

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

На правах рукописи

КЛЯМЕР Дарья Дмитриевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЛЕНОК
ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ $MPrF_x$ ($x = 4, 16$,
 $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$) НА ИХ СЕНСОРНЫЙ ОТКЛИК НА АММИАК**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
профессор РАН
Басова Тамара Валерьевна

Новосибирск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Общая характеристика фталоцианинов металлов и их тонких пленок.....	13
1.2. Синтез и очистка фторзамещенных фталоцианинов металлов	16
1.3. Кристаллическая структура фталоцианинов металлов	20
1.3.1. Методы выращивания монокристаллов фталоцианинов	21
1.3.2. Кристаллическая структура незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов	22
1.4. Спектральные свойства фталоцианинов металлов	25
1.4.1. Электронные спектры поглощения фталоцианинов	25
1.4.2. Колебательные спектры фталоцианинов	27
1.5. Пленки фталоцианинов металлов	31
1.5.1. Исследование термических свойств и давления насыщенного пара фталоцианинов металлов	31
1.5.2. Методы получения пленок фталоцианинов металлов	32
1.5.3. Методы исследования структуры пленок фталоцианинов металлов	33
1.5.4. Структурные особенности пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов	35
1.6. Электрофизические свойства пленок фталоцианинов металлов.....	40
1.7. Сенсоры на основе пленок фталоцианинов металлов.....	45
1.7.1. Полупроводниковые газовые сенсоры	47
1.7.2. Сенсорные свойства пленок фталоцианинов металлов	48
1.8. Постановка задачи исследования.....	54
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	56
2.1. Исходные реагенты.....	56
2.2. Синтез исследуемых комплексов фталоцианинов металлов	57
2.3. Методы исследования и характеристики комплексов фталоцианинов металлов и их пленок.....	60
2.4. Измерение температурной зависимости давления насыщенного пара комплексов фталоцианинов металлов	62
2.5. Анализ поверхности Хиршвельда.....	62
2.6. Осаждение пленок фталоцианинов металлов.....	63
2.7. Эллипсометрическое исследование пленок незамещенного и тетрафторзамещенного фталоцианинов цинка	64

2.8. Исследование сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов	65
2.9. Квантово-химический расчет	66
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	67
3.1. Кристаллическая структура фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$).....	67
3.1.1. Кристаллическая структура фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe$), имеющих плоское строение	67
3.1.2. Кристаллическая структура фталоцианинов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Pb, VO$), имеющих неплоское строение	73
3.2. Исследование колебательных спектров фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0$, $4, 16, M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$)	78
3.2.1. Экспериментальное и теоретическое исследование колебательных спектров $FePcF_x$ ($x = 0, 4, 16$).....	78
3.2.2. Влияние центрального металла-комплексообразователя на колебательные спектры фторзамещенных фталоцианинов	85
3.3. Исследование температурной зависимости давления насыщенного пара для $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Cu, Zn, VO$)	92
3.4. Пленки фталоцианинов металлов	100
3.4.1. Исследование пленок методом спектральной эллипсометрии.....	100
3.4.2. Структурные особенности и морфология пленок фталоцианинов металлов, имеющих плоское строение.	101
3.4.3. Структурные особенности и морфология пленок фталоцианинов металлов, имеющих неплоское строение	105
3.4.4. Влияние отжига пленок фталоцианинов металлов на их структурные особенности	108
3.5. Сенсорные свойства пленок фталоцианинов металлов	114
3.5.1. Общая характеристика сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$).....	114
3.5.2. Сравнительный анализ сенсорных свойств фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$).....	115
3.5.3. Исследование влияния отжига пленок фталоцианинов металлов на их сенсорный отклик на аммиак	122
3.5.4. Детальное исследование сенсорных характеристик пленок на примере тетрафторзамещенного фталоцианина цинка.	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	129
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	130
БЛАГОДАРНОСТИ.....	132

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	149

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- MPc** – фталоцианин металла (M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Fe(II), V(IV)O, Pb(II))
- MPcF₄** – тетрафторзамещенный фталоцианин металла (M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Fe(II), V(IV)O, Pb(II))
- MPcF₁₆** – гексадекафторзамещенный (перфторированный) фталоцианин металла (M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Fe(II), V(IV)O, Pb(II))
- 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** – атомно-силовая микроскопия
- ИК** – инфракрасная спектроскопия
- КР** – комбинационное рассеяние
- v** – валентные колебания
- δ** – деформационные колебания
- ЭСП** – электронная спектроскопия поглощения
- СНН** – элементный анализ
- 1-ClNp** - 1-хлорнафталин
- ДМФА** – диметилформамид
- ppm** – миллионная доля

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Фталоцианины металлов (МРС) относятся к классу комплексных соединений металлов с органическими лигандами: молекула фталоцианина состоит из четырех изоиндольных фрагментов, соединенных через атом азота в тетрабензопорфиразиновое кольцо, и характеризуется наличием атома металла во внутренней координационной полости. Соединения фталоцианинов со времени их открытия широко используются не только в качестве красителей и катализаторов, но и в передовых технологических областях, например, в качестве активных слоев солнечных элементов, диодов и транзисторов. Особый интерес представляет применение пленок фталоцианинов в качестве активных слоев газовых сенсоров, поскольку их проводимость может изменяться при адсорбции газов электронодонорной или акцепторной природы. Функциональные свойства пленок фталоцианинов существенным образом зависят от их структурных особенностей, а именно фазового состава, ориентации молекул относительно поверхности подложки и морфологии поверхности.

Известно, что введение различных по своей природе заместителей и варьирование центрального металла-комплексобразователя позволяет изменять и оптимизировать свойства фталоцианинов металлов и их пленок. Так, например, введение шестнадцати фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит не только к изменению структуры пленок, но и к изменению характера их проводимости. Введение фтор-заместителей также приводит к повышению чувствительности пленок к газам-восстановителям.

Ежегодно публикуются сотни работ по всестороннему изучению фталоцианинов металлов и их пленок, но, несмотря на это, остается целый ряд неизученных областей. Анализ публикаций в области исследования структуры и свойств пленок фталоцианинов металлов показывает, что наибольшее внимание уделяется изучению тонких пленок незамещенных и узкого ряда гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов. При этом структурные особенности монокристаллов и пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов исследованы в существенно меньшей степени. Систематические исследования влияния фторзамещения во фталоцианиновом кольце на структуру и свойства получаемых пленок, а также работы по изучению межмолекулярных взаимодействий, выявлению зависимости спектральных свойств от центрального металла-комплексобразователя, количества фтор-заместителей и кристаллической модификации фталоцианина металла в литературе немногочисленны.

Исследование закономерностей «молекулярное строение фталоцианина-структурные особенности пленок-свойства» позволит управлять функциональными свойствами материалов на основе фталоцианинов металлов. Таким образом, исследование структуры монокристаллов и пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов, систематическое исследование влияния фтор-заместителей и металла-комплексобразователя на спектральные характеристики комплексов, структурные особенности и сенсорный отклик пленок фталоцианинов является важной и актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Впервые фталоцианины металлов были получены более ста лет назад и с тех пор являются предметом активного изучения. Наиболее исследованными в литературе являются комплексы незамещенных фталоцианинов металлов. Для большинства из них описана их кристаллическая структура, спектральные характеристики, также изучены структурные особенности их пленок и сенсорные свойства. Однако для фторзамещенных фталоцианинов металлов и особенно для тетрафторзамещенных аналогов такой информации существенно меньше. До начала наших исследований кристаллическая структура монокристаллов была установлена для ряда незамещенных фталоцианинов металлов (CuPc, CoPc, VOPc, PtPc, TiOPc и др.) и лишь для нескольких фторзамещенных фталоцианинов металлов (CoPcF₁₆, CuPcF₁₆, ZnPcF₁₆). Что касается спектральных характеристик комплексов фторзамещенных фталоцианинов металлов, в литературе имеются лишь единичные работы по отнесению полос по типам симметрии и формам колебаний в колебательных спектрах гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов, при этом работы по анализу спектров тетрафторзамещенных аналогов полностью отсутствуют. Среди тетрафторзамещенных фталоцианинов наиболее изученными являются комплексы фталоцианинов меди и цинка, при этом аналогичные комплексы фталоцианинов кобальта, железа, палладия, ванадила и свинца практически или вовсе не описаны. Сенсорные свойства пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов ранее не изучались. Систематический анализ влияния фтор-замещения во фталоцианином кольце на структурные особенности пленок и их сенсорные свойства также не проводился.

Цель работы: Исследование структурных особенностей и сравнительный анализ адсорбционно-резистивного сенсорного отклика на аммиак пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов MPcF_x (x = 0, 4, 16, M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Fe(II), V(IV)O, Pb(II)).

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Синтез и характеристика неизученных ранее незамещенных, тетрафторзамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$), исследование их кристаллических структур.
2. Исследование изменения экспериментальных и теоретических ИК- и КР- спектров фталоцианинов металлов при введении фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо и при варьировании центрального металла-комплексобразователя.
3. Измерение температурных зависимостей давления насыщенного пара фталоцианинов металлов $MPCF_4$ ($M = Cu, Zn, VO$), $CoPc$ и $CoPcF_{16}$ и определение термодинамических параметров процесса сублимации комплексов. Анализ зависимости между летучестью $MPCF_x$ ($x = 4, 16$) и их кристаллической структурой.
4. Получение пленок комплексов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$) методом физического осаждения из газовой фазы и исследование их структурных особенностей и морфологии при помощи рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.
5. Исследование адсорбционно-резистивных сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, VO, Pb$) на аммиак. Анализ влияния природы металла-комплексобразователя, количества фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце и структурных особенностей пленок фталоцианинов металлов на величину их сенсорного отклика на аммиак.

Научная новизна. Впервые описана кристаллическая структура $MPCF_4$ ($M = Cu, Fe, VO, Pb$) и $PbPcF_{16}$. Исследована температурная зависимость давления насыщенного пара комплексов $MPCF_4$ ($M = Co, Cu, VO$), $CoPc$ и $CoPcF_{16}$ и определены термодинамические параметры процесса сублимации этих комплексов. На основе построения поверхностей Хиршфельда проведен анализ взаимосвязи между основными типами межмолекулярных контактов в кристаллических структурах и летучестью этих комплексов. Проведена интерпретация ИК- и КР-спектров на основе расчета частот и форм нормальных колебаний незамещенного, тетрафторзамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианинов железа. Впервые анализ колебаний $FePc$ и $FePcF_4$ выполнен на основе измерения изотопных сдвигов в колебательных спектрах при замещении всех атомов азота в моле-

куле фталоцианина на изотоп ^{15}N . Изучено влияние фторзамещения и природы центрального металла-комплексообразователя ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Pd}, \text{VO}, \text{Pb}$) на колебательные спектры MPC , MPCF_4 и MPCF_{16} . Методом РФА изучены структурные особенности тонких пленок MPCF_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$) и MPCF_{16} ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Fe}, \text{VO}, \text{Pb}$). Показано, что фазовый переход в пленках при отжиге свыше 200°C наблюдается только в случае фторзамещенных фталоцианинов ванадила. Исследованы сенсорные свойства комплексов MPCF_x ($x = 0, 4, 16, \text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{VO}, \text{Pb}$). Показано, что в ряду фторзамещенных фталоцианинов металлов наибольшим сенсорным откликом на аммиак обладают пленки тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов, а в ряду «по металлу» ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{VO}, \text{Pb}$) наибольший сенсорный отклик характерен для фталоцианинов кобальта. Так, величина сенсорного отклика по отношению к 30 ppm аммиака для пленок MPCF_4 в 4-8 раз выше, чем сенсорный отклик пленок MPCF_{16} и в 20-50 раз выше, чем в случае пленок незамещенных MPC . Сенсорный отклик пленок CoPCF_4 на 30 ppm аммиака более чем в 3 раза выше отклика пленок ZnPCF_4 , VOPCF_4 , PbPCF_4 и в 13 раз выше по сравнению с пленками CuPCF_4 . Отжиг пленок при температуре 250°C в течение 6 часов приводит к увеличению сенсорного отклика пленок всех исследуемых фталоцианинов металлов в 3-8 раз, за исключением пленок VOPCF_{16} .

Теоретическая и практическая значимость. Данные о кристаллической структуре комплексов внесены в Кембриджский банк структурных данных и могут быть использованы для исследования структурных особенностей пленок на их основе. Вычисленные термодинамические параметры сублимации комплексов MPCF_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{VO}$), CoPC и CoPCF_{16} могут быть использованы в качестве справочных данных и являются существенным вкладом в исследование термических свойств фталоцианинов металлов. Проведенное отнесение частот и форм колебаний для молекул фторзамещенных фталоцианинов металлов на основе экспериментальных и теоретических данных позволит в дальнейшем интерпретировать и анализировать колебательные спектры аналогичных по молекулярному строению комплексов фталоцианинов металлов. Показана возможность применения пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов в качестве активных слоев сенсорных устройств для определения аммиака в диапазоне концентраций от 0.1 до 50 ppm. Выявленные закономерности влияния молекулярного строения фталоцианинов на сенсорные свойства позволят сделать целенаправленный выбор активных слоев газовых сенсоров для определения аммиака в газовых смесях.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя синтез и характеризацию незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$), выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, а также получение пленок комплексов методом физического осаждения из газовой фазы. Для характеристики комплексов и их пленок использовался следующий ряд физико-химических методов: элементный анализ, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, колебательная спектроскопия, спектральная эллипсометрия, электронная спектроскопия поглощения и атомно-силовая микроскопия. Зависимость давления насыщенного пара от температуры была исследована эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Сенсорные свойства пленок исследовались методом измерения адсорбционно-резистивного отклика.

На защиту выносятся:

- результаты исследования кристаллических структур комплексов $MPCF_4$ ($M = Cu, Fe, VO, Pb$) и $PbPCF_{16}$;
- результаты изучения температурной зависимости давления насыщенного пара комплексов $MPCF_4$ ($M = Co, Cu, VO$), $CoPc$ и $CoPCF_{16}$ и рассчитанные значения термодинамических параметров процесса сублимации этих комплексов;
- данные по исследованию и интерпретации колебательных спектров исследуемых фталоцианинов металлов;
- данные по исследованию структурных особенностей пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов, а также о фазовых превращениях в пленках;
- результаты по сравнительному анализу сенсорных свойств пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов.

Личный вклад автора. Литературный обзор, вся синтетическая часть работы, регистрация ИК- и КР- спектров, осаждение пленок комплексов и исследование их сенсорных свойств проводились автором. Автор принимал участие в постановке цели и разработке плана исследования, в обработке и интерпретации результатов исследования спектральных характеристик комплексов, структурных особенностей пленок и их сенсорных

свойств. Вместе с научным руководителем и соавторами публикаций автор принимал участие в обобщении полученных данных, обсуждении результатов работы, формулировке выводов, подготовке статей по теме диссертации.

Апробация работы. Основные материалы работы представлены на следующих международных и российских конференциях: «VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов» (Туапсе, 2016), IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2017), «European Conference on organized films ECOF 15» (Германия, 2017), Russia-Japan Joint Seminar «Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling» (Новосибирск, 2018), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана (Новосибирск, 2018), «14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC2019)» (Италия, 2019), «XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry» (Санкт-Петербург, 2019), V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы». (Новосибирск, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 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 8 тезисов докладов международных и российских конференций.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методологическим уровнем, на котором выполнена работа, применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, таких как РФА, РСА, колебательная спектроскопия, микроскопия и др, а также согласованностью данных экспериментальных и теоретических методов. Результаты работы также хорошо согласуются с данными исследований других авторов и были опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, что говорит об информативности, значимости и признании мировым научным сообществом полученных результатов.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строе-

ния молекул и пространственной структуры веществ»; п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»; п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. Соответствие содержания диссертационной работы специальности 02.00.04 – физическая химия подтверждается публикациями в соответствующих научных журналах и участием в конференциях по профилю исследований.

Структура и объем работы. Работа представлена на 151 странице, содержит 71 рисунок, 19 таблиц, 1 приложение. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, а также списка литературы, содержащего 247 ссылок.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе». V.44.4.3. «Научные основы газофазных процессов формирования наноструктурированных гибридных и композиционных пленочных материалов и наночастиц, развитие возможностей спектральных методов изучения структуры и свойств». Кроме того, работа поддерживалась РФФИ (грант № 18-33-20128) и РНФ (грант № 15-13-10014). Результаты исследования были отмечены и поддержаны различными стипендиями Президента и Правительства Российской Федерации, а также Фондом Михаила Прохорова.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Для достижения целей, поставленных в диссертационной работе, необходимо провести тщательный литературный анализ и систематизировать уже имеющиеся данные по выбранной тематике. Количество опубликованных работ по синтезу, исследованию структурных особенностей и сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов исчисляется тысячами, а их данные иногда существенно разнятся между собой. Поэтому в данном литературном обзоре основное внимание будет уделено незамещенным и фторзамещенным фталоцианинам металлов, а именно фталоцианинам меди(II), кобальта(II), цинка(II), палладия(II) и железа(II), а также свинца(II) и ванадила ($M = \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Fe(II)}, \text{V(IV)O}, \text{Pb(II)}$), исследованию которых посвящена данная работа. Под фторзамещенными фталоцианинами металлов в данной работе подразумеваются фталоцианины MPcF_x ($x=4, 16$), где в качестве заместителей во фталоцианиновом кольце выступают атомы фтора (рис. 1). Для удобства прочтения далее в работе указание валентности металлов в изучаемых комплексах будет упускаться.

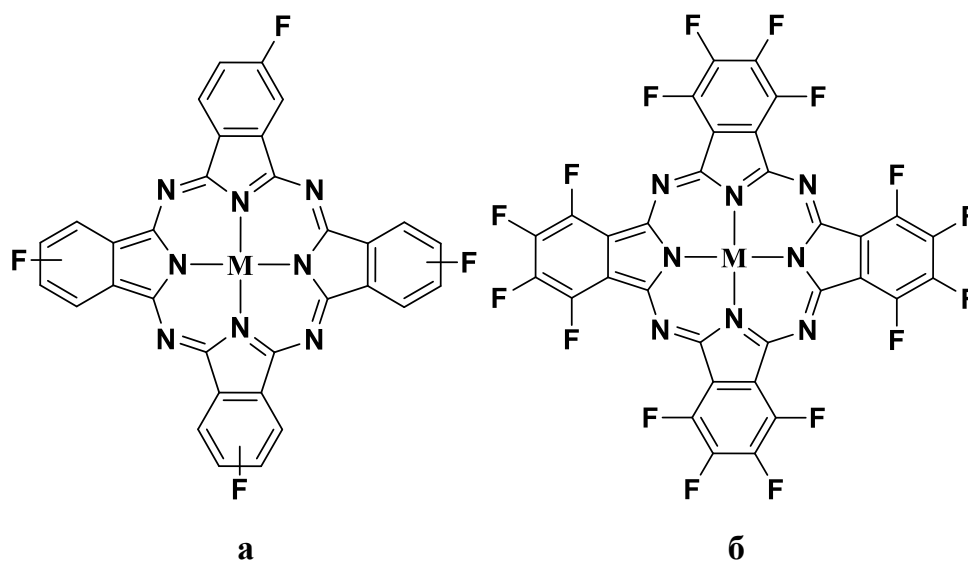


Рисунок 1. Исследуемые комплексы тетрафторзамещенных MPcF_4 (а) и гексадекафторзамещенных MPcF_{16} (б) фталоцианинов металлов, где $M = \text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Pd(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Pb(II)}, \text{VO}$.

1.1 Общая характеристика фталоцианинов металлов и их тонких пленок

Ранняя история синтеза и исследования свойств фталоцианинов была полностью описана еще Мозером и Томасом в 1983 году [1]. Фталоцианин без металла (H_2Pc) был впервые синтезирован в 1907 году Брауном и Черняком, а фталоцианин меди (CuPc) был

получен в 1927 году Дисбахом и ван дер Вейдом. После этого были синтезированы многие другие замещенные фталоцианины металлов, и в 1934 г. Линстед и его коллеги начали комплексное исследование их химических свойств [2].

О структуре плоской молекулы фталоцианина, которая состоит из четырех изоиндольных фрагментов, соединенных между собой через атом азота в тетрабензотетраазапорфиновое (тетрабензопорфиразиновое) кольцо (рис. 2), впервые сообщили Дент и его коллеги [3]. Такой ароматический цикл молекулы фталоцианина представляет собой 18-электронную многоконтурную сопряженную систему: внутренняя система с участием пиррольных и мостиковых атомов азота и внешняя система сопряжения с участием бензольных колец.

Фталоцианины представляют собой мелкодисперсные порошки, которые имеют яркую окраску зачастую оттенков синего и зеленого цвета за счёт большой длины цепи сопряжения и поглощения в видимом диапазоне в области примерно 500 - 800 нм.

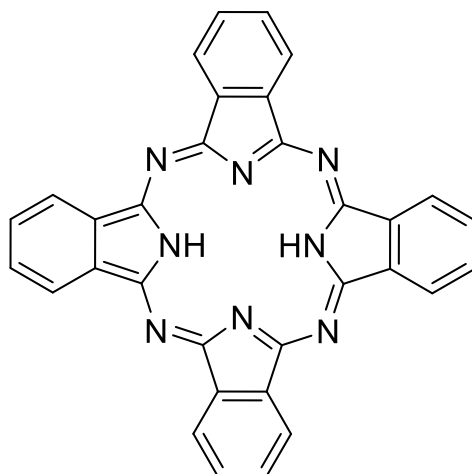


Рисунок 2. Молекула фталоцианина без металла.

Во фталоцианине металла (II) (MPc) два центральных атома водорода замещены одним атомом металла. Фталоцианины образуют комплексы почти со всеми металлами периодической системы. При этом гетероцикл является экваториальным «лигандом», а другие связанные с атомом металла лиганды располагаются перпендикулярно плоскости цикла (занимают транс-аксиальные положения). Важнейшей особенностью молекулы является наличие координационной полости, ограниченной четырьмя атомами азота, способной координировать ионы металлов, при этом металл занимает либо центр полости, образуя плоский координационный узел, либо оказывается вне плоскости макроцикла, в которой лежат атомы азота, и образует координационные узлы различной геометрической структуры. Так, на примере ряда фталоцианинов двухвалентных металлов ($M = Co$,

Fe, Cu, Ni и др.) [4,5] было показано, что все атомы фталоцианинового кольца лежат практически в одной плоскости. Однако, в случае фталоцианинов тяжелых металлов, таких как свинец и олово [5,6], из-за сравнительно большого размера атома металла и наличия неподеленной пары электронов, а также в случае наличия заместителя в аксиальном положении, например, AlClPc и VOPc [7,8], происходит искажение «плоской» структуры молекулы, и атом металла выходит из плоскости макрокольца (рис. 3).

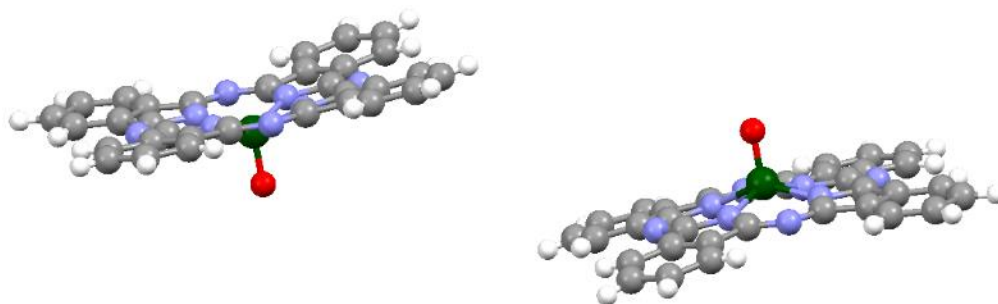


Рисунок 3. Молекулы незамещенного фталоцианина ванадила.

Одним из основных практически важных свойств незамещенных фталоцианинов металлов является их высокая термическая стабильность и способность сублимироваться в вакууме без разложения, что открывает возможности для получения тонких пленок фталоцианинов методом физического осаждения из газовой фазы. Помимо этого, полупроводниковые свойства пленок фталоцианинов металлов были впервые исследованы в 1948 г. Эйли [9] и Вартяняном [10]. Первые измерения электропроводности проводились на монокристалле H_2Pc [11], который показал проводимость с ограниченным пространственным зарядом (*space-charge-limited conduction*), затем более подробно механизм проводимости был описан в работах Розе [12]. Позже были изучены электрофизические свойства $CuPc$, и была впервые описана резистивная чувствительность фталоцианиновых пленок к таким газам, как азот, водород и кислород [13–15].

Соединения фталоцианинов со времени их открытия широко используются не только в качестве красителей и катализаторов, но и в передовых технологических областях, например, в качестве активных слоев солнечных элементов, транзисторов и сенсорных устройств [16–18]. Эти области применения обусловлены их уникальными свойствами, которые связаны с особенностями молекулярного строения. Также известно, что путем введения различных по своей природе заместителей и варьирования центрального металла-комплексобразователя, можно изменять и оптимизировать различные свойства фталоцианинов металлов и их пленок.

1.2. Синтез и очистка фторзамещенных фталоцианинов металлов

Существует два основных подхода для получения фторзамещенных фталоцианинов металлов. В первом случае происходит «сборка» фталоцианинового кольца из соответствующих фторсодержащих прекурсоров. В другом случае атомы фтора или фторсодержащие заместители вводятся непосредственно в бензольные кольца уже синтезированных замещенных фталоцианинов, то есть происходит модификация имеющегося макроцикла МРС. Первый подход находит гораздо более широкое применение, так как комплексы фталоцианинов металлов достаточно легко получают методом темплатного синтеза из соответствующих фторзамещенных органических производных, таких как фталонитрил (1,2-дицианбензол), фталевый ангидрид и другие (Рис. 4) [19]. Наиболее подробно известные в литературе методики синтеза фторзамещенных фталоцианинов, а также механизмы реакций описаны в обзоре Стужина П.А. [20].

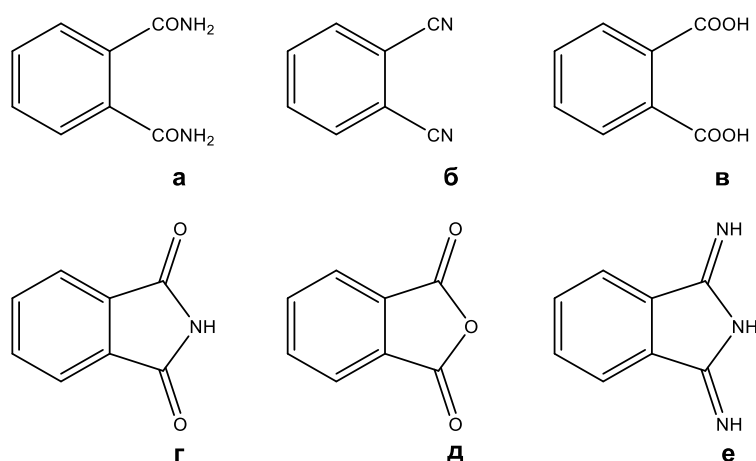


Рисунок 4. Используемые прекурсоры для синтеза фталоцианинов (**а** - диамид фталевой кислоты, **б** - фталонитрил, **в** - фталевая кислота, **г** - фталимид, **д** - фталевый ангидрид, **е** - 1,3-дииминоизоиндолин)

Синтетический подход для получения комплексов в основном определяется доступностью исходных реагентов, а также строением конечного комплекса фталоцианина. Так, при синтезе незамещенных фталоцианинов металлов в ряде случаев выход реакции существенно не меняется при использовании различных видов прекурсоров, указанных на рисунке 4, а при получении тетрафторзамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов выход реакции с соответствующим фталонитрилом выше по сравнению с синтезом, где в качестве исходного органического производного использовался фталевый ангидрид [21].

