend F., Treutler O., Ahlrichs R. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials // *Theor. Chem. Acc.* 1997. Vol. 97, № 1. P. 119–124.
269. Eichkorn K., Treutler O., Oehm H., Häser M., Ahlrichs R. Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials (*Chem. Phys. Letters* 240 (1995) 283-290) // *Chem. Phys.* 1995. Vol. 242, № 6. P. 652–660.
270. Weigend F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2006. Vol. 8, № 9. P. 1057–1065.
271. Sukhikh A., Bonegardt D., Klyamer D., Krasnov P., Basova T. Chlorosubstituted copper phthalocyanines: Spectral study and structure of thin films // *Molecules.* 2020. Vol. 25, № 7. P. 1–12.
272. Honigmann B., Lenne H.U., Schrödel R., Anilin B. Beziehungen zwischen den strukturen der modifikationen des platin- und kupferphthalocyanins und einiger chlororderivate // *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* 1965. Vol. 122, № 3–4. P. 185–205.
273. Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer model energies and energy frameworks: Extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems // *IUCrJ.* 2017. Vol. 4. P. 575–587.
274. Dent G., Farrell F. NIR FT Raman examination of phthalocyanines at 1064 nm // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1997. Vol. 53, № 1. P. 21–23.
275. Bonegardt D., Klyamer D., Sukhikh A., Krasnov P., Popovetskiy P., Basova T. Fluorination vs . Chlorination : Effect on the Sensor Response of Tetrasubstituted Zinc Phthalocyanine Films to Ammonia. // *Chemosensors.* 2021. Vol. 9, № 6. P. 137.

276. Dodsworth E.S., Lever A.B.P., Seymour P., Leznoff C.C. Intramolecular coupling in metal-free binuclear phthalocyanines // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89, № 26. P. 5698–5705.
277. Hassan B.M., Li H., McKeown N.B. The control of molecular self-association in spin-coated films of substituted phthalocyanines // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10, № 1. P. 39–45.
278. El-Nahass M.M., El-Gohary Z., Soliman H.S. Structural and optical studies of thermally evaporated CoPc thin films // *Opt. Laser Technol.* 2003. Vol. 35, № 7. P. 523–531.
279. Collins R.A., Krier A., Abass A.K. Optical properties of lead phthalocyanine (PbPc) thin films // *Thin Solid Films.* 1993. Vol. 229, № 1. P. 113–118.
280. Hoshi H., Fang S., Maruyama Y. Epitaxial growth of lead phthalocyanine film on KI crystal // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 73, № 6. P. 3111–3113.
281. Zhang X.-F., Xi Q., Zhao J. Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: controlled formation and photosensitizing properties // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, № 32. P. 6726–6733.
282. Kato M., Nakaya M., Matoba Y., Watanabe S., Okamoto K., Bucher J.P., Onoe J. Morphological and optical properties of α - And β -phase zinc (\geq) phthalocyanine thin films for application to organic photovoltaic cells // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 153, № 14.
283. Heutz S., Mitra C., Wu W., Fisher A.J., Kerridge A., Stoneham M., Harker A.H., Gardener J., Tseng H., Jones T.S. Molecular thin films: A new type of magnetic switch // *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19, № 21. P. 3618–3622.
284. Chen T., Liu T., Li T., Zhao H., Chen Q. Exhaled breath analysis in disease detection // *Clin. Chim. Acta.* 2021. Vol. 515. P. 61–72.
285. Hibbard T., Killard A.J. Breath ammonia analysis: Clinical application and measurement // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2011. Vol. 41, № 1. P. 21–35.
286. Sinha S., Wang C.H., Mukherjee M., Yang Y.W. The effect of gate dielectric modification and film deposition temperature on the field effect mobility of copper (II) phthalocyanine thin-film transistors // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2014. Vol. 47, № 24. P. 245103.
287. Kumar P., Yadav S., Kumar N., Kumar L. Effect of organic solvent vapor treatment on transistor performance and contact resistance of copper phthalocyanine based organic field-effect transistors // *Solid. State. Electron.* 2021. Vol. 176. P. 107954.
288. Klyamer D., Bonegardt D., Krasnov P., Sukhikh A., Popovetskiy P., Basova T. Tetrafluorosubstituted Metal Phthalocyanines: Study of the Effect of the Position of Fluorine Substituents on the Chemiresistive Sensor Response to Ammonia //