Методики получения незамещенных фталоцианинов в литературе описаны достаточно широко. Комплексы подобных фталоцианинов металлов могут быть синтезированы из коммерчески доступных и широко используемых H_2Pc , Li_2Pc , Na_2Pc . Подобный синтез производится путем растворения имеющегося фталоцианина в этаноле или изопропаноле и добавлении необходимого металла или его соли при нагревании [22,23]. Другим распространенным методом является реакция 1,2-дицианобензола с металлом или его солью. Такой синтез может проводиться как при сплавлении двух реагентов, чаще всего при температуре 180-220°C, так и в высококипящих растворителях, таких как 1-хлорнафталин, хинолин и др. Также в качестве исходного реагента может использоваться фталевый ангидрид, в таком случае реакция проводится в присутствии мочевины. Фторзамещенные фталоцианины обычно получают по тем же методикам, что описаны выше для незамещенных фталоцианинов металлов. В качестве исходных реагентов для данных синтезов используются различные прекурсоры, в которых варьируется количество и положения фтора в бензольном кольце. Так, анализ литературных данных показывает, что чаще всего фталоцианины металлов получают методом темплатного синтеза из соответствующих фторзамещенных производных 1,2-дицианбензола [24–26].

Синтез тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов

В литературе описываются методы получения как периферийно, так и непериферийно тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов $MPcF_4$ (рис. 5).

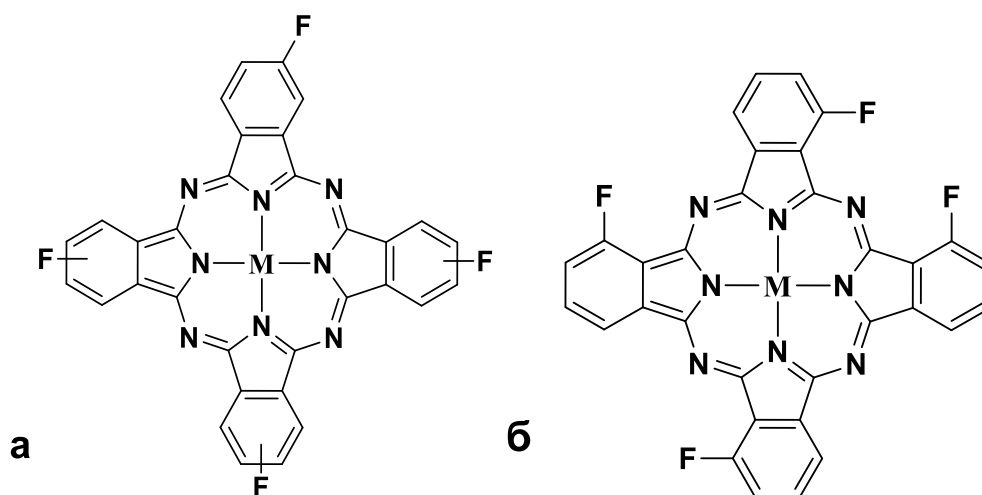


Рисунок 5. Периферийно (а) и непериферийно (б) тетрафторзамещенные фталоцианины металлов.

Рассматривая способы получения тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов, следует отметить, что в литературе наиболее полно описаны методики синтеза фталоци-

анинов с F-заместителями в периферийных положениях (рис. 5(а)) из 4-фторфталонитрила (рис. 6(а)). Например, синтезы таких тетрафторзамещенных фталоцианинов Cu(II) и Zn(II) проводятся посредством сплавления реагентов (фталоцианида и соответствующей соли металла) в ампуле, а также при нагревании смеси 4-фталоцианида с CuCl в нитробензоле или с использованием безводного ацетата цинка(II) в 1-хлорнафталине (1-ClNp) соответственно [20,27]. Использование фторзамещенного фталевого ангидрида приводит к существенному понижению выхода продукта по сравнению с аналогичной методикой получения незамещенных фталоцианинов металлов. Для фталоцианинов титанила (TiOPcF₄) наибольший выход достигается при использовании фталоцианида и TiCl₃ в 1-ClNp (210°C, 2.5 ч) [28].

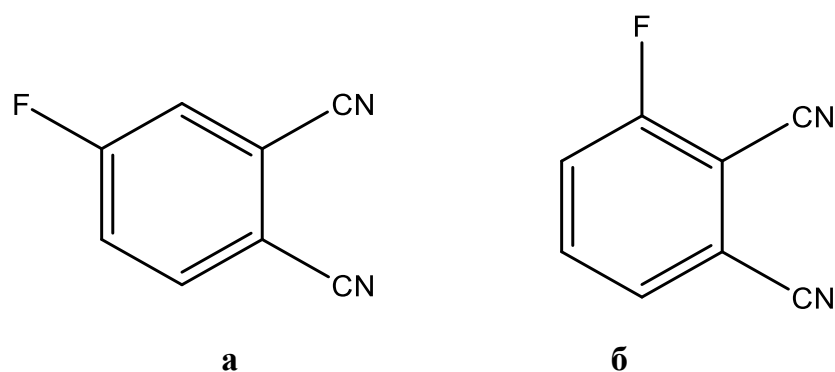


Рисунок 6. 4-фторфталонитрил (а) и 3-фторфталонитрил (б)

3-Фторфталонитрил (рис. 6(б)) является коммерчески доступным реагентом, а также его можно получить из диметил-3-фторфталата путем нуклеофильного замещения из 3-нитрофталонитрила по известной реакции. Методики синтеза периферийно замещенных MРсF₄ кратко описаны только для фталоцианинов меди и цинка [21,28]. Также в литературе описаны методики синтеза MРсF₄ из нитрозамещенных фталоцианинов по реакции замещения нитрогруппы на атом фтора непосредственно во фталоцианиновом кольце. Для этого нитрогруппу во фталоцианиновом кольце переводят в соль диазония, затем при температуре ниже 10°C проводят реакцию с NaBF₄ [29].

Синтез гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов

Гексадекафторзамещенные (перфторированные) фталоцианины металлов получают из коммерчески доступного 3,4,5,6-тетрафторфталонитрила методом темплатной циклотетрамеризации в присутствии металла или его соли в расплаве (рис. 7) или в высококипящем растворителе (1-хлорнафталин, ДМФА, пентанол).

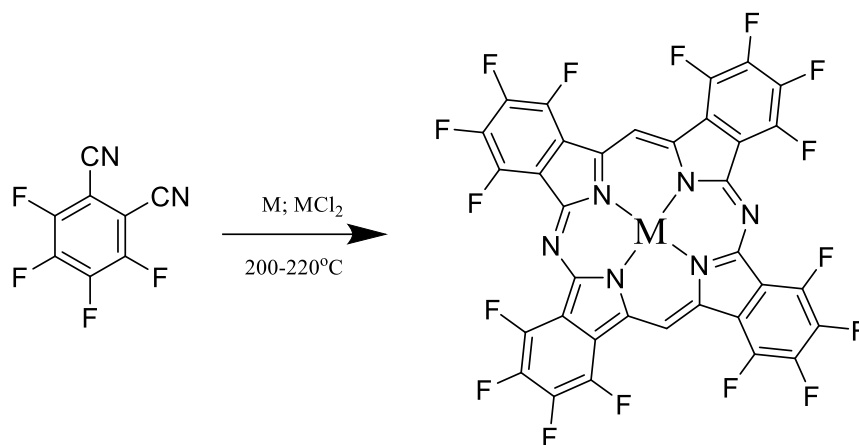


Рисунок 7. Схема синтеза гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов.

Необходимы некоторые меры предосторожности, чтобы избежать побочных реакций замещения фтора, которые могут легко происходить в присутствии нуклеофилов. Использование фторидов, бромидов и ацетатов металлов в данной реакции обычно является предпочтительным. Комплексы фталоцианинов Zn(II) [30], Cu(II) [31], Co(II) [31], Fe(II) [32] получали из соответствующих ацетатов металлов (II) и тетрафторфталоцианида. Использование хлоридов металлов, например, для синтеза фталоцианинов Zn(II), Fe(II) и Al(III), в качестве темплатных агентов приводит к получению смеси соответствующих полихлорполифторфталоцианинов, степень замещения фтора на хлор увеличивается при более высокой температуре и более высоком соотношении хлорид металла:фталоцианид [33]. Однако, выбор конкретной соли металла, как и условий синтеза (при спекании либо в высококипящем растворителе), в большинстве случаев не приводит к существенному изменению выхода реакции.

Информация по синтезу и частичной характеристике перфторированных фталоцианинов $M\text{PcF}_{16}$ впервые была опубликована во второй половине 1960-х годов [20,34,35], однако активные исследования свойств и возможных областей применения подобных фталоцианинов были начаты только спустя 25 лет.

Очистка комплексов фталоцианинов металлов

При синтезе фталоцианинов в конечных продуктах присутствуют различные примеси, такие как побочные продукты или непрореагировавшие исходные реагенты. Для удаления растворимых примесей полученный продукт реакции многократно промывают растворами спиртов, ацетона и других растворителей [36,37]. В некоторых случаях смесь промывают растворами разбавленной серной или соляной кислот, кипятят в органических растворителях длительное время. Поскольку исследуемые $M\text{Pc}$ нерастворимы в

большинстве органических растворителей для очистки фторзамещенных фталоцианинов метод колоночной хроматографии применяют крайне редко. Незамещенные и фторзамещенные комплексы MPc способны сублимироваться в вакууме без разложения, что позволяет очищать их методом вакуумной градиентной сублимации. Температура сублимации вещества составляет $350-500^{\circ}C$ в зависимости от типа и количества заместителей. Полученные после двукратной сублимации комплексы представляют собой мелкодисперсные порошки зеленого, темно-синего или темно-фиолетового цветов со слабо выраженной кристаллической структурой с чистотой выше 95%.

Заключение. Фторзамещенные фталоцианины металлов обычно синтезируются методом темплатной циклотетрамеризации аналогично методикам синтеза, описанным для незамещенных фталоцианинов металлов. Существует множество работ, посвященных описанию синтеза фторзамещенных фталоцианинов металлов, которые имеют плоское строение, например, $MPcF_x$ ($x = 4, 16, M = Co, Zn, Cu$), при этом для фталоцианинов, имеющих неплоское строение, например, с $M = Pb, VO$, такой информации существенно меньше.

1.3. Кристаллическая структура фталоцианинов металлов

Полиморфизм (наличие двух и более кристаллических фаз) некоторых производных фталоцианинов был впервые описан очень кратко немецкими исследователями. Хамм и Ван Норман [38] исследовали микрокристаллы фталоцианина меди с помощью электронной дифракции и идентифицировали две полиморфные модификации с двумя различными характерными картинками, а Сушич [39] обнаружил несколько кристаллических фаз фталоцианина без металла методом РФА. Висвол, Эберт и Готлиб [40,41] описали различные модификации фталоцианинов меди, никеля и цинка. Исследователями было показано, что для двух полиморфных модификаций могут отличаться не только дифракционные картины, но также и колебательные спектры, электронные спектры поглощения и, что не менее важно, их физические свойства.

В истории исследования структурных особенностей фталоцианинов металлов выделяют три важных периода:

- первый начался в середине 1960-х годов, когда стало доступно компьютерное оборудование для рентгеноструктурного анализа, и большой интерес к структурной химии порфиринов был сконцентрирован именно на фталоцианинах;

- второй период относится к 1980-м годам, когда обнаруженная металлическая проводимость в органических материалах привела к увеличению количества работ по исследованию фталоцианинов и их кристаллических структур;

- третий период начался в середине 1990-х годов и продолжается до сих пор, за это время опубликовано более 50% всех известных структур фталоцианинов металлов, большой вклад внесли группы исследователей Хомборга, Кубияк и Жанзака [42–44].

1.3.1. Методы выращивания монокристаллов фталоцианинов

Исходя из вышеупомянутой ограниченной растворимости незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов в большинстве органических растворителей, выращивание монокристаллов из раствора практически не используется для исследуемых соединений. Поэтому для получения монокристаллов фторзамещенных фталоцианинов металлов используется метод кристаллизации из паровой (газовой) фазы. В методах выращивания, основанных на физической конденсации кристаллизуемого соединения, вещество поступает к растущему кристаллу в виде собственного пара. Так, монокристаллы МРс получают методом градиентной сублимации вещества в вакууме. Температура сублимации составляет 350-500°C в зависимости от типа и количества заместителя во фталоцианиновом кольце, и процесс выращивания монокристаллов проводится в вакууме или в токе инертного газа (гелий, аргон, азот) [45–48]. Монокристаллы фталоцианинов вырастают обычно в виде тонких иголок или в некоторых случаях в виде так называемых нанолент/нановолокон [49]. Размер монокристаллов фторзамещенных фталоцианинов варьируется в среднем от 0.15*0.02*0.02 до 0.5*0.05*0.05 микрометров.

При описании структурных особенностей монокристаллов незамещенных фталоцианинов кобальта, цинка и меди, а именно полиморфизма, зачастую вводят понятия об α - и β -модификациях. Было показано, что большинство монокристаллов, выращенных из газовой фазы, растут в β -модификации, которую называют стабильной. Также для некоторых монокристаллов характерно образование метастабильной α -модификации. Помимо сублимации, монокристаллы фталоцианинов металлов можно получить при переосаждении вещества в серной кислоте [50].

1.3.2. Кристаллическая структура незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов

Первые монокристаллы фталоцианинов были получены Линстедом и его коллегами методом сублимации исходного вещества при низком давлении в токе CO_2 при температуре свыше 500°C [4]. Позже Робертсон впервые определил структуру фталоцианина без металла, а также фталоцианинов никеля и меди. Эти данные о структуре монокристаллов предоставили многим ученым основу для проведения собственных исследований кристаллических структур фталоцианинов и прогнозирования их физических свойств.

Первые данные о полиморфных структурах незамещенных фталоцианинов металлов были опубликованы в 60-х годах 20 века: были получены и охарактеризованы две модификации CuPc (α , β) и три модификации NiPc (α , β , γ) [40,51]. Хонигманн и др. опубликовали важную статью о полиморфизме фталоцианинов [52]. Основное внимание авторов вызывали метастабильные формы фталоцианинов меди, которые представляли большой интерес для производства красителей. Чтобы получить подробную структурную информацию о метастабильных формах, они искали изоморфные и стабильные формы различных фталоцианиновых комплексов, которые можно было бы исследовать методом рентгеновской дифракции. Было показано, что модификация $\alpha\text{-CuPcCl}_4$ изоморфна метастабильной форме $\alpha\text{-CuPc}$, а стабильная $\alpha\text{-PtPc}$ изоморфна $\gamma\text{-CuPc}$. Для этих стабильных форм они смогли вырастить монокристаллы и получить важную информацию о пространственных группах и о расположении молекул в пространстве.

В 1968 году Браун [53,54] опубликовал структуры $\beta\text{-CuPc}$, $\alpha\text{-PtPc}$, $\gamma\text{-PtPc}$. Было показано, что структура $\beta\text{-CuPc}$ идентична структуре $\beta\text{-NiPc}$, а высокотемпературная фаза $\alpha\text{-NiPc}$ была впервые получена и описана исследователем Кирком [55]. В конце 1980 года была опубликована информация о структурах CoPc , ZnPc , FePc и MnPc [56–58], которые оказались схожими с ранее описанными $\beta\text{-CuPc}$ и $\beta\text{-NiPc}$. Было показано, что основное различие между α - и β -модификациями заключалось в расстоянии между соседними молекулами в стопке: в α -модификации оно составляет примерно 3.8 \AA , а в β - 4.7 \AA . Помимо этого, монокристалл $\beta\text{-MPc}$ характеризуется моноклинной сингонией с пространственной группой $\text{P}2_1/\text{c}$, где молекул упакованы по так называемому рисунку «елочка» (рис. 8). В монокристалле α -модификации образуются стопки из параллельно упакованных молекул

(триклинная сингония, P-1). Для фталоцианина палладия в литературе поверхностно описаны три модификации (α , β , γ) [59], и также был исследован фазовый переход пленок из α -модификации в β при нагревании до 300°C.

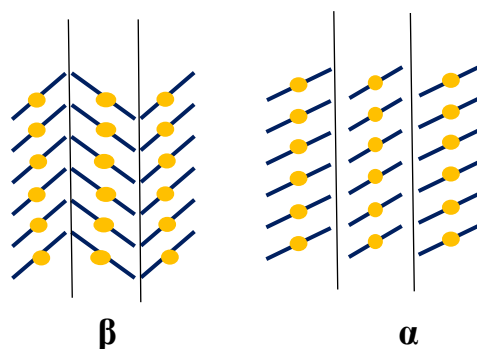


Рисунок 8. Схематическое изображение упаковки молекул фталоцианинов для α - и β -модификаций МРс.

Как уже было сказано ранее, атом свинца в РbРс выходит из плоскости фталоцианинового макроцикла с образованием структуры типа воланчика (*shuttlecock*) с углом N-Pb-N меньше 180°. Так, по данным структурного анализа для молекулы РbРс характерно образование моноклинной и триклинной фаз (рис. 9) [6,60]. По результатам этих работ, атом свинца выходит из плоскости на 0.906 Å и на 1.290 Å для моноклинного и триклинного полиморфов соответственно, однако эти данные о столь разных расстояниях вызывают сомнение.

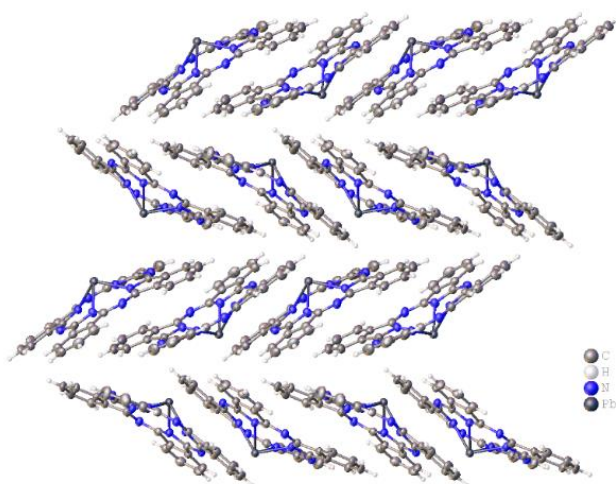


Рисунок 9. Упаковка молекул в триклинной модификации РbРс [60].

Грифитс и др. [61] в 1976 опубликовали данные о структуре фталоцианина ванадила VОРс, были найдены две предположительно полиморфные модификации, которые

назвали I и II, при этом в базе данных Кембриджского центра структурных данных представлена только структура полиморфа II (рис. 10).

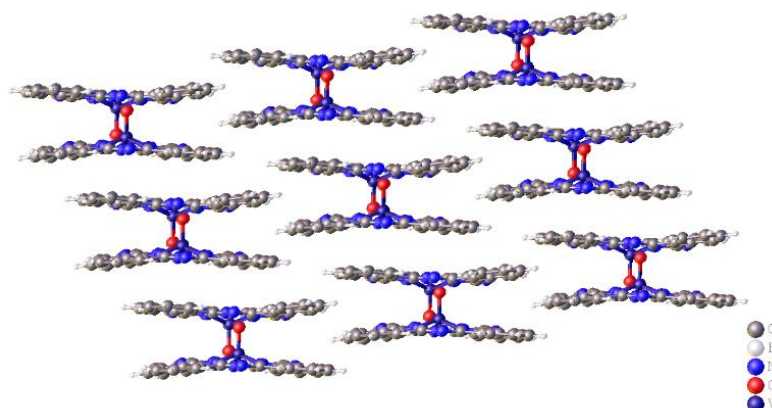


Рисунок 10. Упаковка молекул в VOPc-II [7].

Атом ванадия в этом случае выходит на $\sim 0.6 \text{ \AA}$ из плоскости. Схожая ситуация характерна и для фталоцианинов титанила TiOPc: две модификации I-TiOPc и II-TiOPc были описаны Хиллером в 1982 [62], причем II-TiOPc оказалась изоструктурна II-VOPc, а атом титана выходил на $\sim 0.7 \text{ \AA}$ из плоскости макрокольца. Такое искажение конфигурации молекулы обусловлено наличием заместителя (кислорода) в аксиальном положении.

По сравнению с незамещенными фталоцианинами, для которых в литературе имеется большое количество информации об их кристаллической структуре, структуры монокристаллов фторзамещенных комплексов практически не изучены. Как показывает анализ публикаций по этой теме, наибольший интерес уделялся гексадекафторзамещенным фталоцианинам металлов $M\text{PcF}_{16}$. В литературе описаны две структуры CuPcF_{16} , обе характеризуются триклинной сингонией и содержат две молекулы на ячейку [63,64]. В первом случае монокристалл был выращен из газовой фазы, а его структура схожа с β -модификацией CuPc: стопки молекул упаковываются по рисунку «елочка». Во втором случае кристаллы выращивались при осаждении CuPcF_{16} на холодную подложку; молекулы CuPcF_{16} образуют стопки, угол наклона которых относительно оси колонки составляет 48.5° . В работе [65] монокристаллы CuPcF_{16} и впервые монокристаллы CoPcF_{16} , ZnPcF_{16} были выращены методом термической сублимации в вакууме. Для всех кристаллов характерна пространственная группа $P1$ и триклинная сингония (табл. 1).

Параметры элементарной ячейки структур CuPcF₁₆, CoPcF₁₆, ZnPcF₁₆.

	CuPcF ₁₆	CoPcF ₁₆	ZnPcF ₁₆
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пр. группа	P-1	P-1	P-1
Z	2	2	2
a (Å)	4.8529(7)	4.7963(7)	4.8266(7)
b (Å)	10.2721(14)	10.1976(14)	10.1610(14)
c (Å)	28.391(4)	28.092(4)	27.977(4)
α (°)	86.614(9)	86.590(9)	86.186(9)
β (°)	87.879(8)	88.100(8)	87.482(8)
γ (°)	81.701(8)	81.743(8)	80.664(8)
R, %	14.09	16.80	13.03

Наиболее детально кристаллические структуры фторзамещенных фталоцианинов меди и цинка были описаны в работе [66]. Данные о структурах незамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинах совпадают с описанными ранее. В работе [66] также приведены параметры ячейки для монокристаллов тетра- и окта-фторзамещенных фталоцианинов меди и цинка: CuPcF₄ изоструктурен MPcF₈ и MPcF₁₆ (M = Cu, Zn) и имеет триклинную сингонию, а ZnPcF₄ изоструктурен β-ZnPc и β-CuPc. Однако, поскольку авторы не опубликовали кристаллические структуры в Кембриджском центре структурных данных (CCDC) и не представили детальные данные в публикации, невозможно делать какие-либо однозначные выводы о кристаллической структуре данных соединений.

Заключение. Фторзамещенные фталоцианины металлов, как и незамещенные, склоны к полиморфизму. Существует множество работ, посвященных описанию кристаллической структуры различных модификаций незамещенных фталоцианинов металлов, для фталоцианинов с фтор-заместителями монокристаллы были получены для MPcF_x (x = 4, 16, M = Cu, Co, Zn), а в базе данных Кембриджского центра структурных данных CCDC представлена информация только для MPcF_x (x = 16, M = Cu, Co, Zn).

1.4. Спектральные свойства фталоцианинов металлов

1.4.1. Электронные спектры поглощения фталоцианинов

Фталоцианины являются синтетическими аналогами порфиринов. По литературным данным спектры поглощения растворов порфиринов и фталоцианинов в видимой области состоят из четырех основных полос. Вблизи границы видимой и УФ-областей в спектрах растворов всех порфиринов наблюдается очень интенсивная полоса поглощения, называемая полосой Sore, или В-полосой [67,68], которая сохраняется даже при значительных изменениях макроцикла (рис. 11). Введение атома металла в порфириновое

кольцо приводит к сужению полосы *Soret* и обеднению видимой части спектра: обычно наблюдаются только две полосы, что связано с повышением симметрии металлокомплекса с D_{2h} до D_{4h} . При введении заместителей в различные положения макрокольца общий вид спектра – полосы в видимой области спектра и полоса *Soret* – сохраняется.

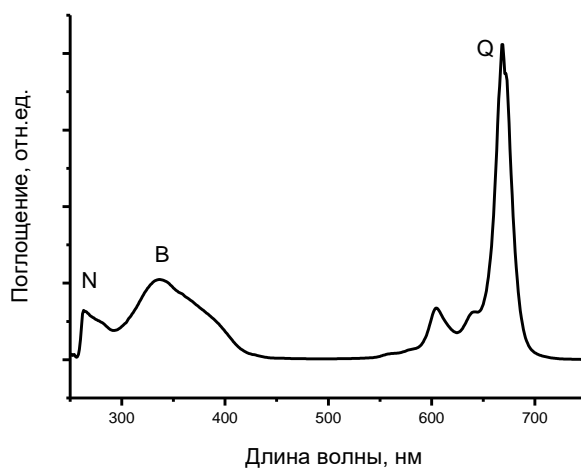


Рисунок 11. Электронный спектр поглощения раствора фталоцианина цинка (II).

Электронные спектры поглощения фталоцианинов неоднократно рассчитывались многими авторами квантово-химическими методами с различными приближениями и моделями [69,70]. До сих пор, однако, эти результаты плохо согласовывались друг с другом и подтверждались экспериментом лишь для отдельных МРС. Только в последнее время стали возможными расчеты методами *ab initio*, которые являются наиболее точными [70,71].

При переходе от порфиринов к фталоцианинам в электронном спектре поглощения их растворов происходят значительные изменения, которые не затрагивают природу основных переходов. Интенсивная широкая *B*-полоса в области 350 нм характерна не только для исходных МРС, но и для многих их замещенных аналогов. Во всех работах за ней также сохраняется название полосы *Soret*, а диффузность объясняется взаимодействием π - π^* -состояний с n - π^* -состояниями [72]. Замещение в бензольных кольцах, переход от H_2Rc к МРС и природа центрального металла-комплексобразователя практически не влияют на положение полосы *Soret*. К природе атома металла более чувствительна *N*-полоса [73], расположенная около 275 нм, а также *Q*-полоса в области 600-750 нм. *Q*-полоса также чувствительна к введению заместителей в ароматическое кольцо. Например, введение галоген-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к сдвигу *Q*-полосы в красную область спектра [67].

1.4.2. Колебательные спектры фталоцианинов

Колебательные (ИК и КР) спектры дают информацию о молекулярной структуре исследуемых комплексов и являются бесценным инструментом не только для идентификации соединения, но и для изучения межмолекулярных взаимодействий. Для извлечения интересующих исследователя данных, прежде всего, необходима корректная интерпретация колебательных спектров, то есть строгое отнесение всех наблюдаемых в спектре колебательных частот по типам симметрии и формам колебаний. Экспериментальные исследования колебательных спектров, отнесение полносимметричных колебательных мод для серии фталоцианинов представлены в большом количестве работ, где рассматривается зависимость частот колебательных спектров от центрального металла-комплексобразователя, типа заместителя и модификации фталоцианина металла. Например, в работах [74,75] рассматриваются спектры фталоцианина без металла, а также фталоцианинов магния, меди и цинка. В спектрах всех изученных фталоцианинов выделялись области колебаний макроцикла, изоиндольных фрагментов, деформационных С-Н колебаний. В зависимости от металла-комплексобразователя (Zn, Cu, Mg) наблюдалось небольшое (несколько см^{-1}) смещение частот колебаний, связанных непосредственно с атомом металла. Та же картина наблюдалась и для фталоцианинов свинца и олова, которые имеют неплоское строение [76]. Работа [77] посвящена изучению ИК-спектров H_2Pc и MPc ($\text{M} = \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$) в области $30\text{-}400 \text{ см}^{-1}$. Интерпретация спектров в этой области имеет особое значение, так как в ней наблюдаются полосы колебаний металл-азот. В этой области также наблюдаются деформационные колебания макроцикла, изоиндольного фрагмента, связанного с металлом, колебания решетки (табл. 2 [77]). В зависимости от центрального атома металла происходит смещение некоторых частот колебаний в этой области до 10 см^{-1} .

Таблица 2

Частоты колебаний MPc ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Pd}$) в ИК-спектрах в области $30\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ [77]

CoPc	CuPc	ZnPc	FePc	PdPc	Формы колебаний
375	352	354	367	366	Деформационные колебания изоиндольного фрагмента
233	233	242	234	238	
127	123	116	125	112	Деформационные колебания макроцикла
60	70	66	69	67	
					Колебания решетки

В работе [78] исследованы спектры слоев фталоцианинов H_2Pc и MPc ($\text{M} = \text{Mg(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}$) в двух различных кристаллических модификациях в области

400-3000 cm^{-1} . Выполнено отнесение отдельных полос поглощения в инфракрасных спектрах фталоцианинов, основанное на сравнении их колебательных частот с характеристическими частотами отдельных связей других молекул.

Отнесение мод, активных в ИК-спектрах, также представлено в работах [79,80]. Оно основано на сопоставлении частот колебаний, полученных экспериментальным путем и рассчитанных методом функционала плотности (*DFT*). Подобные отнесения можно использовать не только для характеристики отдельных фталоцианинов металлов, но и для сравнения их различных полиморфных модификаций. Например, в статье [79] показано что, полосы между 700 и 800 cm^{-1} (703, 741 и 760 cm^{-1} для ZnPc), отвечающие за колебания изоиндольных фрагментов в ИК-спектре для различных полиморфов фталоцианинов существенно отличаются. Так, на примере ZnPc показано, что указанные частоты, две из которых являются внеплоскостными (703 и 760 cm^{-1}) модами, а одна – плоскостной (741 cm^{-1}), чувствительны к кристаллическим упаковкам. Изменение кристаллической упаковки в различных модификациях приводит к изменению относительной интенсивности этих полос. В работе [80] показано, что наиболее интенсивные полосы колебаний фталоцианинов металлов находятся в областях 600-800 и 1400-1600 cm^{-1} . Было показано, что область спектра, которой до сих пор в основном пренебрегали, между 1350 и 1500 cm^{-1} , очень чувствительна к присутствующему в комплексе иону металла. Это связано с тем, что в этой области находятся полосы, соответствующие колебаниям, за счет которых происходит изменение диаметра внутренней полости макрокольца (рис. 12).

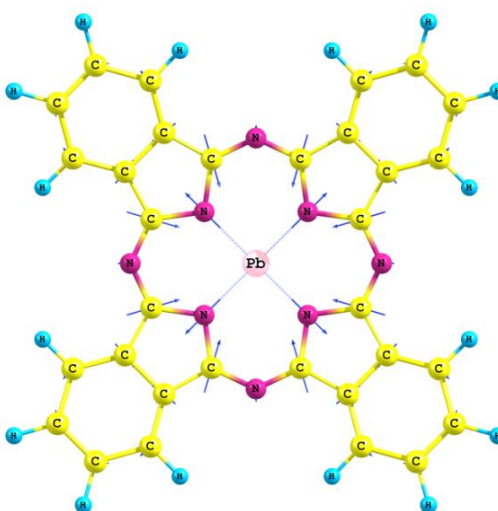


Рисунок 12. Форма колебания в ИК-спектре PbPc при 1351 cm^{-1} . Стрелочками показаны направления смещения атомов.

Для фторзамещенных фталоцианинов металлов работы по отнесению полос в колебательных спектрах являются единичными [81–83]. На основе квантово-химических расчетов сотрудниками нашей лаборатории было сделано отнесение полос в колебательных спектрах перфторированных фталоцианинов $M\text{PcF}_{16}$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) и было показано, что введение фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к существенному сдвигу частот колебаний по сравнению с их незамещенными аналогами [82]. Пример отнесения полос в КР-спектрах по данным квантово-химического расчета представлен в Таблице 3, условные обозначения позиций атомов в молекуле фталоцианина металла представлены на рисунке 13.

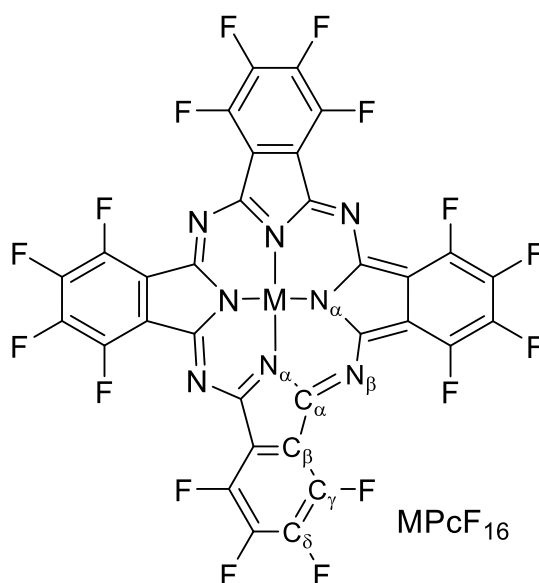


Рисунок 13. Молекула фталоцианина металла с условными обозначениями позиций атомов

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения частот колебаний (см^{-1}) в КР-спектрах $M\text{PcF}_{16}$ [82].

ZnPcF_{16}		CoPcF_{16}		CuPcF_{16}		NiPcF_{16}		Сим-метрия	Отнесение
Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.		
120	116	144	139	127	126	133	138	B_{1g}	M-N_{α} , дыш. колеб. макроцикла
176	172	174	173	175	173	174	174	A_{1g}	Дыш. колеб. макроцикла
201	198	205	205	203	200	208	207	B_{2g}	$\text{N}_{\alpha}\text{-M-N}_{\alpha}$, $\text{C}_{\alpha}\text{-N}_{\beta}\text{-C}_{\alpha}$ IP
279	279	281	282	279	280	281	283	B_{2g}	$\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}\text{-F}$, $\text{C}_{\gamma}\text{-C}_{\delta}\text{-F}$, $\text{N}_{\alpha}\text{-M-N}_{\alpha}$
322	316	326	320	322	317		322	B_{1g}	$\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}\text{-F}$, M-N_{α}
332	320	332	326	332	323	331	329	B_{2g}	$\text{N}_{\alpha}\text{-M-N}_{\alpha}$, $\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}\text{-F}$, M-N_{α}
369	330	368	330	368	331		332	A_{1g}	$\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}\text{-F}$, дыш. колеб. макроцикла, M-N_{α}
426	437	421	444	424	440		447	B_{1g}	$\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}\text{-C}_{\delta}$, M-N_{α} , дыш. колеб. макроцикла ассим.
468	465	466	466	467	467	469	469	A_{1g}	$\text{C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}\text{-C}_{\delta}$, M-N_{α} , дыш. колеб. макроцикла симм.
512	513	509	514	510	514	511	516	B_{2g}	Деформ. колеб. бенз.,
554	555	553	569	559	560	556	571	B_{1g}	M-N_{α} , дыш. колеб. макроцикла

585	583	584	585	583	583	585	587	A _{1g}	M-N _α , дыш.колеб.внутр.кольца, C _α -N _α -C _α
728	724	734	733	733	729	739	739	A _{1g}	C _α -N _β -C _α , N _α -C _α -N _β , M-N _α
743	753	747	756	746	751	752	758	B _{1g}	N _β -C _α -N _β , дыш.колеб.внутр.кольца, M-N _α IP*
768	773	767	772	768	773	770	777	B _{2g}	C _α -N _β -C _α , C _α -C _β -C _β , C _β -C _γ -F, C _γ -C _γ -F IP
811	813	815	819	814	817	819	825	B _{2g}	C _β -C _α -N _β , C _β -C _β -C _γ , C _α -N _β -C _α IP
946	959	967	962	964	961	965	967	A _{1g}	дыш.колеб. макроцикла, C-F IP
1059	1067	1062	1070	1065	1069	1069	1077	B _{2g}	C _α -N _α , N _α -M-N _α , деф.колеб.изоиндола
1135	1139	1133	1142	1135	1142	1112	1137	A _{1g}	Деф. колеб. бенз., C-F, C _α -N _α -C _α IP
1193	1196	1189	1196	1193	1197	1193	1201	B _{2g}	C _α -N _α , деф.колеб.изоиндола, C _δ -F IP
1303	1295	1312	1307	1308	1303	1303	1313	B _{1g}	C _α -N _α -C _α , C _α -C _β -C _β
	1297		1316		1309		1328	A _{1g}	C _β -C _β , C _γ -F IP
	1308		1314		1312		1322	B _{2g}	C _α -N _α , деф.колеб.бенз., IP
	1310		1328		1322		1341	B _{1g}	C _β -C _β , C _δ -C _δ , деф.колеб.бенз., IP
1342	1346	1331	1342	1339	1345	1335	1349	A _{1g}	Деф.колеб.мак
1354	1355	1363	1362	1360	1359	1377	1372	B _{1g}	C _α -C _β , C _β -C _γ , деф.колеб.бенз., IP
1399	1398	1396	1405	1404	1404	1411	1416	A _{1g}	Дефор.колеб.макрок.
1441	1472	1479	1480	1460	1480	1488	1490	A _{1g}	дыш. колеб. бенз., C _α -N _β
1474	1479	1492	1481	1483	1481	1505	1489	B _{1g}	C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _β -C _γ , C _α -N _β
1507	1511	1524	1541	1522	1528	1549	1560	A _{1g}	C _α -N _β , C _α -C _β
1536	1550	1536	1580	1536	1567	1560	1595	B _{1g}	C _α -N _β
1612	1614	1615	1620	1616	1620	1623	1630	A _{1g}	C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _γ -C _δ
1630	1630	1633	1633	1633	1633	1637	1637	B _{2g}	C _β -C _γ , C _γ -C _δ

*IP – внеплоскостные колебания

Отнесение полос в колебательных спектрах VOPCF₁₆, которое также основывалось на данных квантово-химического расчета, представлено в работе [81]. Кроме того, в данной работе также проводилось исследование изменений колебательных спектров при фазовом переходе, наблюдающемся в пленках VOPCF₁₆ при нагревании в диапазоне от 160 до 220°C с шагом в 10°.

Заключение. Для таких молекул как фталоцианины, представляющих собой сложную ароматическую систему, невозможно сделать правильное отнесение частот колебаний в спектре, основываясь только на концепции характеристических частот. Только корректный расчет колебаний, основанный на экспериментальных данных, позволяет решать поставленные исследователями задачи. В литературе имеются работы по исследованию зависимости колебательных спектров от центрального металла комплексообразователя для незамещенных фталоцианинов металлов и единичные работы по отнесению полос в спектрах MPCF₁₆ (M = Zn, Co, Cu, Ni, VO), при этом работы по анализу спектров MPCF₄ полностью отсутствуют.

1.5. Пленки фталоцианинов металлов

Исследование пленок фталоцианинов металлов вызывает большой интерес с точки зрения, как фундаментальной, так и практической науки. Так, за последние несколько десятков лет значительно выросло количество работ по исследованию структурных особенностей и функциональных свойств пленок комплексов. Тонкие пленки МРС обладают множеством уникальных свойств, что делает их важным классом для создания различных функциональных материалов. Они находят применение в различных областях, в частности, в качестве устройств оптического хранения данных, лазерной печати, транзисторов, а также как активные слои сенсорных устройств [84,85]. Знания о структурных особенностях пленок позволяют исследователям контролировать, прогнозировать и оптимизировать различные свойства создаваемых устройств.

1.5.1. Исследование термических свойств и давления насыщенного пара фталоцианинов металлов

Фталоцианины являются как химически, так и термически стабильными веществами. Летучесть фталоцианинов металлов (способность сублимироваться в вакууме без разложения) является одним из интересных и практически важных свойств комплексов, в том числе для получения пленок комплексов методом физического осаждения из газовой фазы. Количественной мерой летучести является давление насыщенного пара вещества при определенной температуре. Из графиков температурной зависимости давления пара ($P(T)$) могут быть рассчитаны термодинамические параметры сублимации комплексов. Также по результатам подобных измерений могут быть установлены закономерности, которые в дальнейшем используются для выбора оптимальных условий осаждений пленок фталоцианинов металлов.

В литературе достаточно подробно описаны результаты исследования температурной зависимости давления насыщенного пара для незамещенных фталоцианинов металлов с использованием эффузионного метода Кнудсена [86–88]. Показано, что зависимость $P(T)$ и термодинамические параметры сублимации для различных модификаций МРС (например, для α - и β -модификаций $CuPc$) отличаются от друга. Также в литературе встречаются расхождения в результатах измерения давления пара для одних и тех же комплексов фталоцианинов металлов одним и тем же методом. Это связано с тем, что кристаллическая структура комплекса оказывает существенное влияние на его термодинамические

характеристики, в том числе и на давление насыщенного пара при определенной температуре [89]. Для фторзамещенных фталоцианинов металлов работ по исследованию температурной зависимости давления насыщенных паров в литературе представлено существенно меньше, однако было показано, что введение шестнадцати электроноакцепторных фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо снижает летучесть MPCF_{16} ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) по сравнению с их незамещенными аналогами [83,90]. Для тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов таких измерений не проводилось.

1.5.2. Методы получения пленок фталоцианинов металлов

Пленки MPC получают как растворными методами, так и из газовой фазы. Наличие объемных алкильных заместителей (более 4 атомов углерода в цепочке заместителя) во фталоцианиновом кольце повышает их растворимость, и пленки таких фталоцианинов могут быть получены растворными методами, например, методами погружения, центрифугирования, технологией Лэнгмюра-Блоджетт и др. [91–94]. Однако из-за низкой растворимости незамещенных и галогенсодержащих фталоцианинов для получения их пленок эти методы практически не используются. Для получения пленок MPCF_x ($x = 0, 4, 16$) обычно используют метод физического осаждения из газовой фазы (PVD) [95–97]. Метод PVD основан на процессе сублимации – переходе вещества из твердого состояния в газообразное при нагревании в вакууме – с последующей конденсацией на поверхности подложки (рис. 14).

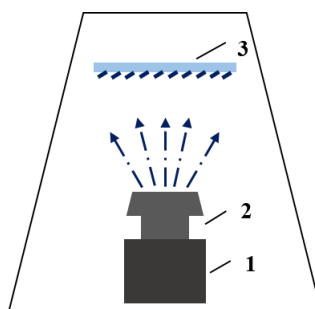


Рисунок 14. Схема установки для осаждения пленок фталоцианинов металлов (1 - нагревательный элемент, 2 - источник испарения, 3 – подложка).

Температура сублимации фталоцианинов варьируется в интервале 350-500°C в зависимости от типа и количества заместителей в макрокольце и остаточного давления в камере. В качестве источника испарения может использоваться камера Кнудсена или открытый тигель. Процесс осаждения пленок проводится в вакууме при давлении от 10^{-5} до

10^{-7} Торр, в качестве подложки могут выступать полированные пластины из стекла, кремния, кварца, золота и др. Известно, что на структуру пленок могут оказывать влияние такие параметры осаждения, как материал подложки, температура испарителя, температура подложки и скорость роста пленки [95,98–100].

1.5.3. Методы исследования структуры пленок фталоцианинов металлов

Для изучения структурных особенностей и морфологии пленок используется ряд физико-химических методов: колебательная и электронная спектроскопия, микроскопия, дифракционные методы. Анализ литературы показывает, что достоверную картину о структурных особенностях пленок фталоцианинов металлов можно получить лишь на основе совокупности данных разных методов.

Основным методом исследования структурных особенностей пленок является рентгенофазовый анализ. Данный метод позволяет получить информацию о фазовом составе и степени кристалличности пленки, а также о направлении преимущественной ориентации и степени ориентированности тонких пленок, ориентации молекул фталоцианинов металлов относительно плоскости подложки. Все эти данные необходимы для исследования структурных особенностей пленок, фазовых переходов, выявления закономерностей и зависимостей типа структура-свойства. Преимуществом метода является то, что анализ можно проводить для пленок различной толщины от десятков нанометров до десятков микрометров и практически на любых подложках. Для съемки пленок фталоцианинов металлов чаще всего используется геометрия Брэгга-Брентано. Особенностью такой геометрии является то, что угол падения первичного пучка рентгеновского излучения на поверхность образца равен углу его отражения, при этом одновременно исследуется значительная площадь образца (единицы см^2).

Для исследования пленок фталоцианинов металлов также часто используется электронная спектроскопия поглощения (ЭСП). Известно, что существенные изменения ЭСП фталоцианинов наблюдаются при переходе от растворов к пленкам [101]. Из-за высоких коэффициентов экстинкции пленки даже небольшой толщины ($\sim 30 \text{ \AA}$) видны невооруженным глазом. Наиболее чувствительной к структурным изменениям является длинноволновая Q-полоса [102]. Относительно узкая Q-полоса трансформируется в широкий пик с выраженным расщеплением при переходе от спектров растворов к пленкам. В соответствии с теорией Давыдова степень расщепления характеризует энергию взаимодействия

между молекулами, которые находятся в позициях с различной симметрией. При переходе в кристаллическое состояние симметрия МРс понижается до C_i [74].

Помимо теории Давыдова, существует теория Каша и Куна для объяснения спектрального смещения полос, связанного со структурным упорядочением молекул фталоцианинов в пленках. Возможное смещение положения максимума/уширение Q-полосы в пленках красителей (фталоцианинов, порфиринов и др.) связано с межмолекулярным взаимодействием молекул красителей в ассоциатах (димерах красителя). В этом подходе в качестве такого димера выступает экситон – квазичастица, которая мигрирует по кристаллу и представляет собой электронное возбуждение молекулы [103]. В димере красителя возбужденное состояние может приводить к расщеплению на две компоненты, а также к смещению положения спектральной линии в зависимости от того, со-фазны или контра-фазны возбужденные диполи молекул фталоцианина. При со-фазном расположении (рис. 15а) молекулы МРс строго параллельны друг другу, и в этом случае становятся разрешенными высокоэнергетические переходы - наблюдается сдвиг Q-полосы в коротковолновую область спектра. Если центры молекул фталоцианинов смещены относительно друг друга, то в таком случае имеет место контра-фазное расположение (рис. 15б), и разрешенными становятся низкоэнергетические переходы, и, соответственно, наблюдается батохромный сдвиг Q-полосы (в длинноволновую область). Расщепление полосы на две компоненты говорит о том, что в данном случае разрешены как высоко-, так и низкоэнергетические переходы, то есть молекулы находятся в трансляционно-неэквивалентных положениях (рис. 15с).

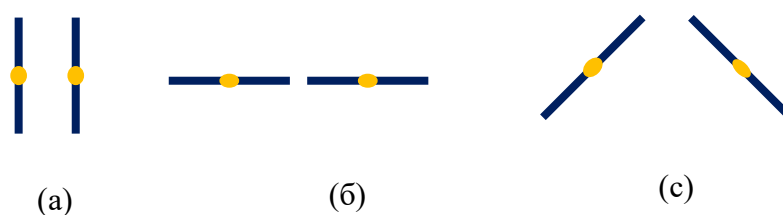


Рисунок 15. Со-фазное (а), контра-фазное (б), трансляционно-неэквивалентное (с) расположение молекул в димере красителя.

Колебательная спектроскопия (инфракрасная и комбинационного рассеяния света) также является информативным методом для исследования свойств пленок фталоцианинов металлов. Анализ соотношения интенсивностей плоскостных и внеплоскостных ко-

лебаний в ИК-спектрах позволяет качественно делать вывод об ориентации молекул фталоцианинов в пленках [104,105], в то время как метод поляризационной КР-спектроскопии позволяет оценивать углы наклона молекул относительно поверхности подложки [106–108]. Кроме того, метод КР-спектроскопии позволяет проводить исследования пленок на подложках практически из любых материалов и на очень маленьких образцах размером до нескольких микрон. Колебательная спектроскопия также широко используется для исследования природы взаимодействия между молекулами аналитов и активными слоями химических сенсоров [109–111].

Морфологию тонких пленок исследуют методами микроскопии (атомно-силовой, сканирующей электронной и др.). Микроскопия может дать информацию об однородности пленки, толщине, среднеквадратичной шероховатости, размерах кристаллитов и др. [112–114].

1.5.4. Структурные особенности пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов

Различные параметры, такие как условия осаждения, температурные режимы, структурные дефекты, морфология, толщина в тонких плёнках могут оказывать существенное воздействие на функциональные свойства слоев фталоцианинов металлов. В данном разделе будет проведен анализ не только имеющихся в литературе работ, посвященных исследованию структурных особенностей пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов, но и представлена краткая информация по исследованию структуры пленок их незамещенных аналогов, так как она необходима для анализа влияния фтор-заместителей на структуру получаемых пленок.

Структурные особенности пленок незамещенных фталоцианинов металлов, имеющих плоское строение

Анализ литературы показывает, что фазовый состав и ориентация молекул относительно поверхности подложки в пленках многих фталоцианинов зависят от температуры подложки во время напыления и от их последующего отжига. Известно, что незамещенные фталоцианины двухвалентных металлов могут существовать в различных кристаллических модификациях, наиболее распространенными среди которых являются α - и β -модификации [52,56,59]. При напылении в вакууме на подложку, находящуюся при комнатной температуре, незамещенные МРС образуют α -фазу. При нагревании полученных пленок выше 200°C происходит переход из α -модификации в β -модификацию. Этот переход

достаточно подробно описан в литературе [116–118]. Как было показано, переход совершается в две стадии [119], которые можно описать следующей схемой:



Термин «крупнокристаллический» в указанной работе означает, что размеры кристаллов достигают толщины пленки (порядка микрометра). Многие исследователи изучали влияние материала, температуры подложки и последующего отжига пленок на их фазовый состав. Ашида и коллеги [120] получали пленки α -фазы при напылении фталоцианинов двухвалентных металлов на слюду при температуре 150–170°C. Люсия и Вердераме [100] использовали те же условия для осаждения пленок α -фазы CuPc, NiPc, CoPc и ZnPc на оксид кремния. Однако, такой температурный диапазон (150–170°C) не является обязательным условием для формирования пленок с подобной модификацией. Фталоцианины металлов могут образовывать α -модификацию на подложках, находящихся при комнатной температуре. К образованию пленок β -модификации приводило осаждение CuPc, NiPc, CoPc и ZnPc на подложки из оксида кремния при температуре свыше 300°C [100]. Однако было показано, что пленки, осажденные даже при такой высокой температуре подложки, содержали примесь α -фазы, а для получения однофазных пленок β -MPc они подвергались дополнительному отжигу.

В различных литературных источниках температура фазового перехода отличается. В работе Живкова и его коллег-авторов обзора [100] исследовалась структура и морфология пленок α -CuPc на стекле с помощью СЭМ и АСМ. Было показано, что увеличение толщины пленки и более высокие скорости осаждения приводят к увеличению размера кристаллитов на поверхности и уменьшению однородности пленки, при этом фазовый переход в этих условиях и при нагревании подложек вплоть до 230°C они не наблюдали. В работах [121,122] дифракционными методами и при помощи ИК-спектроскопии было показано, что изменение в спектрах и дифрактограммах пленок CuPc начинает фиксироваться при отжиге в течение 3 часов при температуре 240°C, а для пленок CoPc – при 300°C. Однако, по данным поляризационной КР-спектроскопии [123] изменение в спектрах, свидетельствующее о фазовом переходе в пленках CoPc, становится заметным уже при 200°C. Бао [124] и др. осаждали CuPc, SnPc, ZnPc, FePc на подложки из Si/SiO₂ при температурах 30, 125 и 200°C: все пленки, за исключением неплоского SnPc, осаждались в виде α -модификации. Фотографии пленок, полученные с помощью ПЭМ, указывали на

увеличение размера кристаллитов с ростом температуры. Таким образом, температура фазового перехода в различных источниках варьируется от 200 до 300°C.

В случае тонких пленок (до 10 нм) подложка оказывает существенное влияние на ориентацию молекул в пленках. При осаждении сверхтонких (до 10 нм) пленок фталоцианинов с определенной ориентацией большую роль играет как структура поверхности, так и адгезионные свойства, для изменения которых подложку перед осаждением слоя фталоцианина подвергают предварительному отжигу или наносят различные подслои (силоксанов, полиэфиров, графена и др.) [108,125]. В случае пленок толщиной более 10 нм влияние подложки не столь существенно. Для управления ориентацией молекул в пленке авторы некоторых работ также используют ориентированные «затравочные» пленки. Например, в работе [108] было показано, что пленки α -CuPc, нанесенные на медную подложку и на «затравочную» пленку H_2Pc на той же подложке, характеризовались разными ИК-спектрами. Спектр CuPc на затравочной пленке содержал интенсивные полосы при 722 и 770 cm^{-1} , соответствующие внеплоскостным колебаниям $\gamma(C-H)$, что указывало на эпитаксиальный рост пленки, в которой оси стопок молекул CuPc перпендикулярны поверхности подложки. В ИК-спектре пленки на медной подложке интенсивность этих полос была существенно ниже, но наблюдались интенсивные полосы плоскостных колебаний $\gamma(C-H)$, особенно при 751 cm^{-1} . Это указывало на то, что в этом случае ось стопки молекул CuPc располагалась параллельно поверхности медной подложки.

Необходимо отметить, что фазовый состав пленок фталоцианинов металлов оказывает влияние на их электрофизические и сенсорные свойства. Например, было показано, что отожженные пленки фталоцианинов меди показывали большую чувствительность к NO_2 (более высокий сенсорный отклик по отношению NO_2) по сравнению с исходной пленкой [126], а отжиг пленок CuPc, ZnPc при 300°C приводил к фазовому переходу и повышению их проводимости [127]. Кроме того было показано, что фазовый состав и структурные особенности пленок существенно влияют на величину подвижности носителей заряда [128,129].

Структурные особенности пленок незамещенных фталоцианинов металлов, имеющих неплоское строение

Для пленок фталоцианинов металлов, которые имеют неплоское строение, также характерны различные модификации и фазовые переходы. Так, при осаждении на стеклянную подложку при 250°C образуются пленки моноклинного PbPc, а при температуре

подложки 100-150°C наблюдается рост пленок триклинного PbPc [130,131]. В тоже время необходимо отметить, что результаты работ различных авторов не всегда согласуются друг с другом. Так, в работе [98] показано, что при осаждении фталоцианина свинца на стеклянную подложку, находящуюся при комнатной температуре, образуются аморфные пленки, а при 250°C образуются пленки триклинной модификации. Нагревание аморфной пленки на воздухе при 250°C в течение двух часов приводило к образованию триклинной фазы, что сопровождалось изменением цвета пленки с зеленого на синий. В этой же работе описывалось, что при отжиге в вакууме при 50°C образуется пленка, в которой преобладает моноклинная форма, тогда как триклинная структура была получена при отжиге свыше 250°C.