- Chemosensors. 2022. Vol. 10, № 12. P. 515.
289. Koch U., Popelier P.L.A. Characterization of CHO hydrogen bonds on the basis of the charge density // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99, № 24. P. 9747–9754.
290. Kumar P.S.V., Raghavendra V., Subramanian V. Bader's theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding // *J. Chem. Sci.* 2016. Vol. 128, № 10. P. 1527–1536.
291. Bader R.F.W. Atoms in molecules // *Acc. Chem. Res.* 1985. Vol. 18, № 1. P. 9–15.
292. Wisitsoraat A., Tuantranont A., Comini E., Sberveglieri G., Wlodarski W. Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO2 thin films // *Thin Solid Films.* 2009. Vol. 517, № 8. P. 2775–2780.
293. Azim-Araghi M.E., Campbell D., Krier A., Collins R.A. Electrical conduction mechanisms in thermally evaporated lead phthalocyanine thin films // *Semicond. Sci. Technol.* 1996. Vol. 11, № 1. P. 39.
294. Şenoğlu S., Özer M., Dumludağ F., Acar N., Salih B., Bekaroğlu Ö. Synthesis, characterization, DFT study, conductivity and effects of humidity on CO₂ sensing properties of the novel tetrakis-[2-(dibenzylamino) ethoxyl] substituted metallophthalocyanines // *Sensors Actuators B Chem.* 2020. Vol. 310. P. 127860.
295. Liu L., Fei T., Guan X., Lin X., Zhao H., Zhang T. Room temperature ammonia gas sensor based on ionic conductive biomass hydrogels // *Sensors Actuators B Chem.* 2020. Vol. 320. P. 128318.
296. Ömür B.C. Humidity effect on adsorption kinetics of ammonia onto electrospun SnO₂ nanofibers // *Mater. Res. Express.* 2019. Vol. 6, № 4. P. 45043.
297. Chen H.-I., Hsiao C.-Y., Chen W.-C., Chang C.-H., Chou T.-C., Liu I.-P., Lin K.-W., Liu W.-C. Characteristics of a Pt/NiO thin film-based ammonia gas sensor // *Sensors Actuators B Chem.* 2018. Vol. 256. P. 962–967.
298. Zeng Y., Lou Z., Wang L., Zou B., Zhang T., Zheng W., Zou G. Enhanced ammonia sensing performances of Pd-sensitized flowerlike ZnO nanostructure // *Sensors Actuators B Chem.* 2011. Vol. 156, № 1. P. 395–400.
299. Su P.-G., Yang L.-Y. NH₃ gas sensor based on Pd/SnO₂/RGO ternary composite operated at room-temperature // *Sensors Actuators B Chem.* 2016. Vol. 223. P. 202–208.
300. Wang L., Lou Z., Zhang R., Zhou T., Deng J., Zhang T. Hybrid Co₃O₄/SnO₂ core-shell nanospheres as real-time rapid-response sensors for ammonia gas // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 8, № 10. P. 6539–6545.
301. Wojkiewicz J.L., Bliznyuk V.N., Carquigny S., Elkamchi N., Redon N., Lasri T., Pud A.A., Reynaud S. Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia

- sensing // *Sensors Actuators B Chem.* 2011. Vol. 160, № 1. P. 1394–1403.
302. Van Hieu N., Thuy L.T.B., Chien N.D. Highly sensitive thin film NH_3 gas sensor operating at room temperature based on $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ composite // *Sensors Actuators B Chem.* 2008. Vol. 129, № 2. P. 888–895.
303. Qi Q., Wang P.-P., Zhao J., Feng L.-L., Zhou L.-J., Xuan R.-F., Liu Y.-P., Li G.-D. SnO_2 nanoparticle-coated In_2O_3 nanofibers with improved NH_3 sensing properties // *Sensors Actuators B Chem.* 2014. Vol. 194. P. 440–446.
304. Bonegardt D., Klyamer D., Krasnov P., Sukhikh A., Basova T. Effect of the position of fluorine substituents in tetrasubstituted metal phthalocyanines on their vibrational spectra // *J. Fluor. Chem.* 2021. Vol. 246. P. 109780.
305. Klyamer D., Bonegardt D., Basova T. Fluoro-substituted metal phthalocyanines for active layers of chemical sensors // *Chemosensors.* 2021. Vol. 9, № 6. P. 133.
306. Sukhikh A., Bonegardt D., Klyamer D., Basova T. Effect of non-peripheral fluorosubstitution on the structure of metal phthalocyanines and their films // *Dye. Pigment.* 2021. Vol. 192. P. 109442.
307. Klyamer D., Bonegardt D., Krasnov P., Sukhikh A., Popovetskiy P., Khezami K., Durmuş M., Basova T. Halogen-substituted zinc(II) phthalocyanines: Spectral properties and structure of thin films // *Thin Solid Films.* 2022. Vol. 754. P. 139301.
308. Bonegardt D. V, Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Popovetsky P.S., Basova T. V. A study of structural features and charge carrier mobility in tetrafluoro-substituted cobalt phthalocyanine films // *J. Struct. Chem.* 2022. Vol. 63, № 9. P. 1390–1398.