Для комплексов VOPc и TiOPc также известно несколько полиморфов [61,62,100]. Например, ЭСП пленки VOPc, нанесенной на кварцевую подложку при 25°C, характеризуется максимумом Q-полосы при 725 нм и плечом при 670 нм. Эта модификация, называемая в литературе форма-I, переходит в другой полиморф, форму-II, при нагревании до 100°C, положение максимума пика в спектре при этом смещается в красную область на 90 нм (максимум Q-полосы - 815 нм) [61,132]. Также исследовались пленки фталоцианинов, нанесенных при различных температурах подложки в диапазоне от -110 до 150°C для VOPc и от -110 до 200°C для TiOPc [100]. Исследователи пришли к выводу, что пленки, осажденные при -110 и 25°C, были аморфными, а пленки, осажденные при более высоких температурах, содержали либо смесь полиморфов, либо одну фазу, преимущественно полиморф II, вместе с некоторым количеством аморфного материала.

Структурные особенности пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов

Анализ литературы показал, что структурные особенности пленок фторзамещенных фталоцианинов $M\text{PcF}_x$ ($x = 4, 16$), а также возможность фазовых переходов в них исследованы существенно меньше степени по сравнению с работами по исследованию пленок незамещенных фталоцианинов металлов. Группа ученых [100,133] исследовала рост тонких пленок ZnPcF_{16} на подложках из стекла, KCl, KBr, NaCl и SiO_2 . В последних двух случаях (NaCl и SiO_2) молекулы фталоцианина образуют стопки, которые упаковываются перпендикулярно поверхности подложки. В тоже время в пленке, нанесенной на стеклянную подложку, стопки из молекул ZnPcF_{16} расположены параллельно подложке. Для ЭСП монослоя ZnPcF_{16} , нанесенного при 180°C на стеклянную подложку, характерна полоса поглощения (Q-полоса) в видимой области с максимумом при 640 нм, но по мере

увеличения толщины пленки в спектре становится доминирующей полоса при 820 нм, что является свидетельством изменения ориентации молекул относительно поверхности подложки. Также сообщается, что молекулы CuPcF_{16} упаковываются перпендикулярно поверхности подложки из оксида кремния, в то время как пленки FePcF_{16} в тех же условиях являются неупорядоченными [100].

Наиболее исследованными являются пленки перфторированного фталоцианина ванадила. Впервые рост пленок VOPcF_{16} изучался на поверхностях NaCl , KCl и KBr и на кварце [134] при помощи электронной микроскопии. Исследователи пришли к выводу, что на подложках из KBr и KCl образуются высокоупорядоченные структуры, тогда как пленка на NaCl содержала примесь аморфной фазы. Во всех этих случаях молекулы расположены параллельно поверхности подложки. На кварце также получают упорядоченные пленки, но молекулы располагаются перпендикулярно поверхности подложки. Исследовался также и фазовый переход в пленках VOPcF_{16} [81,135]. Сообщается, что как повышение температуры подложки в процессе осаждения до 200°C , так и отжиг пленки до 200°C , приводят к фазовому переходу из ориентированной α -фазы к менее ориентированной β -фазе. Что касается тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов, в литературе имеется работа [136], где исследовались пленки ZnPcF_4 , по данным которой можно сказать, что тетрафторзамещенный фталоцианин цинка, как и незамещенный, также образует упорядоченные пленки. В большинстве вышеупомянутых работ исследуются пленки толщиной до 20 нм.

Следует также отметить, что все пленки вышеупомянутых фталоцианинов, как незамещенных, так и фторзамещенных, устойчивы к действию умеренных температур, и для большинства из них не происходит никаких химических изменений при нагревании на воздухе до 300°C . Отжиг в интервале температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов приводит к стабилизации свойств пленки. Это связано с тем, что, в первую очередь, происходит кристаллизация оставшихся аморфных областей. Кроме того, увеличивается размер имеющихся кристаллитов, их расположение становится более упорядоченным. Уменьшается число дефектов, происходит освобождение пленки от газов (прежде всего от кислорода и водяного пара), попавших в нее в процессе осаждения или из атмосферы [137,138].

Заключение. Пленки как незамещенных, так и фторзамещенных фталоцианинов металлов склоны к полиморфизму. На фазовый состав пленок влияет множество различных параметров, среди них материал подложки, температура подложки, толщина пленки и др. Влияние условий осаждения и отжига на фазовый состав пленок незамещенных фталоцианинов металлов достаточно подробно изучены в литературе, однако в публикациях различных научных групп существенно разнятся условия и температуры фазовых переходов. Информация о структурных особенностях пленок фталоцианинов, содержащих фтор-заместители во фталоцианиновом кольце $MPcF_x$ ($x = 4, 16$), довольно ограничена.

1.6. Электрофизические свойства пленок фталоцианинов металлов

Фталоцианины относятся к классу органических молекулярных полупроводников, а их электрофизические свойства и фотопроводимость интенсивно изучаются на протяжении долгого времени. Как правило, для фталоцианинов характерна сравнительно низкая подвижность носителей заряда, поэтому зонная теория полупроводников не всегда в полной мере подходит для интерпретации их электрофизических свойств. Ширина запрещенной зоны для MPc близка к 2 эВ. По мнению некоторых авторов для описания электрофизических свойств в ряде случаев более уместны модели переноса носителей заряда, основанные на перескоке или туннелировании носителей заряда [125,139–141]. Органические полупроводники обладают некоторыми важными для исследователей преимуществами по сравнению с неорганическими полупроводниками, например, возможностью осаждения покрытий из газовой фазы или растворными методами, хорошую совместимость с различными типами подложек, в том числе гибкими, а также возможностью широкой химической модификации вещества с целью оптимизации его свойств.

Для практического применения органических полупроводников необходимо, чтобы они обладали следующими характеристиками:

- «эффективной» кристаллической упаковкой, то есть перекрыванием π -орбиталей и малым межмолекулярным расстоянием, необходимым для миграции носителей заряда между соседними молекулами;

- хорошей способностью к самоорганизации на поверхности подложки для формирования необходимой ориентации молекул, то есть направление π -системы ансамбля молекул органического полупроводника должно соответствовать направлению переноса заряда;

- высокой чистотой органического полупроводника (во избежание примеси в качестве ловушек носителей заряда);
- химической и термической стабильностью.

На примере соединений фталоцианинового ряда показана возможность создания супрамолекулярных ансамблей, обладающих значительной проводимостью и электролюминисценцией [142,143]. В кристаллическом состоянии плоские молекулы фталоцианинов упакованы в стопки, что приводит к перекрыванию систем сопряженных π -орбиталей соседних молекул [144]. Наличие металла-комплексообразователя способствует межмолекулярному переносу заряда, а также инжекции электрона из подложки в органический материал [102]. В литературе имеется ряд работ по исследованию электронных свойств границ раздела фаз между металлической подложкой и сверхтонкими (до 5 нм) пленками фталоцианинов металлов. Здесь важную роль играет тип металла-комплексообразователя, а подобные исследования необходимы для дальнейшего понимания электрофизических свойств пленок фталоцианинов металлов [145,146]. При исследовании возможности использования фталоцианинов металлов в качестве полупроводниковых материалов, например, в транзисторах, важным аспектом является оптимизация способа и условий нанесения материала на подложку с целью получения упорядоченных структур с высоким значением проводимости и подвижности носителей заряда.

Важной характеристикой органических молекулярных полупроводников является подвижность носителей заряда μ (уравнение 1), т.е. отношение между дрейфовой скоростью носителей заряда ($v_{др}$) и напряженностью приложенного внешнего поля (E). В свою очередь проводимость материала связана с величиной μ . Под дрейфовой скоростью понимают скорость направленного движения носителей заряда, вызванного электрическим полем. В качестве носителей заряда выступают дырки или электроны в зависимости от типа полупроводника.

$$\mu \left[\frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}} \right] = \frac{v_{др}}{E} \quad (\text{уравнение 1})$$

Значения μ для различных фталоцианинов металлов варьируются в довольно широком диапазоне от 10^{-5} до $10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. В литературе существуют десятки работ, посвященные измерению подвижности носителей заряда для незамещенных фталоцианинов металлов. В работе [124] измерялась подвижность носителей заряда для пленок CuPc, ZnPc и ряда других фталоцианинов металлов при различных температурах осаждения.

Так, например, при температуре осаждения пленок 25°C величина μ для ZnPc составляет $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а при температуре осаждения 200°C – $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в связи с тем, что в этих условиях пленка характеризуется большим размером кристаллитов и более ориентирована. Отжиг пленок также существенно влияет на величину обсуждаемой в этом разделе характеристики. Так, нагрев пленки CuPc до 80°C приводит к увеличению μ с 0.03 до $1.3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [147]. В работе [148] исследовалась μ для пленок фталоцианина цинка, осажденных в различных условиях. В первом случае пленка ZnPc осаждалась непосредственно на слой диэлектрика (SiO_2), и величина подвижности носителей заряда составила $0.022 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Во втором случае на слой изолятора наносился подслой гексафенила, пленка в этом случае получалась более ориентированной, а величина μ возросла до $0.32 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Таким образом, было показано, что величина подвижности носителей заряда сильно зависит от упорядочения, размера кристаллитов и однородности тонких пленок.

Для фталоцианинов, которые имеют неплоское строение, также имеется ряд работ по измерению величины подвижности носителей заряда [149–151]. Было показано, что для фталоцианинов VOPc и PbPc значение μ выше, по сравнению с фталоцианинами металлов, которые имеют плоское строение. Как и в случае фталоцианина цинка, величина μ зависела от температуры осаждения и подслоя, осажденного на диэлектрик. Например, для VOPc величина подвижности носителей заряда изменялась в диапазоне от 0.6 до $1.5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в зависимости от условий осаждения [150]. Было показано, что значение μ для пленок фталоцианина ванадила в десятки раз выше значения той же характеристики для пленок фталоцианина меди [150,152]. Авторами работ был сделан вывод, что столь большая разница значений подвижности носителей заряда для фталоцианинов разного строения, прежде всего, связана с их различной кристаллической упаковкой. Теоретические расчеты и экспериментальные исследования показали, что высокие значения μ могут быть связаны с более сильным межмолекулярным π - π -взаимодействием [153–155], которое вызвано перекрыванием π -орбиталей и контактами между соседними молекулами.

Для CuPc, как и для фталоцианинов других двухвалентных металлов, которые имеют плоское строение, характерна упаковка молекул «елочкой», существует два вида контактов между молекулами: «face-to-face», «face-to-edge» (рис. 16) [156]. В случае последнего типа контактов возможность перекрывания π -орбиталей минимальна, и соответственно величина подвижности носителей заряда будет меньше. Для VOPc характерен

другой тип упаковки, в котором во всех случаях осуществляется тип контакта «face-to-face» (рис. 16). В такой структуре наблюдается значительное перекрытие π -орбиталей и более короткие расстояния между молекулами по сравнению с CuPc. Поэтому величина μ для VOPc существенно выше по сравнению с величиной μ для фталоцианина меди.

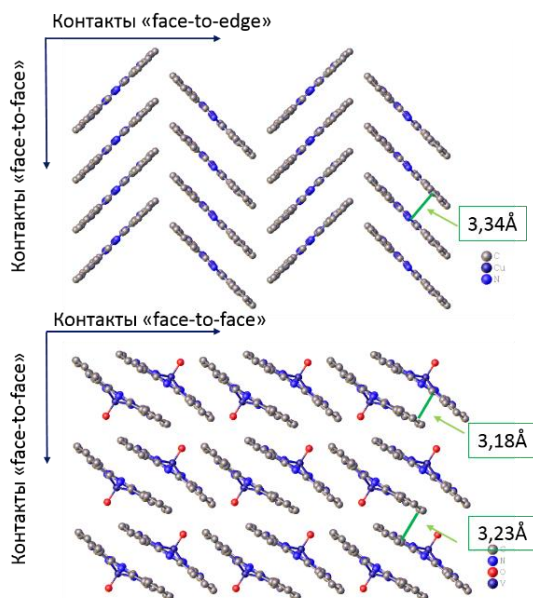


Рисунок 16. Схемы упаковки молекул CuPc (сверху) и VOPc (снизу).

Следует отметить, что внутри молекулы фталоцианина заряд распределен между всеми атомами π -системы. Электрохимические и спектральные исследования показывают, что π -система является электронным буфером, который может как принимать, так и отдавать электроны с образованием заряженных частиц. Многочисленные исследования электропроводности незамещенных фталоцианинов различными методами указывают на то, что большинство из них являются дырочными полупроводниками (р-тип проводимости) [144,154,157–161]. Однако, как было упомянуто ранее, одной из наиболее важных особенностей фталоцианинов металлов является то, что их физическими и химическими свойствами можно управлять с помощью модификации молекулярной структуры, а именно путем введения заместителей различной природы. Известно, что введение донорных и акцепторных групп во фталоцианиновое кольцо приводит к проявлению фталоцианинами разного типа проводимости р- и n-типа, соответственно. Так, было показано, что гексадекафторзамещенные фталоцианины металлов являются полупроводниками n-типа [155].

Как и в случае незамещенных MPc, существует ряд работ по исследованию электрофизических свойств фторзамещенных фталоцианинов металлов. Например, в работе

[162] изучалась зависимость величины подвижности носителей заряда от количества фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце (таблица 4). Было показано, что CuPcF₄ является полупроводником р-типа, при этом дальнейшее увеличение количества фтор-заместителей приводит к появлению n-типа проводимости и увеличению значения μ .

Таблица 4

Подвижность носителей заряда для фторзамещенных фталоцианинов меди [162]

Тип фталоцианина	Подвижность носителей заряда μ , см ² /(В·с)
CuPcF ₄	2.6×10^{-4}
CuPcF ₈	0.00175
CuPcF ₁₂	0.0031
CuPcF ₁₆	0.27

Как и в случае ZnPc, в работах [163,164] на примере CuPc и CuPcF₁₆ было показано, что подслоем гексафенила или кватерфенила на слое диэлектрика приводит к образованию более упорядоченных пленок и, соответственно, к более высоким значениям μ . К такому же результату привело использование в качестве подслоя на диэлектрике смеси полимеров (полиимид и полиаминовая кислота) [165]. Повышение температуры подложки от 30°C до 120°C во время осаждения пленок перфторированного фталоцианина меди также приводит к увеличению значения подвижности носителей заряда [166,167]. Существует ряд работ, где используются CuPc в качестве полупроводника р-типа и CuPcF₁₆ в качестве полупроводника n-типа одновременно [168,169]. На их основе изготавливаются амбиполярные органические полевые транзисторы (OFET) с гетеропереходом.

В литературе представлены лишь единичные работы, где исследовались зависимости величины μ от центрального металла-комплексообразователя (табл. 5). В таблице 5 приведено сравнение величины подвижностей носителей заряда как для пленок фторзамещенных фталоцианинов меди, цинка и кобальта, так и для их монокристаллов [65,162,170].

Таблица 5

Подвижность носителей заряда для некоторых MPcF₁₆

Фталоцианина металл	Подвижность носителей заряда μ , см ² /(В·с)	
Пленки, осажденные при T _{подложки} = 215°C [170]	CuPcF ₁₆	0.02
	ZnPcF ₁₆	$1.2 \cdot 10^{-3}$
	CoPcF ₁₆	$4.3 \cdot 10^{-5}$
Монокристаллы, выращенные при сублимации в токе аргона [65]	CuPcF ₁₆	0.6
	ZnPcF ₁₆	1.1
	CoPcF ₁₆	0.8

Проводимость тесно связана с величиной подвижности носителей заряда и в органических полупроводниках на основе фталоцианинов металлов может изменяться в широком интервале значений: от $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$ до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$. Проводимость при постоянном токе является часто измеряемым параметром при исследовании свойств тонких пленок фталоцианинов. Ее начальное значение зависит от многих факторов, таких как полиморфная модификация, степень кристалличности, предпочтительная ориентация кристаллитов и их размер, условия получения пленок, величина приложенного напряжения, температура, состав окружающей атмосферы. Известно, что на электрофизические свойства пленок фталоцианинов большое влияние оказывает окружающая атмосфера. Чувствительность проводимости пленок фталоцианинов металлов к составу окружающей атмосферы широко используется при разработке химических сенсоров. Например, в работах [72,161] было показано, что кислород из окружающей среды может по-разному влиять на электрофизические свойства пленок различных фталоцианинов. Так, напуск кислорода при высоком давлении существенно не изменяет проводимость фталоцианина без металла и сульфированного фталоцианина. CuPc при комнатной температуре не чувствителен к присутствию кислорода, но при нагревании в атмосфере O_2 его проводимость значительно возрастает. Было показано, что во всех случаях взаимодействие фталоцианина с O_2 является обратимым.

Заключение. Важной характеристикой молекулярных проводников является подвижность носителей заряда, для фталоцианинов её величина варьируется в широком интервале значений и существенно зависит от упаковки молекул фталоцианинов, степени кристалличности пленок, ее ориентированности и однородности. В зависимости от типа и количества фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце фталоцианины металлов могут проявлять свойства полупроводников как p-, так и n-типа. Это свойство важно учитывать при выборе фталоцианина металла при разработке активных слоев химических сенсоров. Кроме того, структурные особенности пленок могут оказывать существенное влияние на их функциональные свойства.

1.7. Сенсоры на основе пленок фталоцианинов металлов

Химические сенсоры - чувствительные элементы небольших размеров, генерирующие аналитический сигнал, зависящий от концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси. Неотъемлемой частью химического сенсора является преобразователь

энергии химических или физических процессов, лежащих в основе определения, в электрический, оптический или другой сигнал. Основными требованиями для газовых сенсоров являются чувствительность и селективность. Чувствительность связана с величиной ответа на изменения концентрации газа, а селективность показывает способность иметь отклик на определенный газ в присутствии других газов. По принципу работы и в зависимости от вида аналитического сигнала различают электрохимические (потенциометрические, вольтамперометрические, кулонометрические, кондуктометрические), оптические (фотометрические, люминесцентные, оптотермические), электрические, полупроводниковые сенсоры, а также гравиметрические сенсоры и некоторые другие.

В настоящее время существует целый ряд сенсоров для определения токсичных газов в окружающей атмосфере. Одним из таких токсичных газов является аммиак, бесцветный газ с резким неприятным запахом. По действию на организм он относится к группе веществ нейротропного действия, при вдыхании вызывает отек легких и тяжелое поражение нервной системы. Человек начинает ощущать запах аммиака при концентрации 37 мг/м³, а ПДК в воздухе рабочей зоны помещения составляет 20 мг/м³.

Для контроля концентрации аммиака используют несколько типов газоанализаторов [171]. Среди них электрохимические датчики аммиака приобрели наибольшую популярность благодаря лучшему сочетанию цены и достоверности показаний. Недостатком таких датчиков аммиака является зависимость их показаний от температуры и влажности. Полупроводниковые сенсоры на аммиак обладают наименьшей стоимостью, однако к минусам датчиков аммиака данного типа можно отнести нестабильность показаний и неселективность по отношению к NH₃. Поэтому постоянно ведется поиск новых материалов, которые могут выступать в качестве активных слоёв сенсорных устройств. До сих пор для этих целей не предложены соединения, которые бы обладали одновременно высокой чувствительностью, селективностью и обратимым сенсорным откликом.

Помимо определения аммиака в окружающей атмосфере, одним из важных направлений, где требуется анализ концентраций NH₃, является неинвазивная диагностика различных заболеваний по составу выдыхаемого воздуха. Актуальность данной проблемы определяется поиском безопасных методов обследования и щадящих методик забора материала для медицинских анализов. В связи с этим в последние годы в мире возрос интерес к изучению состава выдыхаемого воздуха как неинвазивного метода диагностики

бронхолегочных, сердечно-сосудистых, желудочно-кишечных и некоторых других заболеваний. Выводы об изменениях обмена веществ или о наличии того или иного заболевания можно делать по изменению соотношения веществ, выделяемых при дыхании. Так, например, концентрация аммиака более 1 ppm указывает на почечную недостаточность при нефритах, атеросклерозе почечных артерий, токсических поражениях почек [172]. Тест на содержание аммиака в выдыхаемом воздухе также может применяться для контроля проведения гемодиализа при острой или хронической почечной недостаточности [173]. Поэтому поиск новых материалов селективных по отношению к аммиаку и чувствительных к столь малым концентрациям является актуальной задачей в последние несколько лет.

1.7.1. Полупроводниковые газовые сенсоры

Полупроводниковые газовые детекторы характеризуются малыми размерами, высокой чувствительностью и надежностью, возможностью определения химических компонентов в относительно широком диапазоне концентраций, быстрое действие. Измеряемыми величинами являются сопротивление/проводимость, разность потенциалов, заряд, изменяющиеся при воздействии определяемого вещества. Изменение электрического сопротивления полупроводниковых материалов, вызванное адсорбцией газов, хорошо изучено для применения в устройствах газовых датчиков.

Чувствительными материалами являются полупроводниковые оксиды металлов или органические соединения, а именно, электроактивные полимеры или молекулярные кристаллы, например, фталоцианины металлов. Эти вещества проявляют высокую чувствительность к различным газам, например, SO_2 , NO_2 , NH_3 , H_2S , H_2 и др. Такие сенсорные устройства имеют широкий динамический диапазон, что дает возможность одновременного измерения и регистрации как низких, так и высоких концентраций газов одним сенсором. Для регистрации такого отклика используется адсорбционно-резистивный метод, основанный на измерении проводимости/сопротивления чувствительного слоя, нанесенного на подложку с электродами при изменении состава газовой смеси. В основе физического процесса изменения проводимости лежит процесс адсорбции-десорбции аналита на чувствительном материале. Все активные слои (адсорбенты) должны обладать большой удельной поверхностью, так как изменение электропроводности чувствительных элементов при адсорбции на них газов тем больше, чем больше их удельная поверхность. Кроме того, полупроводниковые сенсоры должны иметь достаточную химическую

устойчивость, не образовывать прочных соединений с адсорбируемыми молекулами и помимо этого обладать термической, механической устойчивостью [144,174]. Всем этим требованиям удовлетворяют пленки фталоцианинов металлов.

Таким образом, выходным аналитическим сигналом адсорбционно-резистивного сенсора служит либо величина сопротивления чувствительного слоя, либо аналоговый сигнал по напряжению. В соответствии с ранее опубликованными работами для ряда активных слоев удельное сопротивление прямо пропорционально концентрации аналита. Например, подобная закономерность наблюдается при исследовании сенсорных свойств фталоцианинов титанила и лютеция [142,175–177]. В зависимости от типа детектируемой примеси (доноры или акцепторы электронов) и типа проводимости полупроводника (р- или n-тип) сопротивление чувствительного слоя сенсора увеличивается или уменьшается при введении газа-аналита в окружающую атмосферу [178].

1.7.2. Сенсорные свойства пленок фталоцианинов металлов

Пленки фталоцианинов металлов с различными типами заместителей находят применение в качестве активных слоев сенсорных устройств как для определения токсичных газов в окружающей атмосфере, так и для анализа состава выдыхаемого человеком воздуха [179–184]. Как было описано ранее, принцип действия полупроводниковых химических сенсоров основан на изменении электрофизических свойств активного слоя полупроводникового материала при изменении состава анализируемой газовой среды. Свойством адсорбционно-резистивного полупроводникового сенсора, зависящим от концентрации газовой примеси, является электропроводность чувствительного слоя, в качестве которого используется пленка фталоцианина металла.

Типичный сенсорный отклик слоёв фталоцианинов металлов представлен на рисунке 17. При вводе газа-аналита существенно изменяется измеряемая характеристика сенсора, при прекращении подачи аналита в ячейку измеряемая характеристика возвращается к исходному значению (при условии, что сенсорный отклик является обратимым). Присутствие центрального металла-комплексообразователя и π -электронов в ароматическом кольце молекулы фталоцианина способствует взаимодействию с различными анализируемыми веществами, включая газы и жидкости [185], что приводит к изменениям физических свойств материала, таких как масса [186], проводимость [187,188] и оптические свойства [189,190]. Взаимодействия между пленками фталоцианинов и газами могут

быть классифицированы с точки зрения необратимой химической реакции, обратимой (обычно с переносом заряда) химической реакции или объемной сорбции.

При исследовании сенсорных свойств активных слоев полупроводниковых сенсоров, в частности фталоцианинов металлов, используются следующие понятия:

- величина сенсорного отклика, которая иногда отождествляется с чувствительностью активного слоя,

- время отклика, которое требуется системе, чтобы отреагировать на ввод определенной концентрации аналита и время релаксации, за которое измеряемая характеристика пленки возвращается к исходному значению. Время отклика зачастую не равно времени релаксации,

- селективность чувствительного слоя, обратимость отклика и др.

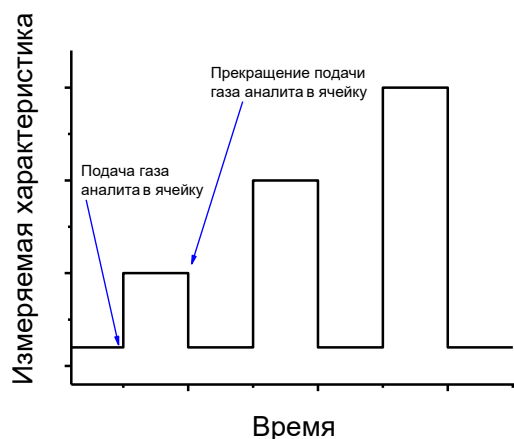


Рисунок 17. Схематическое изображение типичного сенсорного отклика пленки фталоцианина.

Известно, что сенсорные свойства слоев фталоцианинов металлов могут быть оптимизированы под задачи исследователей путем изменения их структуры.

Изменение молекулярной структуры, а, соответственно, и свойств может быть осуществлено тремя способами:

1. Изменением структуры макроцикла.
2. Изменением центрального иона металла-комплексобразователя.
3. Изменением периферийных заместителей макроцикла.

Введение электроноакцепторных или электронодонорных заместителей уменьшает или увеличивает соответственно электронную плотность сопряженного цикла. Анализ

литературы показывает, что введение различных заместителей является наиболее перспективным способом «настройки» сенсорного отклика пленок фталоцианинов металлов [25,191,192].

Первые исследования по влиянию примесей на электрофизические свойства фталоцианинов были проведены на примере таких газов, как галогены, NH_3 , H_2S , SO_2 , NO_2 , NO и др. [125,193–196]. Было обнаружено, что фталоцианины меняют свою проводимость в присутствии газов донорной или акцепторной природы. Наиболее подробно механизм взаимодействия фталоцианинов с аналитами описан в работе [197]. Фталоцианины практически не проявляют полупроводниковых свойств в вакууме. Проводимость фталоцианинов металлов объясняется координацией O_2 поверхностными металлическими центрами МРс с образованием супероксидных аддуктов $[\text{O}_2^- \text{МРс}^+]$, которые генерируют носители заряда (дырки) в объемной пленке, за счет чего проводимость пленок фталоцианинов в атмосфере воздуха резко возрастает. Газы-окислители (O_3 , NO_x , Cl_2 и другие) индуцируют аналогичный рост проводимости в пленках МРс посредством переноса заряда или окислительно-восстановительных реакций, которые приводят к увеличению концентрации дырок в пленке. Эффект увеличения проводимости пленок незамещенных фталоцианинов при взаимодействии с определяемыми веществами-окислителями может быть объяснен р-типом проводимости пленок МРс – при взаимодействии с акцепторами электронов растет число носителей заряда (дырок) в пленке, что тем самым приводит к увеличению величины сенсорного отклика. В настоящее время публикуется немало работ по изучению сенсорных свойств фталоцианинов по отношению к газам электроноакцепторной природы. В работах [193,194] исследовалось влияние Cl_2 на электрические свойства фталоцианинов магния и меди. Было замечено, что во всех случаях происходило уменьшение удельного сопротивления пленок на 2 порядка при концентрации газа 100 ppm. Увеличение проводимости объясняется увеличением концентрации основных носителей заряда (дырок) вследствие донорно-акцепторного взаимодействия молекулы хлора со фталоцианином. Авторы отмечают зависимость чувствительности от толщины и кристаллической модификации пленок фталоцианина, что, по-видимому, связано с процессами диффузии. Величина сенсорного отклика возрастает с увеличением температуры подложки при осаждении пленок, но уменьшается с ростом толщины пленок.

Большое количество статей по исследованию сенсорных свойств пленок незамещенных фталоцианинов посвящено определению диоксида азота [149,195,198]. Механизм сенсорного отклика фталоцианина меди на диоксид азота был изучен в работах [195,199]. На основании данных ИК- и КР-спектрального исследования пленок CuPc было сделано предположение, что в основе взаимодействия молекулы фталоцианина и газа-окислителя лежит процесс хемосорбции, связанный с частичным окислением фталоцианина и образованием комплекса с переносом заряда типа $[MPc]^+(NO_2)^-$. Эти данные согласуются с другими работами по изучению механизма сенсорного взаимодействия незамещенных фталоцианинов металлов и газов-окислителей [25]. В статье также отмечается, что центральный атом металла фталоцианинового комплекса не оказывает существенного вклада во взаимодействие с определяемым газом, так как изменения колебательных спектров показывают, что обсуждаемое взаимодействие идет преимущественно с периферийными кольцами макроцикла. В работе [199] было показано, что сенсорный отклик CuPc на диоксид азота зависит от температуры осаждения пленок и их толщины, а в работе [200] исследовалось влияние отжига пленок на их сенсорные свойства. Было показано, что отжиг пленок при 250°C , как и увеличение их толщины, приводит к уменьшению величины сенсорного отклика. Во всех случаях при введении газа-окислителя в ячейку происходит увеличение проводимости пленок.

Взаимодействие MPc с газами-восстановителями, включая основания Льюиса, такие как NH_3 , имеет противоположный эффект. Уменьшение проводимости происходит за счет снижения количества дырок-носителей заряда при их рекомбинации с электронами молекулы газа электронодонорной природы. Как поверхностная легирующая примесь, O_2 занимает только часть активных центров в пленке фталоцианина металла, поэтому сильные доноры электронов могут связываться с «бескислородными» поверхностными металлическими центрами или посредством конкуренции с O_2 за занятые места на поверхности. Для слабых доноров электронов возможна физическая сорбция путем Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Таким образом, показано, что чем сильнее основание Льюиса, тем для него будет выше сенсорный отклик пленок фталоцианинов металлов.

Имеется ряд работ по определению газов электронодонорной природы, таких как аммиак и амины [180,181]. Например, в статье [201] сообщается об изменениях проводимости незамещенного и фторзамещенного фталоцианина цинка в присутствии аммиака, метиламина и триметиламина при длительном воздействии (1 час) вышеперечисленных

газов. В работе [202] исследовались сенсорные свойства пленок незамещенных фталоцианинов металлов MPC ($M = Mg, Mn, Co, Ni$ и Zn). При помощи расчетов и экспериментальными методами исследовался отклик на различные аналиты, такие как изопрен, ацетон, метанол, метан и аммиак. На примере $CuPc$ было показано, что все аналиты, в том числе и аммиак, взаимодействуют с атомом меди, а чувствительность пленок $CuPc$ относительно аналитов уменьшается в следующем порядке: изопрен > ацетон > аммиак > метанол > метан. Такой же порядок наблюдался и для других исследуемых в данной статье фталоцианинов металлов. Также в этой работе исследовалась зависимость величины сенсорного отклика на изопрен от центрального металла-комплексообразователя во фталоцианиновом комплексе, и наибольшей чувствительностью по данным исследователей обладал $MnPc$. В работе [198] были изучены сенсорные свойства $CuPc$ по отношению к NO_2 и NH_3 , были исследованы механизмы взаимодействия газа-аналита с молекулой фталоцианина металла. Было показано, что молекула аммиака взаимодействует непосредственно с центральным металлом комплексообразователем, а молекула диоксида азота взаимодействует с пиррольной и бензольной частями макроцикла, что согласуется с предыдущими исследованиями по данной теме.

Наибольшее количество работ по сенсорам на основе фталоцианинов металлов посвящено незамещенным фталоцианинам. Примеров по использованию фторированных фталоцианинов металлов в качестве активных слоев химических сенсоров в литературе существенно меньше. Имеются данные по исследованию пленок фталоцианинов металлов, где фтор содержится в составе длинной алкильной цепи. Например, были исследованы сенсорные свойства фталоцианина без металла $H_2[Pc(OCH_2(CF_2)_6CF_3)_4]$, было показано, что данный фталоцианин является полупроводником n-типа. Был исследован сенсорный отклик его пленок на NO_2 и продемонстрирована возможность определения диоксида азота в диапазоне концентраций от 100 ppb до 1 ppm [203]. В другой работе [201] было показано, что замещение шестнадцати атомов водорода на фтор в молекуле фталоцианина цинка увеличивает проводимость и заметно повышает чувствительность к аммиаку, так как при этом увеличивается окислительный потенциал. Помимо этого, пленки $ZnPcF_{16}$ характеризуются меньшим временем отклика по сравнению с пленками $ZnPc$. Систематические исследования влияния природы металла-комплексообразователя на сенсорные свойства замещенных фталоцианинов в литературе также немногочисленны. Так, влияние металла-комплексообразователя на сенсорные свойства фталоцианинов на

аммиак исследовали для тонких пленок тетра-(трет-бутил)-5,10,15,20-тетраазапорфиринов ($\text{MTAP}(\text{t-Bu})_4$, $\text{M} = \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Co}$) [204], 1,8,15,22-тетра-изо-пентилоксифталоцианинов ($\text{MPc}(\text{iso-PeO})_4$, $\text{M} = \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [205] и для этиопорфиринов $\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}, \text{Pd}$ (MEP) [206]. Было показано, что чувствительность сенсора изменяется в следующем порядке: $\text{PdTAP}(\text{t-Bu})_4 > \text{NiTAP}(\text{t-Bu})_4 > \text{CoTAP}(\text{t-Bu})_4$ [204] и $\text{CuPc}(\text{iso-PeO})_4 > \text{PbPc}(\text{iso-PeO})_4 > \text{NiPc}(\text{iso-PeO})_4$ [205]. Подобный порядок авторы объясняют с точки зрения размера центрального иона: чем больше ионный радиус, тем больше d-электронов участвуют в связывании с аммиаком. Тем не менее, другой порядок наблюдался в случае этиопорфиринов металлов (MEP) $\text{CoEP} > \text{NiEP} > \text{CuEP} > \text{ZnEP}$ [206]. Результаты по исследованию влияния металла-комплексобразователя на сенсорные свойства незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов не найдено, кроме работы наших коллег. Так, в работе [82] *in situ* изучалась адсорбция аммиака на тонких пленках гексадекафторированных фталоцианинов 3d-металлов ($\text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$). Было показано, что сенсорный отклик увеличивается в ряду $\text{ZnPcF}_{16} > \text{CoPcF}_{16} > \text{CuPcF}_{16} > \text{NiPcF}_{16}$. Данные ИК-спектроскопии наряду с расчетами DFT свидетельствуют о координации NH_3 к металлическому центру молекулы MPcF_{16} . Данные по исследованию тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов представлены лишь в одной статье [27], в которой проводилось исследование влияния степени фторирования в тонких пленках $\text{ZnPc}, \text{ZnPcF}_4, \text{ZnPcF}_8$ и ZnPcF_{16} на электрические и оптические характеристики. Было отмечено, что изменение от p- к n-типу проводимости наблюдалось уже при переходе от ZnPc к ZnPcF_4 .

Таким образом, чувствительность фталоцианинов и их отклик на различные аналиты зависят как от типа металла-комплексобразователя, так и периферических заместителей. Кроме того, на сенсорные свойства фталоцианинов могут влиять морфология и толщина пленки. Например, в работе [199] было показано, что с увеличением толщины пленки CuPc увеличивается и время релаксации. Также на примере TiOPc отмечено, что при переходе от α - к β -модификации уменьшается время отклика, однако, увеличивается время регенерации пленки [175]. На примере гексадекафторзамещенного фталоцианина меди [207] также была продемонстрирована зависимость сенсорных свойств пленок фталоцианинов от их структурных особенностей. Было показано, что такие структурные свойства, как угол наклона молекул в стопке и относительно плоскости подложки, могут оказывать сильное влияние на электрофизические свойства.

Заключение. Анализ литературы показал, что пленки фталоцианинов металлов широко применяются в качестве активных слоёв сенсорных устройств. Пленки исследуемых комплексов имеют высокую чувствительность по отношению к различным анализам, для них характерны сравнительно небольшие времена отклика и времена релаксации, сенсорный отклик является обратимым уже при комнатной температуре. Наиболее подробно изучены сенсорные свойства незамещенных фталоцианинов металлов, а также фталоцианинов, которые растворимы в органических растворителях. Среди пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов, наиболее изученными являются пленки $ZnPcF_{16}$ и $CuPcF_{16}$. Для остальных фторзамещенных фталоцианинов исследуемых металлов подобной информации нет. Также для фторзамещенных фталоцианинов металлов отсутствуют работы, в которых изучаются зависимости сенсорных свойств от молекулярной структуры фталоцианинов (типа металла-комплексобразователя и количества заместителей) и структурных особенностей их пленок.

1.8. Постановка задачи исследования

Таким образом, проведенный анализ литературы позволяет сделать следующие заключения. В литературе имеется целый ряд работ, посвященных исследованию колебательных спектров, описанию кристаллической структуры различных модификаций незамещенных фталоцианинов металлов, а также структурных особенностей их пленок. В тоже время, для фталоцианинов с фтор-заместителями в базе данных Кембриджского центра структурных данных CSD-Enterprise (CCDC) представлена информация только для $MPcF_x$ ($x = 16$, $M = Cu, Co, Zn$), имеются лишь единичные работы по отнесению полос в спектрах $MPcF_{16}$ ($M = Zn, Co, Cu, Ni, VO$), при этом работы по анализу колебательных спектров $MPcF_4$ полностью отсутствуют. Для пленок фталоцианинов, содержащих фторзаместители во фталоцианиновом кольце $MPcF_x$ ($x = 4, 16$), информация об их структурных особенностях довольно ограничена. Кроме того, в литературе отсутствует систематическое исследование сенсорных свойств пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов, особенно это касается тетрафторзамещенных производных.

В связи с этим весьма актуальным является постановка и решение следующих задач:

1. Синтез и характеристика неизученных ранее незамещенных, тетрафторзамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$), исследование их кристаллических структур.

2. Исследование изменения экспериментальных и теоретических ИК- и КР-спектров фталоцианинов металлов при введении фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо и при варьировании центрального металла-комплексобразователя.
3. Измерение температурных зависимостей давления насыщенного пара фталоцианинов металлов $MPcF_4$ ($M = Cu, Zn, VO$), $CoPc$ и $CoPcF_{16}$ и определение термодинамических параметров процесса сублимации комплексов. Анализ зависимости между летучестью $MPcF_x$ ($x = 4, 16$) и их кристаллической структурой.
4. Получение пленок комплексов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$) методом физического осаждения из газовой фазы и исследование их структурных особенностей и морфологии при помощи рентгенофазового анализа и микроскопии.
5. Исследование адсорбционно-резистивных сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co, Cu, Zn, VO, Pb$) на аммиак. Анализ влияния природы металла-комплексобразователя, количества фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце, структурных особенностей пленок на величину их сенсорного отклика на аммиак.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные реагенты

- Фтало-1,2-динитрил – $C_8H_4N_2$, реактив марки осч.
- 4-Фторофтало-1,2-динитрил – $C_8H_3FN_2$, 99.9% Sigma Aldrich
- 3,4,5,6-Тетрафторофтало-1,2-динитрил – $C_8F_4N_2$, 95% Sigma Aldrich
- Фталевый ангидрид – $C_8H_4O_3$, реактив марки осч.
- 4-Фторфталевый ангидрид – $C_8H_3FO_3$, 98% abcr
- Тетрафторфталевый ангидрид – $C_8F_4O_3$, 97% Sigma Aldrich
- Мочевина – CH_4N_2O , реактив марки осч.
- Мочевина $-^{15}N$ – $CH_4^{15}N_2O$, 98% ^{15}N Sigma Aldrich
- Хлорид кобальта (II) – $CoCl_2$, 98% Sigma Aldrich
- Хлорид меди (II) – $CuCl_2$, 99,9% Sigma Aldrich
- Хлорид цинка (II) – $ZnCl_2$, 98% Sigma Aldrich
- Оксалат железа (II) – FeC_2O_4 , реактив марки осч.
- Хлорид палладия (II) – $PdCl_2$, 98% Sigma Aldrich
- Ацетат свинца (II) трехводный – $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$, 98% Sigma Aldrich
- Хлорид ванадия (III) – VCl_3 , 97% Sigma Aldrich
- Оксохлорид ванадия (V) – $VOCl_3$, 99% Sigma Aldrich
- Этанол – реактив марки чда
- Хлороформ – реактив марки чда
- Ацетон – реактив марки чда
- Серная кислота – реактив марки чда

2.2. Синтез исследуемых комплексов фталоцианинов металлов

Названия, брутто-формулы и обозначения, для всех фталоцианинов металлов, исследуемых в данной работе, представлены в Таблице 6.

Таблица 6

Названия и обозначения фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Pd(II), V(IV)O, Pb(II)$), используемых в данной работе.

Название	Брутто-формула	Обозначение
Незамещенный фталоцианин металла	$C_{32}H_{16}N_8M$	MPc
Тетрафторзамещенный фталоцианин металла 2(3), 9(10), 16(17), 23(24) – тетрафторфталоцианинат металла)	$C_{32}H_{12}F_4N_8M$	$MPcF_4$
Гексадекафторзамещенный фталоцианин металла (1,2,3,4,7,8,9,10,13,14,15,16,19,20,21,22-гексадекафторофталоцианинат металла)	$C_{32}F_{16}N_8M$	$MPcF_{16}$

Синтез фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Pb(II)$) и $FePcF_{16}$

Незамещенные MPc , тетрафторзамещенные $MPcF_4$, гексадекафторзамещенные $MPcF_{16}$ фталоцианины, где $M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Pb(II)$, а также $FePcF_{16}$, были синтезированы по методикам, разработанным и описанным ранее для незамещенных фталоцианинов металлов [20]. Смесь, состоящую из соли металла и соответствующего незамещенного или фторзамещенного фтало-1,2-динитрила в мольном соотношении 1:4 тщательно перетерли в ступке, насыпали в стеклянную ампулу, нагревали в трубчатой печи свыше $180^\circ C$ и выдерживали при температуре синтеза в течение нескольких часов. Исходная соль металла, время и температура синтеза подбирались экспериментальным путем индивидуально для каждого синтезируемого комплекса фталоцианина металла. Сводные данные по синтезу исследуемых комплексов фталоцианинов металлов, а именно соль металла, температура, время синтеза, представлены в таблице 7. Следует отметить, что для всех проведенных синтезов навеска соответствующего фтало-1,2-динитрила составляла 1 грамм, а навеска соли металла рассчитывалась исходя из мольного соотношения 4 моля фталонитрила к 1 молю соли металла и бралась с небольшим избытком.

**Объединенные данные по синтезу исследуемых комплексов фталоцианинов металлов
(M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Pb(II)).**

M	Исходная соль металла и ее навеска для синтеза M ₂ Pc, M ₂ PcF ₄ , M ₂ PcF ₁₆ , г	Время синтеза, час	Температура синтеза, °C
Незамещенные фталоцианины металлов			
Co	CoCl ₂ 0.28	4	180
Cu	CuCl ₂ 0.27	3	180
Zn	ZnCl ₂ 0.28	4	180
Pd	PdCl ₂ 0.36	5	200
Pb	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O 0.80	4	200
Тетрафторзамещенные фталоцианины металлов			
Co	CoCl ₂ 0.25	6	220
Cu	CuCl ₂ 0.24	3	200
Zn	ZnCl ₂ 0.25	6	220
Pd	PdCl ₂ 0.32	6	220
Pb	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O 0.65	4	210
Гексадекафторзамещенные фталоцианины металлов			
Co	CoCl ₂ 0.20	6	210
Cu	CuCl ₂ 0.19	6	210
Zn	ZnCl ₂ 0.20	6	220
Pd	PdCl ₂ 0.25	7	220
Pb	Pb(OAc) ₂ ·3H ₂ O 0.6	4	210
Fe	FeCl ₂ 0.2	4	190

Синтез фталоцианинов металлов FePcF_x (x = 0, 4) и VOPcF_x (x = 0, 4, 16)

Для синтеза фталоцианинов ванадила использовалась та же методика, однако реагенты предварительно не смешивались. Соответствующий незамещенный или фторзамещенный фтало-1,2динитрил расплавляли при температуре 180-190°C и уже к расплаву мелкими порциями добавляли VCl₃ в 1.5 кратном избытке. Реакционную смесь затем нагревали до 220°C для VOPc и до 240°C для VOPcF₄, VOPcF₁₆.

Для синтеза фталоцианинов железа использовалась другая методика [21]. Смесь, состоящую из фталевого ангидрида (1.6 г), мочевины (2.1 г) и оксалата железа (II) (0.27 г), тщательно перетерли в ступке и нагревали до 180°C в течение 3 часов. Синтез FePcF₄ проводился в тех же условиях, масса навесок пересчитывалась с учетом используемого фталевого ангидрида. Изотопозамещенные (¹⁵N) фталоцианины FePc-¹⁵N, FePcF₄-¹⁵N получали по такой же методике, а для введения изотопа азота использовали ¹⁵N-замещенную мочевины.

Выход реакции для всех синтезированных фторзамещенных фталоцианинов составлял от 30 до 50%.

Очистка полученных комплексов фталоцианинов металлов и выращивание монокристаллов

После окончания реакции, полученный продукт измельчали и помещали в ампулу для последующей очистки методом градиентной сублимации в вакууме (10^{-5} Торр). Высокий вакуум в системе обеспечивался посредством вакуумного универсального поста (ВУП-5М), его системы диффузионного и форвакуумного насосов (рис. 18).

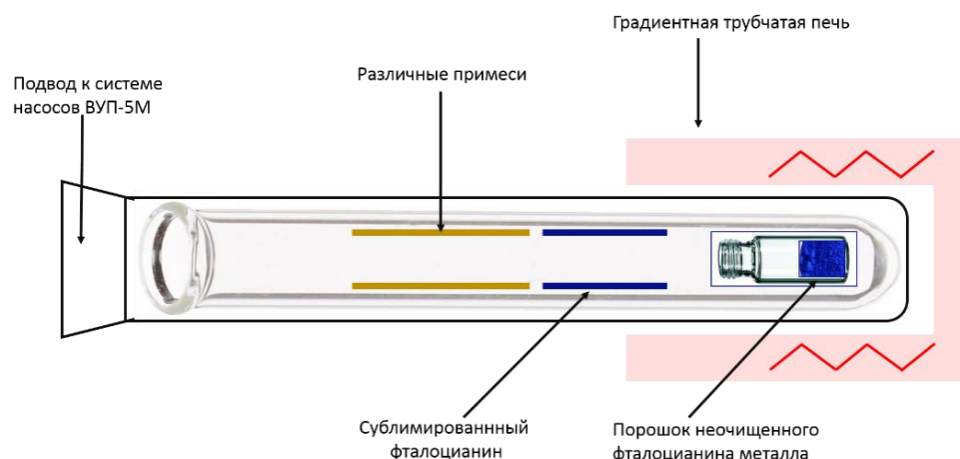


Рисунок 18. Схема установки для очистки фталоцианинов методом градиентной сублимации в вакууме.

Дальнейшие результаты исследования колебательных спектров, фазового состава фталоцианинов металлов и структурных особенностей их пленок зависят от чистоты полученного комплекса. Поэтому в некоторых случаях сублимация разделялась на 2 стадии: на первой стадии при температуре 200-300°C отгоняли легколетучие органические примеси, затем ампулу заменяли, и при температуре свыше 400°C проводили вторую стадию сублимации. Существенная разница температур между горячей и холодной зонами сублимационной трубки легко позволяла отделить зоны кристаллизации исследуемых фталоцианинов и более летучих примесей. Для исследуемых фталоцианинов металлов проводилась двукратная сублимация, в некоторых случаях, чтобы добиться требуемой чистоты вещества – трехкратная. После очистки фталоцианин металла представлял собой порошок насыщенного фиолетово-синего цвета, а его состав подтверждался аналитическими методами анализа.

В большинстве случаев монокристаллы фталоцианинов, пригодные для структурного анализа, вырастали уже в процессе сублимации. В том случае, когда не получалось вырастить подходящие для анализа монокристаллы в процессе очистки фталоцианина ме-

талла, для выращивания применялся другой метод. Сублимированный порошок фталоцианина металла помещался в ампулу, которую подсоединяли к системе насосов ВУП-5М. После достижения высокого вакуума (10^{-5} мм.рт.ст.) ампула отпаивалась с помощью горелки и помещалась в градиентную трубчатую печь, где нагревалась до 400-450°C. При нагревании порошок фталоцианина металла сублимировался и осаждался в холодной части ампулы в виде монокристаллов.

Состав и чистота полученных соединений подтверждались различными физико-химическими методами, а именно при помощи рентгеноструктурного анализа (глава 3. Раздел 3.1), колебательной спектроскопии (глава 3, раздел 3.2), элементного анализа (табл. 8).

Таблица 8

Результаты элементного анализа для исследуемых комплексов фталоцианинов металлов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Fe(II), Pb(II), VO$).

	Содержание, %							
	Вычислено				Найдено			
	C	H	N	F	C	H	N	F
CoPc	67.3	2.8	19.6	0	67.3	2.8	19.6	0
CuPc	66.7	2.8	19.5	0	66.5	2.8	19.5	0
ZnPc	66.5	2.8	19.4	0	66.0	2.9	19.3	0
PdPc	62.1	2.6	18.1	0	62.0	2.6	18.2	0
FePc	67.6	2.8	19.7	0	67.2	2.8	19.6	0
PbPc	53.4	2.2	15.6	0	53.6	2.3	15.5	0
VOpc	66.3	2.8	19.3	0	66.1	2.8	19.4	0
CoPcF ₄	59.7	1.9	17.4	11.8	60.1	2.0	17.5	12.0
CuPcF ₄	59.3	1.9	17.3	11.7	59.5	1.9	17.3	11.9
ZnPcF ₄	59.1	1.9	17.2	11.7	59.4	1.9	17.3	12.0
PdPcF ₄	55.6	1.8	16.2	11.0	56.0	1.9	16.4	11.2
FePcF ₄	60.0	1.9	17.5	11.9	60.1	2.0	17.7	12.0
PbPcF ₄	48.5	1.5	14.2	9.6	48.6	1.6	13.7	10.1
VOpcF ₄	59.0	1.9	17.2	11.7	59.2	2.0	17.3	11.9
CoPcF ₁₆	44.7	0	13.0	35.4	44.6	0	13.0	35.6
CuPcF ₁₆	44.5	0	13.0	35.2	44.6	0	13.0	35.6
ZnPcF ₁₆	44.4	0	12.9	35.1	44.5	0	12.8	35.4
PdPcF ₁₆	42.4	0	12.4	33.5	42.6	0	12.5	33.7
FePcF ₁₆	44.9	0	13.1	35.5	45.1	0	13.1	36.0
PbPcF ₁₆	38.1	0	11.1	30.2	37.1	0	11.8	30.7
VOpcF ₁₆	44.3	0	12.9	35.1	44.5	0	13.0	13.1

2.3. Методы исследования и характеристики комплексов фталоцианинов металлов и их пленок

Спектральные исследования, рентгенодифрактометрический анализ, элементный анализ фталоцианинов и/или их пленок проводились в лабораториях ИНХ СО РАН.

Элементный анализ комплексов проводился на приборе Thermo Finnigan Flash на содержание атомов С, Н, N. Аппаратная погрешность измерения составляет менее 1%, данные анализа – среднее арифметическое двух-трех независимых измерений.

ИК-спектры фталоцианинов были зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80, в диапазоне 40-500 см⁻¹ и на ИК фурье-спектрометр ФТ-801 (FT-801) "СИ-МЕКС" в диапазоне 500-4000 см⁻¹.

КР-спектры были получены на приборе LabRAM HR Evolution, Horiba, страна - производитель США, снабженном CCD детектором и микроскопом для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния с возбуждением лазерной линией 488 нм аргонового лазера.

Электронные спектры поглощения растворов и пленок фталоцианинов были зарегистрированы на UV-VIS-NIR сканирующем спектрофотометре UV-VIS-3101PC «Shimadzu» в области 400-1100 нм.

Анализ монокристаллов фталоцианинов металлов проводили при с использованием монокристалльного дифрактометра Bruker DUO с четырехкружным гониометром, рентгеновской трубкой с молибденовым анодом ($MoK\alpha$ $\lambda = 0.70931 \text{ \AA}$) и APEX-II CCD-детектором. Параметры элементарной ячейки измеряли при температуре 298 К, съемку кристаллов проводили при температуре 150 К (кроме $VOFcF_4$, так как при такой температуре его монокристалл сжимается, трескается и теряет кристалличность). Интегрирование и уточнение ПЭЯ проводили с использованием пакета Bruker APEX2 V2013.6-2 (SAINT V8.32B, SADABS-2012/1 и TWINABS-2012/1; Bruker AXS Inc. Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA), массивы данных обрабатывали в графической оболочке Olex2 1.2 [208] с использованием программы SHELXT-2014/5 [209] для первичного решения структуры и SHELXL-2017/1 [210] для последующего уточнения.

РФА пленок и порошков фталоцианинов был проведен с помощью порошкового дифрактометра ShimadzuXRD-7000 ($CuK\alpha$ -излучение, 40 kV, 30 mA, детектор сцинтилляционный, θ - θ гониометр) в области углов 2θ от 5° до 30° с шагом сканирования углов 0.03° при комнатной температуре (298 К). Сопоставление экспериментальной порошковой и рассчитанной по кристаллической структуре дифрактограмм проводили в программе Powder Cell 2.5 [211].

Микрофотографии пленок были получены с помощью атомно-силового микроскопов NanoscopeIIIa (VeecoInstruments, Plainview, U.S.A.), Университет г. Тюбинген, Германия.

2.4. Измерение температурной зависимости давления насыщенного пара комплексов фталоцианинов металлов

Газовый состав над твердыми фталоцианинами металлов был исследован при помощи высокотемпературной масс-спектрометрии в области температур до 700°C на масс-спектрометрах MI-1201 и MX-1310 в ИНХ СО РАН. Энергия ионизирующих электронов составляла 35 эВ, для экспериментов использовалась молибденовая камера Кнудсена, температура испарения повышалась ступенчато с шагом 20-30°C. Весь масс-спектр до 1000 массовых чисел был записан при каждой установившейся температуре, навески образца в среднем составляли 2 мг.

Зависимость давления насыщенного пара для $MPcF_4$ ($M = Co, Cu, VO$), $CoPc$ и $CoPcF_{16}$ от температуры измерялась эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы с использованием масс-спектрометра MI-1201. Эта методика более подробно описана в работах наших коллег [88,90]. В экспериментах использовались молибденовые камеры Кнудсена с диаметром внутренней полости 0.7 см, отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляло 1000. Температура эффузионной камеры повышалась с шагом 5- 10°C и измерялась при помощи термопары Pt/PtRh. Температуру поддерживали с точностью до 2°C, экспериментальная погрешность измерения давления составила 10%.

Давление насыщенного пара в камере Кнудсена при температуре T определяется уравнением Герца-Кнудсена (2):

$$P = \frac{w}{K \cdot A \cdot t} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.02255 \frac{w}{K \cdot A \cdot t} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Уравнение 2})$$

где w - потеря массы (г) через отверстие с площадью A (см²) за время t (с), K - фактор Клаузинга, M - молекулярная масса исследуемого соединения, а R – газовая постоянная.

2.5. Анализ поверхности Хиршвельда

Для визуализации межмолекулярных взаимодействий и возможных близких контактов между молекулами фталоцианинов был использован анализ поверхности Хиршвельда (ПХ) с использованием ее следующих характеристик: мера кривизны

(curvedness) в диапазоне -4 (плоская) $\div 0$ (сферическая)), которая является функцией среднеквадратичной кривизны поверхности, и индекс формы (shape index) в диапазоне -1 (вогнутая) $\div 1$ (выпуклая)), показывающее π - π -взаимодействия в виде комплементарных пар красных и синих треугольников, расположенных в форме песочных часов. Для расчета и анализа поверхностей Хиршфельда использовался программный пакет CrystalExplorer17 [212] с встроенной программой расчета электронной плотности Tonto [213].

Для исследования межмолекулярных контактов использовалась характеристика d_{norm} , нормализованное контактное расстояние, которая рассчитывается по формуле (уравнение 3), где d_e и d_i - расстояние от ПХ до ближайшего атома вне и внутри поверхности соответственно:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (\text{Уравнение 3})$$

Причем $d_{norm} < 0$ при контакте меньше, чем сумма ВДВ-радиусов атомов, и обозначаются красным цветом, и $d_{norm} > 0$ при контакте больше, чем такая сумма, обозначаются синим цветом.

2.6. Осаждение пленок фталоцианинов металлов

Для получения пленок фталоцианинов металлов на различные подложки использовали метод термической сублимации исходного соединения в вакууме. Подложки выбирались в соответствии с теми методами, которые планировалось использовать для дальнейшего исследования пленок фталоцианинов. В качестве подложек выступали полированные пластины из стекла, Si(100), кварцевого стекла, КВг. Для исследования сенсорных свойств фталоцианинов пленки наносились на стеклянные подложки со встречно-штыревыми электродами. Перед нанесением пленок подложки последовательно промывались в серной кислоте, воде, ацетоне и спирте. В качестве источника паров использовалась эффузионная камера Кнудсена, изготовленная из молибдена. Эффузионная камера помещалась в нагревательный блок цилиндрической формы, который был смонтирован на стандартном держателе универсального вакуумного поста ВУП-5М (Рис. 19).

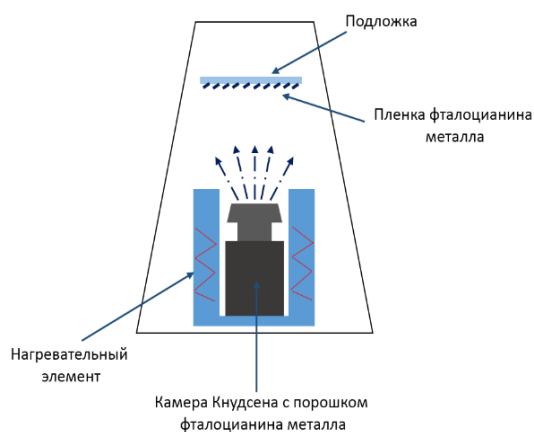


Рисунок 19. Схема напыления пленок фталоцианинов металлов.

Температуру испарителя задавали с помощью терморегулятора Термодат-13-1 и контролировали термопарой. Осаждение пленок проводили в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ Торр в течение 1 часа, температура испарителя составляла 400-470°C.

2.7. Эллипсометрическое исследование пленок незамещенного и тетрафторзамещенного фталоцианинов цинка

Исследование пленок методом спектральной эллипсометрии проводилось с целью определения их толщины. Для эллипсометрического анализа пленок использовались данные, полученные с помощью спектрального эллипсометра «ЭЛЛИПС-1891-САГ», исследования проводились совместно с коллегами из ИФП СО РАН. Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ проводились в диапазоне длин волн 250-1000 нм со спектральным разрешением прибора ~ 2 нм, время записи одного спектра не превышало 20 с, угол падения луча света на образец составлял 70° . Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам. Записанные спектры $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ использовались далее для решения обратной задачи эллипсометрии (ОЗЭ) и подгонки расчетных спектральных зависимостей эллипсометрических углов $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ к экспериментальным $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ в соответствии с основным уравнением эллипсометрии (уравнение 4):

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} \quad (\text{уравнение 4})$$

где R_p , R_s - комплексные коэффициенты отражения света для волн, поляризованных в плоскости падения и перпендикулярно к ней, зависящие от оптических постоянных и толщин слоев. Для модельного представления рассчитанных спектральных зависимостей $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ использовалось приближение Лоренца-Друде.

2.8. Исследование сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов

Для исследования адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок фталоцианинов на пары аммиака использовали установку испытания и контроля газовых сенсоров, представленную на рисунке 20. Измерение сенсорного отклика основывается на изменении сопротивления пленки фталоцианина металла при изменении состава газовой смеси.



Рисунок 20. Схема установки для измерения сенсорного отклика пленок фталоцианинов металлов.

Для этого образец, нанесенный на подложки со встречно-штыревыми электродами из платины, помещался в ячейку, которая постоянно продувалась газом-разбавителем, в нашем случае воздухом. Затем в ячейку подавалась заданная концентрация газа-аналита, которая контролировалась при помощи регуляторов расхода для дозирования компонентов газовой смеси, встроенных в систему подачи газов. При измерении сенсорного отклика использовался динамический режим: напуск газа-аналита в газовую ячейку осуществлялся в течение 15 секунд, в результате чего сопротивление пленки резко изменялось. После этого подача анализата прекращалась, и ячейка продувалась потоком воздуха до тех пор, пока сопротивление пленки не возвращалось к исходному значению. Все газы марки осч подавались из баллонов. Для исследования времен отклика и релаксации пленок тетрафторзамещенного фталоцианина цинка использовался статический режим: после напуска заданной концентрации газа-аналита в ячейку в течение 15 секунд продувка воздухом и подача анализата прекращалась, после выхода сопротивления пленки на стационарное значение продувка воздухом возобновлялась.

Таким образом, измеряли изменение проводимости при изменении состава газовой смеси на универсальном электрометре Keithley-236 при постоянном напряжении 10В, подаваемом на контакты электродов. Измерение адсорбционно-резистивного отклика пленок проводили в диапазоне концентраций аммиака от 0.1 до 50 ppm. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в одинаковых условиях. Для исследования влияния влажности на сенсорный отклик пленок измерения проводились таким же образом, но газ-разбавитель (воздух) при этом пропускали через дистиллированную воду. Относительная влажность внутри камеры контролировалась коммерчески доступным измерителем влажности (MPE-202.013).

2.9. Квантово-химический расчет

Прочность и природа связывания молекулы NH_3 с MPC , MPCF_4 и MPCF_{16} оценивались посредством квантово-химических вычислений методом BP86/def2-SVP [214,215] с использованием полуэмпирического дисперсионного потенциала Grimme [216,217] в программном пакете ORCA. Оптимизация геометрического строения рассматриваемых объектов осуществлялась без каких-либо ограничений по симметрии. Правильность выбора модели проверялась по совпадению расчетных колебательных спектров (ИК и КР) с экспериментальными. Энергия связи (E_b) фталоцианинов металлов с молекулой NH_3 рассчитывалась по разности полных энергий соответствующего соединения и его составляющих (уравнение 5):

$$E_b = E_{\text{MPCF}_x-\text{NH}_3} - E_{\text{NH}_3} - E_{\text{MPCF}_x} \quad (\text{уравнение 5})$$

где x принимает значения 0, 4 и 16, соответственно. Эффективный заряд, $q(\text{NH}_3)$, молекулы аммиака, выраженный в единицах элементарного заряда, оценивался суммированием соответствующих зарядов атомов, из которых состоит NH_3 , по уравнению 6:

$$q = \sum_n \left(Z_n - \sum_{I \in n} \sum_J P_{IJ} S_{IJ} \right) \quad (\text{уравнение 6})$$

Z_n – заряд ядра n -го атома; P_{IJ} и S_{IJ} – элементы матриц плотности и перекрытия атомных орбиталей I и J , соответственно.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кристаллическая структура фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$)

Определение и описание кристаллических структур комплексов является важной задачей исследования, так как в дальнейшем полученная информация используется для систематического анализа влияния введения фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо на структуру комплексов и их свойства. Также полученные кристаллоструктурные данные будут использованы для описания структурных особенностей и фазового состава пленок, ориентации молекул относительно подложки, для исследования возможности фазового перехода в пленках при их нагревании.

Данная часть научной работы выполнена совместно с Лабораторией кристаллохимии ИХ СО РАН, а именно при участии к.ф.-м.н. А. С. Сухих, и частично представлена в его диссертации [218]. Условия выращивания кристаллов исследуемых комплексов, методологические особенности съёмки монокристаллов фталоцианинов металлов, детали процедуры уточнения кристаллических структур, используемые приборы и программное обеспечение описаны в Главе 2 «Экспериментальная часть» в разделе 2.2-2.3.

3.1.1. Кристаллическая структура фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe$), имеющих плоское строение

Наиболее исследованными в литературе являются незамещенные и гексадекафторзамещенные фталоцианины цинка, кобальта и меди. Как было описано ранее в литературном обзоре, для незамещенных MPc ($M = Co, Cu, Zn$) кристаллическая структура была определена еще во второй половине 20 века [53,57,58], и было показано, что незамещенные фталоцианины склонны к полиморфизму. Ряд MPc ($M = Co, Cu, Zn$) являются изоструктурными и представлены в кристаллографической базе данных в виде двух полиморфных модификаций: для α -модификации с триклинной сингонией и для β -модификации с моноклинной сингонией (рис. 21).

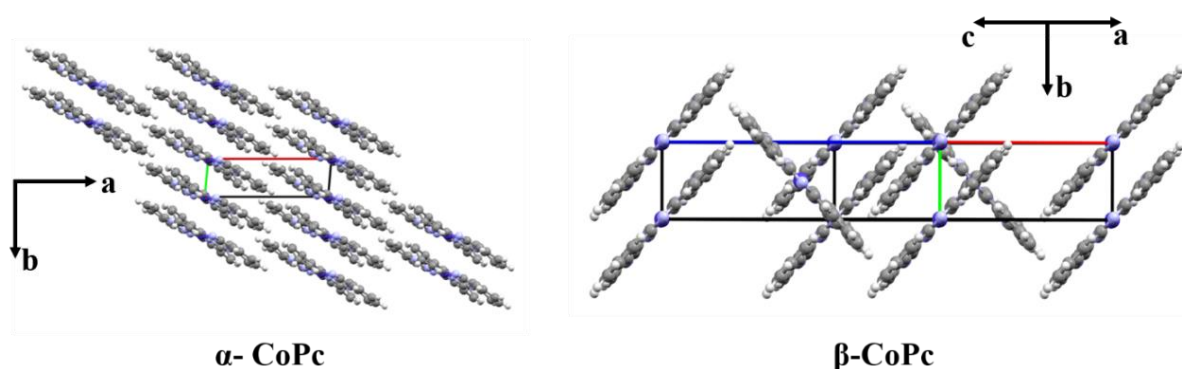


Рисунок 21. Схематическое изображение упаковок молекул незамещенного фталоцианина кобальта для модификаций α -CoPc и β -CoPc.

Также в литературе были описаны кристаллические структуры $MPCF_{16}$ ($M = Co, Cu, Zn$). Для них характерна триклинная сингония с пространственной группой P-1. Их молекулы упаковываются по типу «елочка», как и в случае β -MPc [65,66], но с меньшим углом наклона молекул в стопке. Структуры гексадекафорзамещенных фталоцианинов меди, цинка и кобальта изоморфны друг другу, содержат 2 молекулы на элементарную ячейку, расстояние между молекулами в стопке в среднем составляет 3.2 Å. Нами были впервые выращены монокристаллы тетрафторзамещенных фталоцианинов кобальта, цинка и меди, определены и описаны их кристаллические структуры [219,220]. Параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) для $MPCF_4$ ($M = Co, Cu, Zn$) представлены в таблице 9.

Таблица 9

ПЭЯ структур $MPCF_4$ ($M = Co, Cu, Zn$)

Соединение	CoPcF ₄	CuPcF ₄	ZnPcF ₄
Формула	C ₃₂ N ₈ H ₁₂ F ₄ Co	C ₃₂ N ₈ H ₁₂ F ₄ Cu	C ₃₂ N ₈ H ₁₂ F ₄ Zn
Молек. масса	643.43	648.04	649.87
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	P-1	P-1	P-1
Z	1	1	1
a (Å)	3.6897(4)	3.7092(2)	3.6843(5)
b (Å)	12.4311(12)	12.3680(6)	12.381(2)
c (Å)	13.3672(13)	13.4037(7)	13.371(2)
α (°)	88.660(4)	90.646(3)	88.368(5)
β (°)	89.378(4)	90.654(2)	88.621(4)
γ (°)	84.422(4)	95.421(2)	84.956(5)
Объем (Å ³)	610.02(11)	612.06(5)	607.18(15)
Плотность (г/см ³)	1.751	1.758	1.7772
R, %	5.05	3.82	5.19
Номер в CCDC	1901450	1901453	1818040

Кристаллы тетрафторзамещенных фталоцианинов указанных металлов изоструктурны, а упаковка молекул в них подобна α -модификации МРс, то есть молекулы упаковываются в стопки, расположенные параллельно друг другу (рис. 22). Для всех изученных МРсF₄ характерна триклинная модификация с пространственной группой P-1.

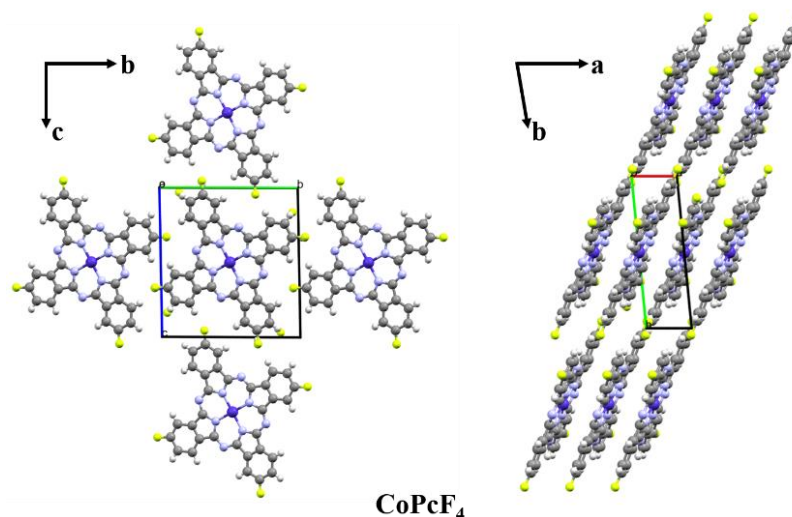


Рисунок 22. Схематическое изображение упаковки молекул CoPcF₄

Расстояние между двумя соседними молекулами в стопке и угол наклона молекул (угол θ) относительно линии, проходящей через центры молекул в стопке (совпадает с осью a , рис. 22), составляют: 3.36 Å и 24.52° для CoPcF₄, 3.38 Å и 24.29° для CuPcF₄, 3.33 Å и 25.31° для ZnPcF₄.

Помимо наиболее изученных фталоцианинов кобальта, цинка и меди, нами были исследованы незамещенные, тетрафторзамещенные и гексадекафторзамещенные фталоцианины палладия и железа [221,222]. Ранее были описаны возможные модификации для незамещенного фталоцианина палладия [59], однако параметры элементарной ячейки и их структуры в литературе не приводятся. Нами было показано, что для PdPc характерно наличие двух кристаллических фаз (α -PdPc и γ -PdPc), которые оказались изоструктурны описанным в литературе кристаллическим фазам PtPc [54]. Обе структуры характеризуются моноклинной сингонией, однако у α -PdPc 4 молекулы на ячейку и пространственная группа C2/c, а у γ -PdPc – 2 молекулы на ячейку и пространственная группа P2₁/n (табл. 10).

ПЭЯ структур PdPcF_x (x = 0, 4, 16)

Соединение	α -PdPc	γ -PdPc	PdPcF ₄	PdPcF ₁₆
Формула	C ₃₂ N ₈ H ₁₆ Pd	C ₃₂ N ₈ H ₁₆ Pd	C ₃₂ N ₈ F ₄ H ₁₂ Pd	C ₃₂ N ₈ F ₁₆ Pd
Молек. масса	618.93	618.93	690.90	906.80
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная	триклинная
Пр. группа	C2/c	P21/n	P-1	P-1
Z	4	2	1	2
a (Å)	26.105(8)	16.621(3)	3.6762(3)	6.8332(16)
b (Å)	3.7545(11)	3.8791(8)	12.2816(9)	14.987(3)
c (Å)	23.908(6)	18.045(4)	13.563(1)	15.667(4)
α (°)	90	90	87.977(3)	64.335(7)
β (°)	94.042(9)	95.736(5)	84.734(3)	80.727(8)
γ (°)	90	90	85.308(3)	79.799(7)
Объем (Å ³)	2337.4(11)	1157.7(4)	607.52(8)	1416.8(6)
Плотность (г/см ³)	1.759	1.776	1.888	2.126
R, %	4.62%	3.20%	2.60%	4.79%
Номер в CCDC	1572908	1572910	1572909	1572911

Как в α -PdPc, так и в γ -PdPc молекулы упаковываются в стопки «елочкой» (рис. 23). Для α -PdPc ($Z = 4$) расстояние между молекулами в стопке составляет 3.42 Å и угол наклона молекул 24.53°, для γ -PdPc ($Z = 2$) это расстояние соответствуют 3.37 Å и $\theta = 29.8^\circ$.

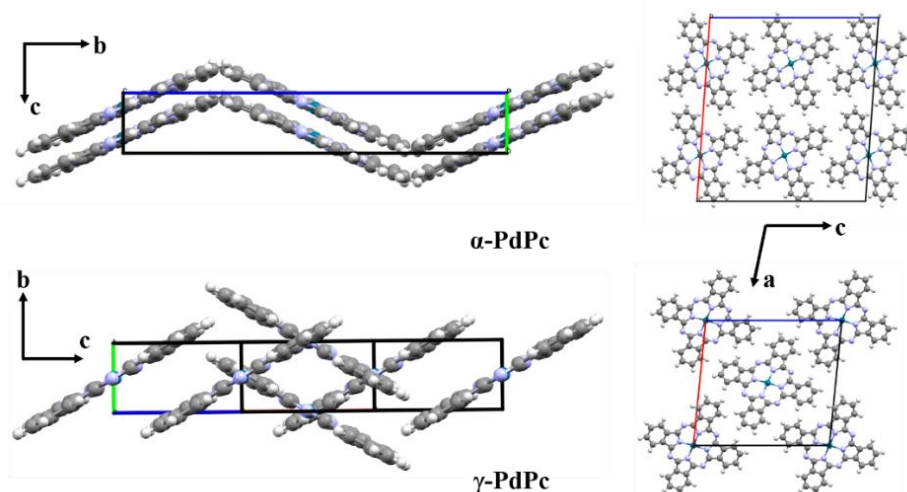


Рисунок 23. Схематическое изображение упаковок молекул незамещенного фталоцианина палладия в α -PdPc и γ -PdPc.

Введение разного количества фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к изменению кристаллической структуры исследуемых комплексов и упаковки мо-

лекул. Так, кристаллы тетрафторзамещенного фталоцианина палладия имеют триклинную сингонию и изоструктурны остальным $M\text{PcF}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$), при этом расстояние между молекулами в стопке составляет 3.37 \AA , а угол $\theta = 23.45^\circ$ (рис. 24). Кристаллы PdPcF_{16} также имеют триклинную сингонию с пространственной группой $P-1$ с двумя независимыми молекулами в ячейке ($Z = 2$), а упаковка молекул в стопках отлична от известных структур $M\text{PcF}_{16}$ и подобна упаковке PdPcF_4 : молекулы упаковываются в стопки с расстоянием между молекулами 3.23 \AA и углом $\theta \sim 19^\circ$ (рис.24), причем соседние молекулы в стопке расположены практически параллельно друг другу и на 35° развернуты друг относительно друга.

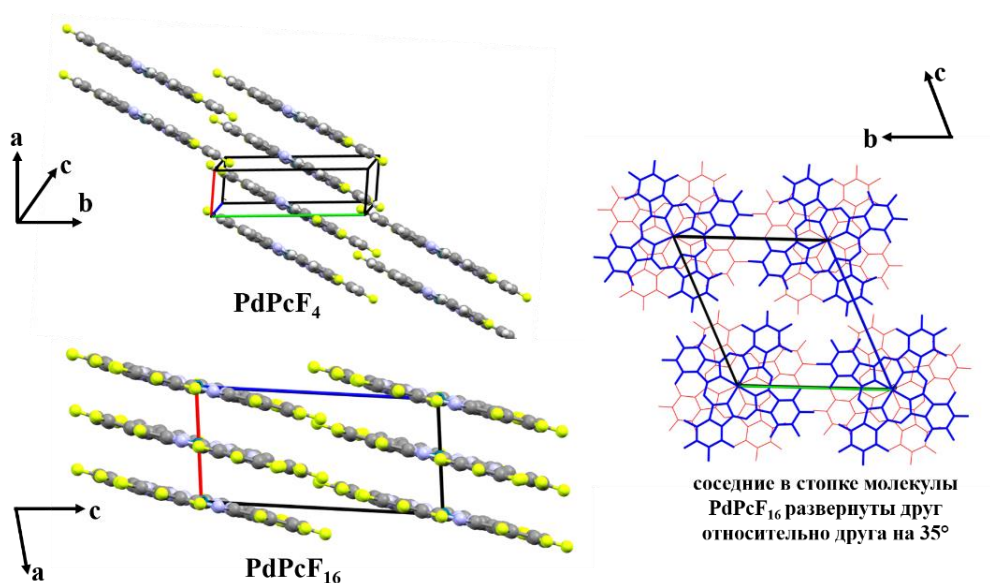


Рисунок 24. Схематическое изображение упаковок молекул фторзамещенных фталоцианинов палладия.

Также в ряду плоских фталоцианинов металлов были исследованы незамещенные и фторзамещенные фталоцианины железа. Кристаллическая структура монокристаллов незамещенного фталоцианина железа β -модификации была описана ранее [56,223]. β - FePc изоструктурен другим β - $M\text{Pc}$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$), молекулы в β - FePc упаковываются в стопки «елочкой». Монокристаллы FePcF_4 и FePcF_{16} были впервые выращены методом вакуумной сублимации. Однако, несмотря на многочисленные попытки, не удалось обнаружить монокристаллы FePcF_{16} , пригодные для определения кристаллической структуры, поэтому для гексадекафторзамещенного фталоцианина железа удалось определить лишь параметры элементарной ячейки (табл. 11).

ПЭЯ структур FePcF_x ($x = 4, 16$).

Соединение	FePcF_4	FePcF_{16}
Формула	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_4\text{H}_{12}\text{Fe}$	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_{16}\text{Fe}$
Молек. масса	640.35	856.22
Сингония	триклинная	триклинная
Пр. группа	P-1	P-1
Z	1	2
a (Å)	3.6490(2)	4.87(7)
b (Å)	12.3655(7)	10.25(6)
c (Å)	13.3132(9)	28.26(13)
α (°)	88.690(2)	87.0(4)
β (°)	89.446(2)	89.2(7)
γ (°)	84.492(2)	83.3(8)
Объем (Å ³)	597.77(6)	1401
Плотность (г/см ³)	1.779	2.03
R, %	4.82%	-
Номер в CCDC	1895543	-

Показано, что FePcF_4 является изоструктурным с другими MPcF_4 ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}$), а его молекулярная упаковка аналогична α -полиморфам MPc с расстоянием между молекулами 3.33 \AA и $\theta = 25.31^\circ$ (рис. 25). Согласно измеренным ПЭЯ и общему виду кристаллов, FePcF_{16} , по-видимому, является изоструктурным другим гексадекафторзамещенным фталоцианином металлов, например, CuPcF_{16} , CoPcF_{16} и ZnPcF_{16} .

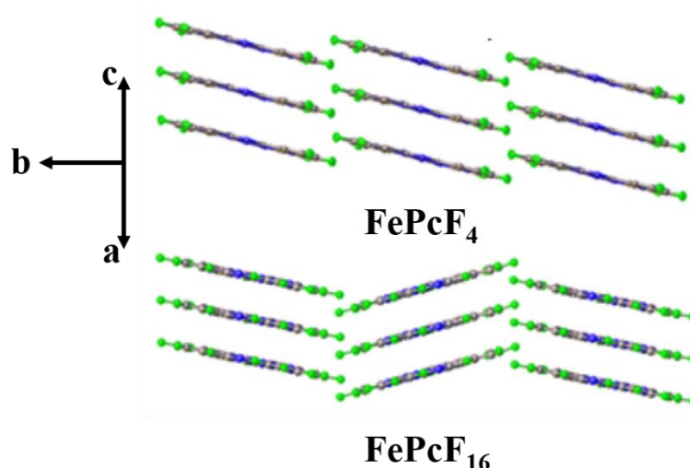


Рисунок 25. Схематическое изображение упаковок молекул фторзамещенных фталоцианинов железа.

3.1.2. Кристаллическая структура фталоцианинов PbPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Pb}, \text{VO}$), имеющих неплоское строение

Для исследования влияния центрального металла комплексообразователя на кристаллическую структуру комплексов также были изучены незамещенные и фторзамещенные фталоцианины ванадила и свинца [224,225]. Интерес к подобным комплексам связан с тем, что такие фталоцианины имеют неплоское строение.

Данные о кристаллической структуре фталоцианинов свинца приведены в таблице 12. Структура полученного PbPc идентична ранее описанной в литературе триклинной модификации с паркетным мотивом упаковки молекул [60]. Однако, необходимо отметить, что для структуры PbPc , определенной нами, был получен более низкий R-фактор и определено положение атомов водорода, которые не были локализованы ранее. Как и в случае «плоских» фталоцианинов металлов, введение фтор-заместителей приводит к изменению кристаллической структуры фталоцианина свинца. Так, тетрафторзамещенный фталоцианин свинца характеризуется тетрагональной сингонией с пространственной группой $I4$. В случае PbPcF_{16} также, как и в PbPc , образуются кристаллы триклинной сингонии, однако остальные параметры, в том числе и количество молекул на элементарную ячейку, отличаются.

Таблица 12

ПЭЯ и детали процесса уточнения структур PbPcF_x ($x = 0, 4, 16$).

Соединение	PbPc	PbPcF₄	PbPcF₁₆
Формула	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}\text{Pb}$	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_4\text{H}_{12}\text{Pb}$	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_{16}\text{Pb}$
Молек. масса	719.72	787.65	1007.59
Сингония	триклинная	тетрагональная	триклинная
Пр. группа	P-1	$I4$	P-1
Z	4	2	2
a (Å)	12.8999(3)	18.3708(14)	7.144(2)
b (Å)	13.1545(3)	18.3708(14)	14.179(4)
c (Å)	16.1074(4)	3.7920(3)	14.371(4)
α (°)	66.0670(10)	90	78.801(9)
β (°)	80.6640(10)	90	81.109(11)
γ (°)	83.7760(10)	90	83.587(9)
Объем (Å ³)	2462.44(10)	1279.7(2)	1405.8(7)
Плотность (г/см ³)	1.941	2.044	2.380
R, %	3.63	3.75	5.39
Номер в CCDC	1918755	1918753	1918754

На рисунке 26 представлены схемы упаковок молекул в кристаллах PbPc , PbPcF_4 и PbPcF_{16} . Молекулы фталоцианинов свинца имеют форму "воланчика", атом свинца выходит из внутренней плоскости макроцикла на 1.39 \AA для PbPc и PbPcF_4 и на 1.41 \AA для PbPcF_{16} . Молекулы PbPcF_4 образуют колонки в направлении оси c , при этом молекулы упаковываются в одном направлении аналогично моноклинной полиморфной модификации PbPc [6]. В этом случае расстояние между соседними молекулами в стопке, а именно между атомами свинца, составляет 3.79 \AA .

Молекулы PbPcF_{16} расположены слоями, причем все молекулы в одном слое обращены атомами Pb в одну сторону, а в соседнем слое - в другую (рис. 26). Молекулы в соседних слоях образуют молекулярные цепи, при этом одна молекула PbPcF_{16} «контактирует» с двумя молекулами в соседнем слое. Расстояние между молекулами (между плоскостями, проходящими через все атомы, кроме Pb) составляет 3.55 \AA для молекул, обращенных атомами Pb друг к другу, и 2.90 \AA для молекул, обращенных в противоположном направлении.

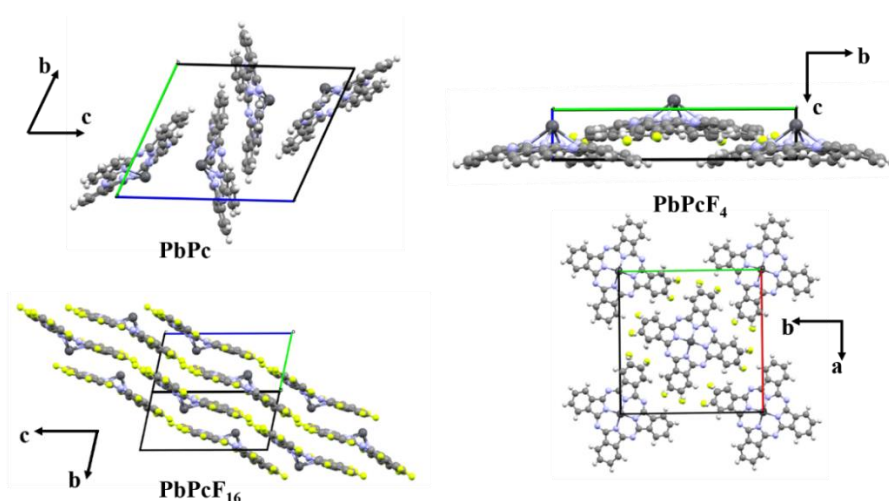


Рисунок 26. Схематическое изображение упаковок молекул фталоцианинов свинца PbPcF_x ($x = 0, 4, 16$)

Помимо фталоцианинов свинца были исследованы фторзамещенные фталоцианины ванадила, которые также имеют неплоское строение. Впервые были выращены монокристаллы VOpF_4 и VOpF_{16} , и описаны их кристаллические структуры (табл. 13), при этом структура VOp была описана ранее [61].

Для VOpF_4 характерна триклинная сингония с пространственной группой симметрии $P-1$. Для монокристалла VOpF_{16} характерно наличие одновременно двух независи-

мых кристаллических решеток: β -модификация VOPcF_{16} с триклинной сингонией и γ -модификация VOPcF_{16} с моноклинной сингонией. Они ориентированные друг относительно друга таким образом, что (1-11) плоскость β -фазы параллельна плоскости (010) γ -фазы. Монокристалл, который бы содержал только одну ту или иную модификацию, отобразить не удалось.

Таблица 13

ПЭЯ и детали процесса уточнения структур VOPcF_x ($x = 4, 16$).

Соединение	VOPcF_4	$\beta\text{-VOPcF}_{16}$	$\gamma\text{-VOPcF}_{16}$
Формула	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{12}\text{F}_4\text{OV}$	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_{16}\text{OV}$	$\text{C}_{32}\text{N}_8\text{F}_{16}\text{OV}$
Молек. масса	651.44	867.34	867.34
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
Пр. группа	P-1	P-1	P21/n
Z	2	2	4
a (Å)	8.8622(9)	8.7506(8)	15.054(3)
b (Å)	12.2373(12)	11.5416(10)	12.333(2)
c (Å)	12.3889(12)	15.0458(14)	15.087(3)
α (°)	93.294(4)	74.040(4)	90
β (°)	94.309(3)	73.393(4)	90.147(8)
γ (°)	98.636(3)	85.305(4)	90
Объем (Å ³)	1321.4(2)	1400.0(2)	2801.0(9)
Плотность (г/см ³)	1.637	2.057	2.057
R, %	5.84	5.11	7.07
Номер в CCDC	1901454	1901451	1901452

Упаковка VOPcF_4 (рис. 27) аналогична упаковке VOPc , описанной в литературе [7]. Каждая молекула в слое находится в контакте с двумя противоположными молекулами, причем атом кислорода каждой молекулы расположен между двумя парами бензольных колец соседних молекул.

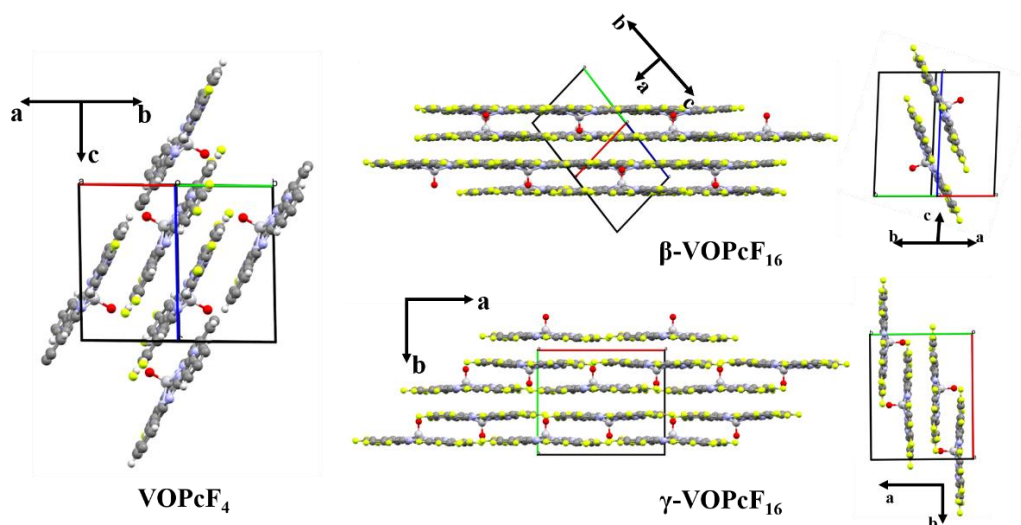


Рисунок 27. Схематическое изображение упаковок молекул фталоцианина ванадила VOPcF_x ($x = 4, 16$).

Упаковка молекул VOPCF_{16} значительно отличается от упаковок VOPCF_4 и VOPc (рис. 27). В обеих модификациях молекулы VOPCF_{16} упаковываются в слои с абсолютно идентичной послылойной структурой, при этом каждая молекула VOPCF_{16} контактирует с четырьмя соседними молекулами через серию F...F контактов, а атом кислорода противоположной молекулы вписывается в пространство между четырьмя молекулами и образует четыре F...O контакта, расстояние между слоями молекул составляет 3.08 Å. Отличие между двумя модификациями заключается лишь в том, что в случае $\beta\text{-VOPCF}_{16}$ отдельные слои упаковываются параллельно плоскости (1-11) и каждый последующий слой смещается в одном направлении относительно другого. Модификация $\gamma\text{-VOPCF}_{16}$ состоит из молекулярных слоев, упакованных параллельно плоскости (002), но слои при этом упакованы зигзагообразно.

Заключение.

Впервые были описаны кристаллические структуры ряда фталоцианинов металлов – PdPc , MPcF_4 ($M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb}$), MPcF_{16} ($M = \text{Pd, VO, Pb}$), для структуры PbPc , определенной нами, был получен более низкий R-фактор и определено положение атомов водорода, а также были установлены параметры элементарной ячейки для FePcF_{16} . Необходимо отметить, что структуры ($\alpha\text{-PdPc}$, $\gamma\text{-PdPc}$, CoPcF_4 , ZnPcF_4 , PdPcF_4 , $\beta\text{-PdPcF}_{16}$, $\beta\text{-VOPCF}_{16}$, $\gamma\text{-VOPCF}_{16}$) были описаны в диссертационной работе к.ф.-м.н. А. С. Сухих, в данной работе на защиту впервые выносятся данные об кристаллических структурах MPcF_4 ($M = \text{Cu, Fe, VO, Pb}$) и PbPcF_{16} .

Было показано, что введение разного количества фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к изменению кристаллической структуры исследуемых комплексов и упаковки молекул. В ряду плоских фторзамещенных фталоцианинов металлов ($M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe}$) можно выявить следующие закономерности: MPcF_4 ($M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe}$) изоструктурны между собой и для них характерна триклинная модификация с пространственной группой симметрии $P-1$. Упаковка молекул в кристаллах тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов схожа с α -модификацией MPc , то есть молекулы упаковываются в стопки, параллельные друг другу. Перфторированные фталоцианины MPcF_{16} ($M = \text{Co, Cu, Zn, Fe}$) также изоструктурны между собой, при этом их упаковка подобна упаковке β -модификации MPc . В отличие от них PdPcF_{16} образует кристаллы с триклинной сингонией и пространственной группой $P-1$, а упаковка молекул в них схожа с PdPcF_4 .

Среди фталоцианинов, которые имеют неплоское строение, ситуация несколько иная. PbPcF_4 образует кристаллы тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4$), а PbPcF_{16} – триклинной сингонии (пр. гр. $P-1$). Для кристаллов VOPcF_4 также характерна триклинная сингония (пр. гр. $P-1$), однако упаковка молекул существенно отличается от остальных MPcF_4 , а монокристалл VOPcF_{16} содержит одновременно две независимые кристаллические решетки: β -модификацию VOPcF_{16} с триклинной сингонией и γ - VOPcF_{16} с моноклинной сингонией.

Таким образом, аналогично данным из литературных источников, кристаллическая структура фталоцианинов металлов и упаковка молекул определяется как количеством фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце, так и типом металла-комплексобразователя.

3.2. Исследование колебательных спектров фталоцианинов металлов

MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb}$)

Для корректного отнесения полос в колебательных спектрах фталоцианинов металлов используют сопоставление данных квантово-химических расчётов и экспериментальных данных, поскольку отнесение колебаний, основанное на массивах справочных данных характеристических частот органических соединений, не дает полной информации о молекулярной структуре и взаимодействии атомов в столь сложной ароматической системе, как MPc . При интерпретации колебательных спектров важно обращать внимание не только на положение максимумов характеристических полос, но также на их интенсивность и форму. Отнесение всех наблюдаемых в спектре полос по типам симметрии и формам колебаний крайне необходимо для описания строения молекул, изучения межмолекулярных взаимодействий, выявления зависимости спектральных свойств от центрального металла-комплексообразователя, типа заместителя и кристаллической модификации фталоцианина металла.

В данной части работы изучено влияние фторзамещения во фталоцианинах металлов, а также тип металла-комплексообразователя на частоты и формы нормальных колебаний в ИК- и КР-спектрах всех исследованных фталоцианинов металлов MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb}$) [222]. Отнесение полос в ИК- и КР-спектрах MPcF_x проводилось на основе расчета спектров методом теории функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d,p) [226–229] с использованием программы GAMESS [230] при сотрудничестве с к.ф.-м.н. Красновым П.О. (ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет", г. Красноярск).

3.2.1. Экспериментальное и теоретическое исследование колебательных спектров

FePcF_x ($x = 0, 4, 16$)

На примере незамещенного (FePc), тетрафторзамещенного (FePcF_4) и гексадекафторзамещенного (FePcF_{16}) фталоцианинов железа был проведен анализ изменения экспериментальных и теоретических ИК- и КР-спектров при введении фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо. Для более корректного отнесения полос также были исследованы спектры изотопзамещенных (^{15}N) фталоцианинов железа. Известно, что частота колебаний зависит от массы колеблющихся атомов и их группировок, и изотопное замещение приводит к сдвигу частот тех колебаний, в которых эти атомы участвуют, поэтому изотопозамещение атомов в молекуле (в данном случае замещение всех атомов ^{14}N на

^{15}N) позволяет получить дополнительную информацию о формах колебаний. Изотопозамещение ^{14}N на ^{15}N было проведено в молекулах FePc и FePcF_4 (см. методику синтеза в разделе 2.2.), однако в молекулу FePcF_{16} изотоп ввести не удалось. Это связано с тем, что источником ^{15}N являлась ^{15}N -замещенная мочевины, а проведение реакции с применением «ангидридного» метода синтеза, в котором предполагается использование мочевины в качестве источника азота и фталевого ангидрида, не приводило к получению FePcF_{16} . Большинство гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов возможно получить только путем нитрильного синтеза из соответствующего тетрафтор-1,2-фталодинитрила.

Молекулы незамещенного FePc и гексадекафторзамещенного FePcF_{16} фталоцианинов железа характеризуются точечной группой симметрии D_{4h} , а молекула FePcF_4 - группой симметрии C_{4h} , при этом каждая молекула фталоцианина железа содержит 57 атомов. Они характеризуются следующими колебательными представлениями:

Для FePc и FePcF_{16} :

$$\Gamma_{\text{vib.}}(D_{4h}) = 14A_{1g} + 13A_{2g} + 14B_{1g} + 14B_{2g} + 13E_g + 6A_{1u} + 8A_{2u} + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 28E_u$$

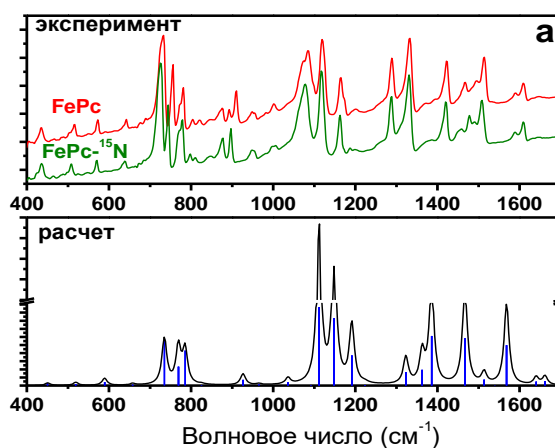
Моды A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g активны в КР-спектрах, а моды A_{2u} и E_u активны в ИК-спектрах, причем колебания типа A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} – это плоскостные колебания, а E_g – внеплоскостные.

Для FePcF_4 :

$$\Gamma_{\text{vib.}}(C_{4h}) = 27A_g + 28B_g + 13E_g + 14A_u + 14B_u + 28E_u$$

Моды A_g , B_g , E_g , активны в КР-спектре, а моды A_u и E_u активны в ИК-спектре.

На рисунке 28 в качестве примера представлены экспериментальные и теоретические ИК-спектры FePc , FePcF_4 и FePcF_{16} , а также ^{15}N -замещенных аналогов $\text{FePc-}^{15}\text{N}$ и $\text{FePcF}_4\text{-}^{15}\text{N}$.



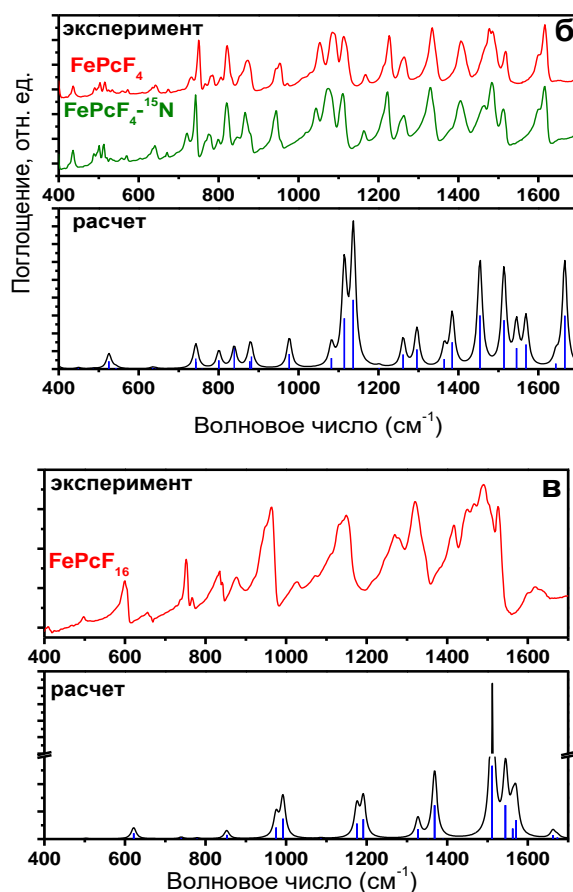


Рисунок 28. Экспериментальные и теоретические ИК-спектры FePc (а), FePcF₄ (б) и FePcF₁₆ (в), а также ¹⁵N-замещенных аналогов FePc-¹⁵N и FePcF₄-¹⁵N.

Экспериментальные и расчётные ИК-спектры достаточно хорошо согласуются друг с другом для всех исследованных фталоцианинов железа, при этом среднеквадратичное отклонение для значений частот колебаний составляет не более 15 см⁻¹, а для значений изотопных сдвигов - 1.2 см⁻¹.

На рисунке 29 представлены КР-спектры фталоцианинов железа и их изотопзамещенных аналогов.

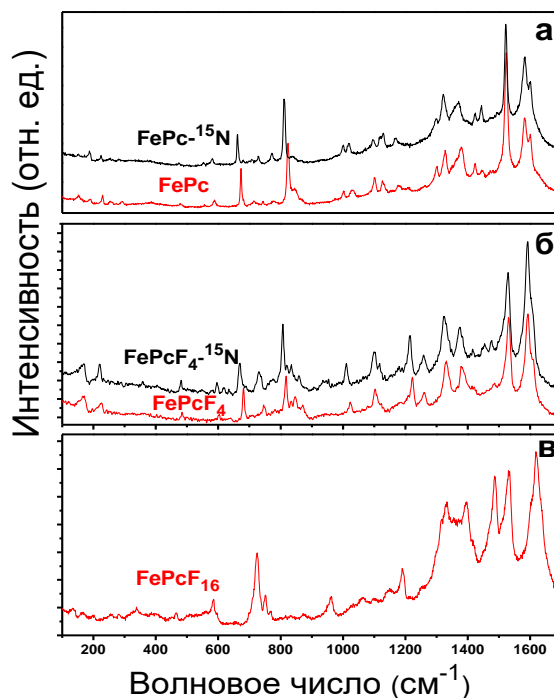


Рисунок 29. Экспериментальные КР-спектры FePc и FePc- ^{15}N (а), FePcF $_4$ и FePcF $_4$ - ^{15}N (б), FePcF $_{16}$ (в).

Экспериментальные и расчетные частоты колебаний, изотопные сдвиги и отнесение наиболее интенсивных полос в ИК- и КР-спектрах представлены в таблицах 14 и 15 для FePcF $_4$ в качестве примера. Условные обозначения атомов в молекуле фталоцианина металла показаны на рис. 30. Аналогичные таблицы для FePc и FePcF $_{16}$ представлены в приложении №1. Отнесение колебаний в спектрах FePcF $_x$ ($x = 0, 4, 16$) хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами по отнесению полос в колебательных спектрах других фталоцианинов металлов [231].

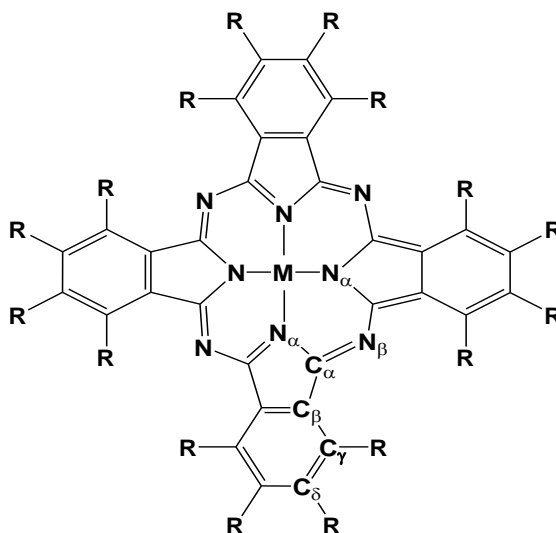


Рисунок 30. Молекула фталоцианина металла с условными обозначениями позиций атомов

**Экспериментальные и расчетные частоты колебаний и отнесение наиболее интенсивных
полос в ИК-спектрах FePcF₄.**

Эксперимент		Расчет				Отнесение
Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	Тип Симмет	Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	Интенсивность	
436w	1	A _u	435	0.3	0.15	H OOP
490 w	1	A _u	471	0.1	0.06	Деформ. изоиндола OOP
502 w	3	E _u	510	3.0	0.86	Деф.макроцикла, Fe-N _α
515 w	4	E _u	523	4.9	0.09	Деф.макроцикла, N _α -Fe-N _α
642 w	2	A _u	616	0.1	0.17	C _γ -C _δ -C _δ , H OOP
674 w	3	E _u	623	2.8	0.03	Деф.макроцикла, Fe-N _α ,
732 sh	12	E _u	720	10.1	0.79	Деф.макроцикла, Fe-N _α
750 s	7	A _u	721	8.0	1.19	C _α , C _β OOP
785 w	7	E _u	777	6.2	0.97	Деф.макроцикла., Fe-N _α
821 s	1	A _u	814	0	2.42	C _β -C _γ -H, C _δ -C _δ -H, H OOP
871	7	E _u	852	11.9	0.87	C _α -N _α -C _α , C _β -C _β -C _γ , C _β -C _γ -C _δ , C _δ -F
945	0	A _u	935	0	0.01	C _γ -C _δ -H, H OOP
954 m	10	E _u	948	7.5	1.70	C _γ -C _δ -C _δ , C _α -N _β -C _α , C _δ -F
1053 m	12	E _u	1050	13.1	1.23	C _α -N _α , N _α -C _α -N _α , C _β -C _γ -H, C _γ -C _δ -H, C _δ -F
1087 s	10	E _u	1081	8.9	5.68	C _α -N _α , C _β -C _γ -C _δ , C _γ -C _δ -H
1113 s	2	E _u	1103	3.9	7.75	C _γ -C _δ -H, C _δ -C _δ -H, C _δ -F, C _α -N _α
1167 w	4	E _u	1166	4.0	0.10	C _β -C _α -N _β , C _β -C _β -C _γ , C _γ -C _δ -H, C _δ -F
1227 s	4	E _u	1224	3.8	1.62	C _α -N _α -C _α , C _β -C _γ -H, C _β -C _β -C _γ , C _δ -F
1264 m	1	E _u	1257	1.4	2.21	C _δ -C _γ -H, C _γ -C _δ -C _δ , C _δ -F
1334 s	4	E _u	1323	6.7	1.13	C _α -N _α , C _α -C _β , C _β -C _β
1407 m	3	E _u	1342	1.7	5.99	C _δ -C _γ -H, C _δ -C _δ -H, C _β -C _β -C _γ
1485 s	1	E _u	1410	4.0	5.47	C _β -C _γ , C _γ -C _δ , C _β -C _γ -H
1477 s	13	E _u	1499	9.1	2.35	C _α -N _β , C _α -C _β , C _β -C _γ -H, C _α -N _α , C _δ -C _δ -H, C _δ -F
1518 m	7	E _u	1522	9.7	2.74	C _α -N _α
1600 sh	1	E _u	1594	0.2	0.62	C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _β -C _γ -C _δ
1616 s	0	E _u	1616	0.1	5.98	C _α -C _β , C _β -C _γ , C _γ -C _δ

Обозначения: w – слабые; m – средние; s – сильные; sh – плечо; OOP – внеплоскостные колебания

**Экспериментальные и расчетные частоты колебаний и отнесение наиболее интенсивных
полос в КР-спектрах FePcF₄**

Эксперимент		Расчет			Отнесение
Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	Тип симметрии	Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	
222	6	B _g	231	4.2	N _α -Fe-N _α
355	2	B _g	349	1.3	C _α -N _α -C _α , C _γ -C _δ -F
482	4	B _g	481	2.4	Fe-N _α , C _β -C _γ -C _δ , C _δ -C _δ -F
505	5	E _g	525	3.2	C _δ -C _δ -H, C _δ -C _δ -F, C _α -N _α -C _α OOP
600	7	A _g	590	6.5	Дышащие колебания макроцикла, Fe-N _α
634	2	B _g	617	1.2	Дышащие колебания макроцикла
635	2	A _g	622	2.0	Деформация макроцикла
679	11	A _g	678	11.1	C _β -C _γ -C _δ , C _α -N _β -C _α ,
744	17	B _g	739	15.9	Деф. пиррола, Fe-N _α
779	6	B _g	777	4.8	Fe-N _α , дышащие колебания макроцикла
816	11	A _g	838	14.7	Fe-N _α , C _α -N _β -C _α , C _β -C _γ -C _δ
833	0.1	E _g	852	0.1	C _γ -H OOP
843	10	B _g	853	5.6	Деформация изоиндола, C _δ -F, Fe-N _α
869	14	B _g	959	14.4	Деформация макроцикла
1021	13	B _g	1021	14.9	Деформация макроцикла, N _α -Fe-N _α
1103	6	A _g	1071	10.2	C _β -C _γ -H, C _δ -C _δ -H, C _α -N _β -C _α
1121	7	A _g	1089	6.6	C _β -C _γ -H, C _α -C _β , C _α -N _α
1182	3	A _g	1171	3.3	C _α -C _β , C _β -C _γ -H, C _γ -C _δ -H, C _γ -C _δ -H
1221	8	B _g	1221	6.7	Деформация макроцикла, C _δ -F
1255	1	B _g	1253	1.6	Деформация бензольного кольца, C _δ -F
1329	6	B _g	1308	7.5	Деформация изоиндола, C _α -N _α
1381	10	A _g	1332	9.1	C _α -N _α -C _α , C _α -C _β -C _β , C _γ -C _δ -C _γ
1417	3	B _g	1450	3.6	C _α -N _β , C _α -C _β , C _γ -C _δ
1485	4	A _g	1506	23.6	C _α -N _β
1532	3	A _g	1529	1.9	C _α -N _β , C _β -C _γ -H, C _β -C _β
1548	3	B _g	1541	2.2	C _α -N _β , C _β -C _γ
1591	1	B _g	1589	0	C _β -C _β , C _δ -C _δ
1608	1	A _g	1608	0.1	C _β -C _γ , C _γ -C _δ

Как для незамещенного, так и для фторзамещенных фталоцианинов железа можно выделить некоторые общие особенности: полосы в диапазоне $600-900\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям макроцикла наряду с валентными колебаниями Fe-N $_{\alpha}$. Группа полос в диапазоне $1100-1400\text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям изоиндольного и пиррольного фрагмента макроцикла. Полосы в диапазоне от 1450 до 1640 см^{-1} в спектрах всех производных FePcF $_x$ ($x = 0, 4, 16$) соответствуют валентным колебаниям C=C и C=N.

Введение F-заместителей приводит к изменению, как положения большинства полос, так и их интенсивности за счет вклада колебаний C $_{\delta}$ -F. Так, в ИК-спектре FePcF $_4$ (рис. 28) появляются интенсивные полосы при $821, 954, 1053, 1227, 1264\text{ см}^{-1}$, которые характеризуются вкладом C $_{\delta}$ -F колебаний. Введение шестнадцати F-заместителей приводит к увеличению интенсивности полос на $877, 964, 1131$ и 1149 см^{-1} в ИК-спектре. Полосы, соответствующие валентным колебаниям C=C и C=N в ИК-спектре, также чувствительны к введению фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо, для них наблюдается сдвиг в более высокочастотную область спектра. Например, полосы при 1589 и 1609 см^{-1} , наблюдаемые в спектре FePc, сдвигаются приблизительно на 10 см^{-1} в случае FePcF $_4$ (1600 и 1616 см^{-1}) и 25 см^{-1} в случае FePcF $_{16}$ (1619 и 1634 см^{-1}).

Аналогичные сдвиги полос наблюдаются и в КР-спектрах, так полосы при 1582 и 1600 см^{-1} в спектрах FePc смещаются в высокочастотную область до 1591 и 1608 см^{-1} в случае FePcF $_4$ и до 1620 и 1635 см^{-1} в случае FePcF $_{16}$ (рис. 29). КР-спектры FePc и FePcF $_4$ достаточно близки друг к другу, тогда как в спектре FePcF $_{16}$ наблюдаются заметные сдвиги некоторых полос колебаний и изменение их интенсивности. Так, в спектре FePcF $_4$ интенсивность полос на 1221 и 1255 см^{-1} возрастает за счет вклада валентных колебаний C $_{\delta}$ -F, а введение шестнадцати фтор-заместителей приводит к увеличению интенсивности полос на $1314, 1356, 1486\text{ см}^{-1}$, связанных с деформационными колебаниями бензола и валентными колебаниями C=C в бензольных кольцах. Группа полос в диапазоне от 600 до 1250 см^{-1} в случае фторзамещенных фталоцианинов железа относится к деформационным колебаниям макроцикла или его изоиндольного фрагмента с вкладом валентных колебаний C $_{\delta}$ -F. Полосы, наблюдаемые при 673 и 679 см^{-1} для FePc и FePcF $_4$ соответственно, смещаются более чем на 45 см^{-1} в случае FePcF $_{16}$ (до 725 см^{-1}). Такой большой сдвиг обусловлен разными формами этих колебаний: в случае FePc и FePcF $_4$ эти полосы принадлежат деформационным колебаниям макроцикла, при которых происходит смещение атомов водорода, в то время как при аналогичном колебании атомы фтора в молекуле FePcF $_{16}$

стоят на месте. Аналогичное различие наблюдается и в случае полосы 824 см^{-1} (FePc) и 816 см^{-1} (FePcF₄), которая смещается до 963 см^{-1} в КР-спектре FePcF₁₆.

3.2.2. Влияние центрального металла-комплексообразователя на колебательные спектры фторзамещенных фталоцианинов

В КР- и ИК-спектрах фталоцианинов с различными металлами-комплексообразователями большинство полос колебаний не претерпевает существенных сдвигов в зависимости от типа катиона металла, однако можно выделить некоторые колебания, частота которых существенно зависит от типа металла, а в литературе их даже называют «маркерами» металла-комплексообразователя. Например, согласно литературным источникам [80,232], как в КР-, так и в ИК- спектрах незамещенных фталоцианинов металлов спектральная область $1350\text{-}1550\text{ см}^{-1}$ чувствительна к изменению центрального металла-комплексообразователя.

Нами был существенно расширен ряд исследуемых фталоцианинов металлов по сравнению с ранее опубликованными работами [233,234] и проведен сравнительный анализ колебательных спектров MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe, Pb, VO}$), при этом спектры тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов были изучены впервые. Так, в ИК-спектрах MPc полоса, наиболее чувствительная к изменению металла-комплексообразователя, смещается от 1522 см^{-1} для CoPc до 1478 см^{-1} для PbPc (рис. 31). В КР-спектрах при переходе от CoPc к PbPc наблюдается смещение аналогичной полосы в низкочастотную область спектра от 1531 до 1498 см^{-1} . Анализ данных DFT-расчетов показал, что при таких валентных колебаниях $\text{C}_\alpha\text{-N}_\beta$ в «мостиках» $\text{C}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-C}_\alpha$ между изоиндольными фрагментами происходит изменение диаметра полости во фталоцианиновом кольце.

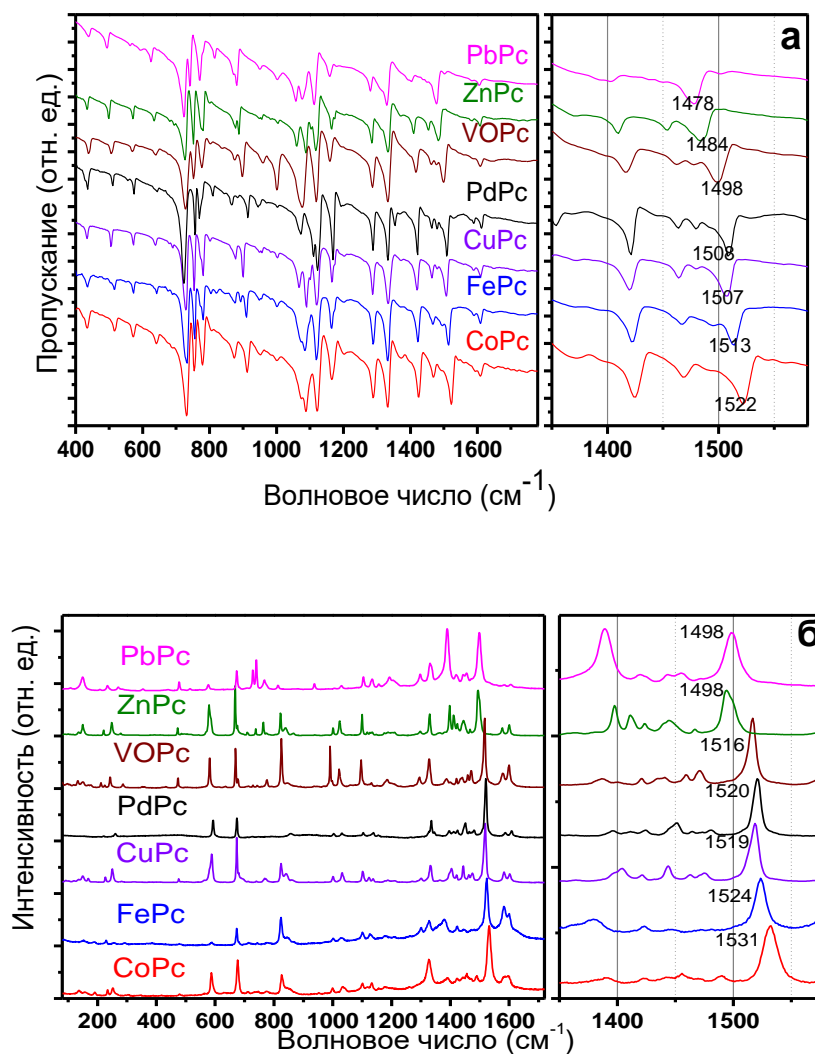


Рисунок 31. ИК- (а) и КР-(б) спектры МРс (М = Co, Fe, Cu, Pd, Zn, VO, Pb).

Колебательные спектры фторзамещенных фталоцианинов $MPcF_4$ и $MPcF_{16}$ (М = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb) приведены на рисунках 32 и 34. Наиболее чувствительные к замене центрального металла-комплексообразователя полосы смещаются от 1408 см⁻¹ и 1526 см⁻¹ в ИК-спектре $CoPcF_4$ до 1390 см⁻¹ и 1490 см⁻¹ в спектре $PbPcF_4$, соответственно (рис. 32(а)). Форма этого колебания показана на рисунке 33(а). В ИК-спектре $MPcF_{16}$ также есть две полосы, чувствительные к замене центрального металла-комплексообразователя, их положение варьируется от 1529 до 1519 см⁻¹ и от 1469 до 1437 см⁻¹ при переходе от $CoPcF_{16}$ к $PbPcF_{16}$ (рис. 32 (а)), форма колебаний для них представлена на рисунке 33(б).

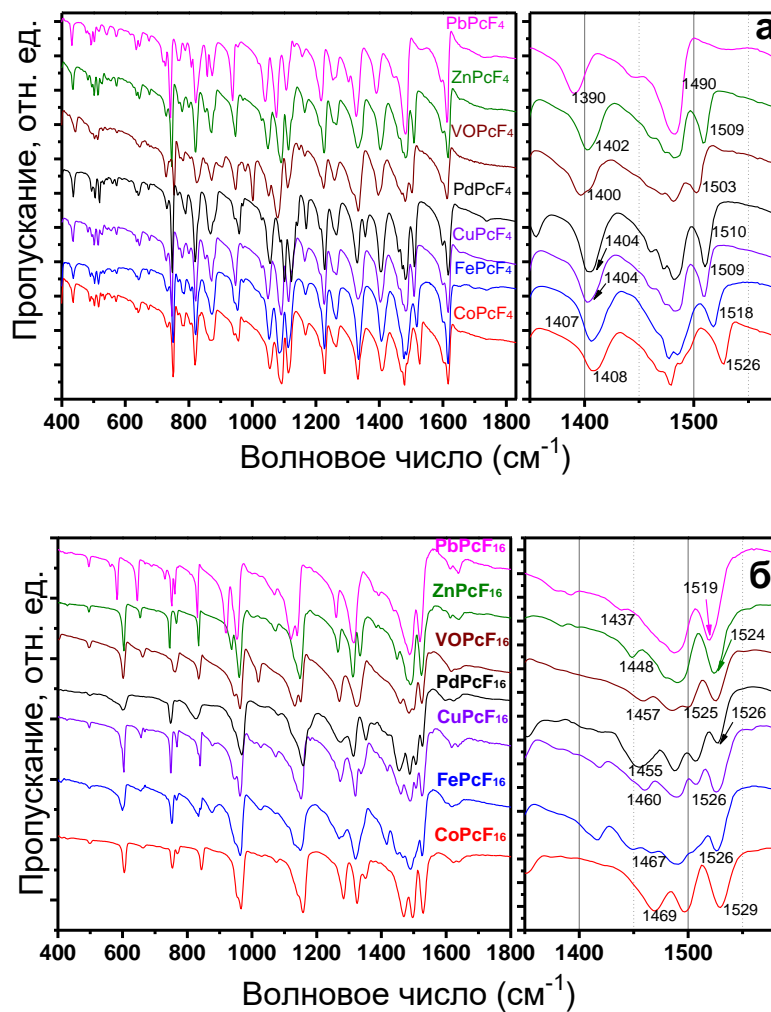


Рисунок 32. ИК- спектры $MPcF_4$ (а) и $MPcF_{16}$ (б) ($M = Co, Fe, Cu, Pd, Zn, VO, Pb$).

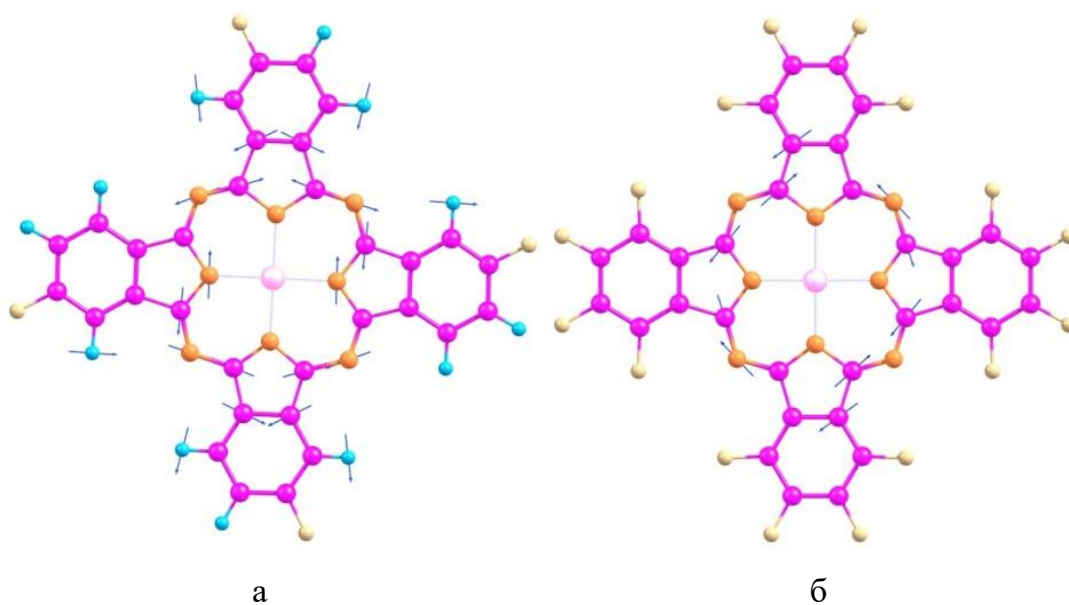


Рисунок 33. Формы колебаний, наиболее чувствительных к замене центрального металла-комплексообразователя в ИК-спектрах $MPcF_4$ (а) и $MPcF_{16}$ (б) ($M = Co, Fe, Cu, Pd, Zn, VO, Pb$).

В КР-спектрах $M\text{PcF}_4$ и $M\text{PcF}_{16}$ положение полос, принадлежащих валентным колебаниям $C_\alpha-N_\beta$ и $C_\alpha-C_\beta$, варьируется от 1537 см^{-1} для CoPcF_4 до 1505 см^{-1} для PbPcF_4 (рис. 34 (а)) и от 1528 см^{-1} для CoPcF_{16} до 1502 см^{-1} для PbPcF_{16} (рис. 34 (б)). Также наблюдаются существенные изменения положения полос, относящихся к деформационным колебаниям макрокольца с участием $\nu(C_\alpha-N_\beta)$ в диапазоне $1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$.

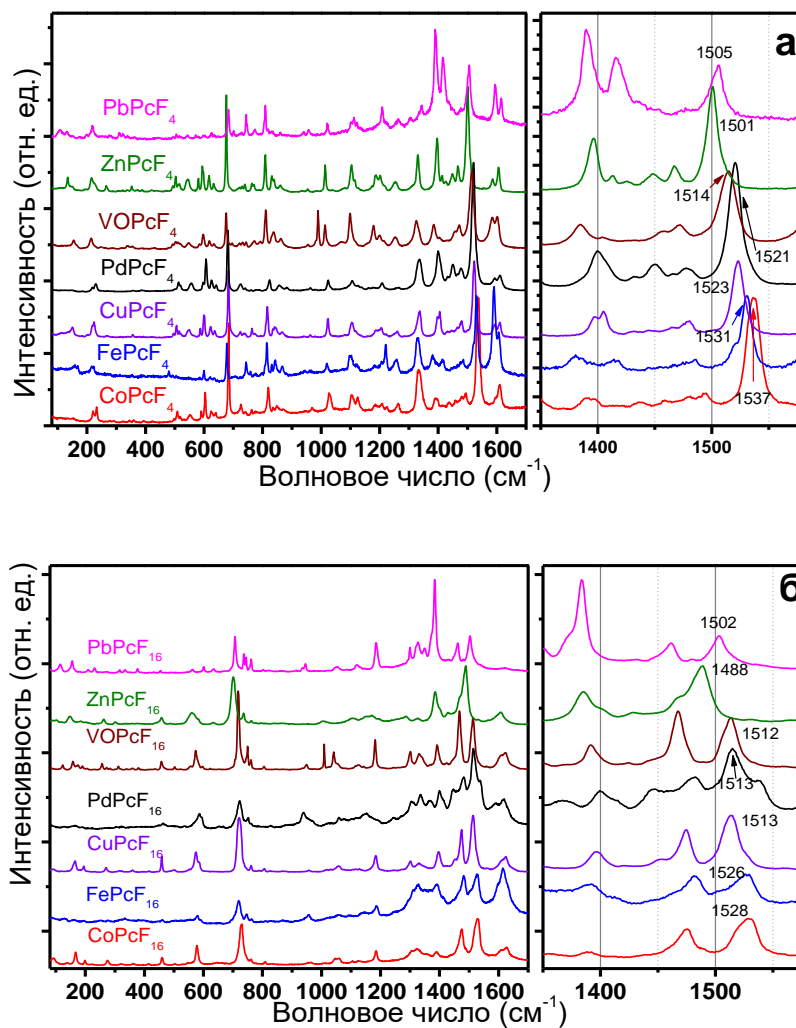


Рисунок 34. КР- спектры $M\text{PcF}_4$ (а) и $M\text{PcF}_{16}$ (б) ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Zn}, \text{VO}, \text{Pb}$).

В исследованных фторзамещенных фталоцианинах металлов, как и в случае их незамещенных аналогов [80,235], сдвиг полос, чувствительных к центральному металлу, коррелирует с размером внутренней полости (точнее, с расстоянием $N_\alpha-M-N_\alpha$, рис. 30) в макроцикле фталоцианина. Расстояния $N_\alpha-M-N_\alpha$, полученные из DFT-расчетов и экспериментальных данных для различных фторзамещенных фталоцианинов, приведены в таблице 16.

Экспериментальные и расчетные расстояния N_{α} -M- N_{α} для фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 4, 16$, M = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb)

$MPcF_x$	N_{α} -M- N_{α} расчет	N_{α} -M- N_{α} эксперимент
CoPcF₄	3.856	3.827
FePcF₄	3.865	3.846
CuPcF₄	3.952	3.886
VOpCf₄	3.947	3.883/3.893
PdPcF₄	4.007	3.948
ZnPcF₄	4.014	3.958
PbPcF₄	4.066	4.000
FePcF₁₆	3.870	-
CoPcF₁₆	3.862	3.881 [65]
VOpCf₁₆	3.954	3.903/3.908 (β); 3.906/3.919 (γ)
CuPcF₁₆	3.957	3.944 [65]
PdPcF₁₆	4.013	3.945
ZnPcF₁₆	4.019	4.009 [65]
PbPcF₁₆	4.074	3.963/3.949

В случае $MPcF_4$ экспериментальное расстояние N_{α} -M- N_{α} уменьшаются в следующем порядке: **Co** (3.83 Å) > **Fe** (3.85 Å) > **Cu** (3.88 Å) > **VO** (3.89 Å) > **Pd** (3.95 Å) > **Zn** (3.96 Å) > **Pb** (4.0 Å). В $MPcF_{16}$ эти значения несколько выше, чем в соответствующих $MPcF_4$, и уменьшаются в ряду **Fe** (3.87 Å) > **Co** (3.88 Å) > **VO** (3.91 Å) > **Cu** (3.94 Å) > **Pd** (3.95 Å) > **Zn** (4.01 Å) > **Pb** (3.96 Å). Следует отметить, что для $FePcF_{16}$ экспериментальные расстояния N_{α} -M- N_{α} не известны, т.к. не удалось определить его кристаллическую структуру, поэтому для сравнительного анализа данных используются теоретические. Диаграмма, показывающая изменение частоты колебаний в КР-спектрах в зависимости от расстояния N_{α} -M- N_{α} в MPc , $MPcF_4$ и $MPcF_{16}$, представлена на рис. 35.

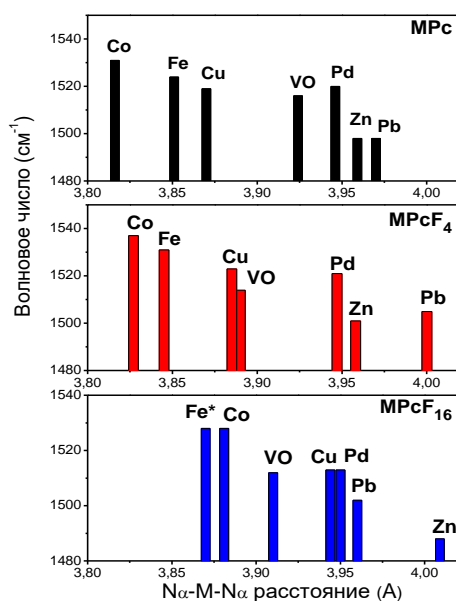


Рисунок 35. Зависимость частоты колебаний, чувствительных к замене центрального металла-комплексобразователя, в КР-спектрах от расстояния N_{α} -M- N_{α} в молекулах MPc, MPcF $_4$ и MPcF $_{16}$ (* N_{α} -M- N_{α} расстояние для FePcF $_{16}$ по данным теоретических расчетов).

Частоты и форма таких колебаний, чувствительных к замене центрального металла-комплексобразователя, на примере фталоцианинов железа приведена на рис. 36. Для FePc и FePcF $_4$ форма таких колебаний соответствует валентным колебаниям C_{α} - C_{β} , C_{α} - N_{β} , C_{β} - C_{β} и деформационным колебаниям C_{β} - C_{γ} -H, в КР-спектрах FePcF $_{16}$ – $\nu(C_{\alpha}$ - $N_{\beta})$ и $\nu(C_{\alpha}$ - $C_{\beta})$.

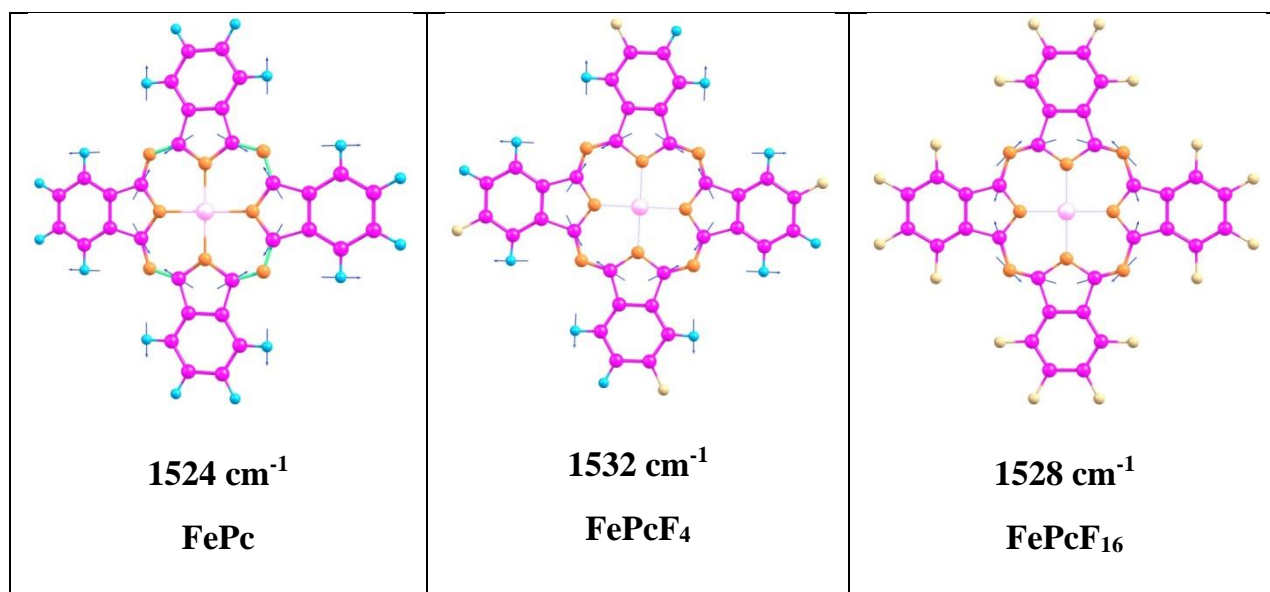


Рисунок 36. Частота и форма колебаний, чувствительных к замене центрального металла-комплексобразователя, в КР-спектрах фталоцианинов железа.

Для всех фталоцианинов металлов наблюдается общая тенденция: частота колебаний уменьшается с увеличением размера полости, что более выражено в случае MPC и $MPCF_4$. Некоторые различия в представленных закономерностях (рис. 35) могут быть связаны с различной упаковкой молекул в кристаллах MPC , $MPCF_4$ и $MPCF_{16}$ и особенностями межмолекулярных взаимодействий, что оказывает влияние на частоты колебаний в экспериментальных спектрах. Например, в ряду плоских фталоцианинов металлов ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pd$), MPC , $MPCF_4$ и $MPCF_{16}$ фталоцианинов кобальта, цинка, меди и железа соответственно изоструктурны между собой ($CoPC \sim CuPC \sim ZnPC \sim FePC$ и т.д.; более подробно кристаллическая структура комплексов описана в разделе 3.1.1.) и для них тенденция сохраняется во всех случаях. Упаковка фталоцианинов палладия существенно отличается, в частности модификации α - $PdPC$ и γ - $PdPC$ изоструктурны имеющимся в литературе кристаллическим фазам фталоцианинов платины $PtPC$, а упаковка молекул в кристаллах $PdPCF_4$ аналогична $PdPCF_{16}$. Среди фталоцианинов, которые имеют неплоское строение ($M = VO, Pb$), молекулы незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов свинца в кристаллах упаковываются по-разному, для кристаллов фталоцианинов ванадила упаковка молекул также существенно отличается от остальных $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$).

Заключение:

На примере незамещенного, тетрафторзамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианинов железа было изучено влияние фторзамещения во фталоцианинах металлов на их колебательные спектры. Отнесение наиболее интенсивных полос в колебательных спектрах основывалось на сопоставлении экспериментальных и теоретических ИК- и КР- спектров $FePC$, $FePCF_4$ и $FePCF_{16}$, а также изотопных сдвигов частот колебаний при замещении ^{15}N в $FePC$ и $FePCF_4$. Выявлены группы колебаний, наиболее чувствительных к введению фтор-заместителей в фталоцианиновое кольцо. Изучено влияние центрального металла-комплексообразователя ($M = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb$) на колебательные спектры MPC , $MPCF_4$ и $MPCF_{16}$. Показано, что подобно незамещенным фталоцианинам металлов, область между 1350 и 1550 см^{-1} как в КР-, так и в ИК-спектрах фторзамещенных фталоцианинов является чувствительной к изменению центрального металла-комплексообразователя.

3.3. Исследование температурной зависимости давления насыщенного пара для MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Cu, Zn, VO}$)

Благодаря способности незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов сублимироваться в вакууме без разложения, их пленки получают методом физического осаждения из газовой фазы (PVD). Одной из количественных характеристик летучести является давление насыщенного пара соединения при определенной температуре. Измерения температурной зависимости давления паров могут быть полезны как для улучшения условий сублимации фталоцианинов с целью их очистки от различных примесей, так и для оптимизации режимов роста тонких пленок и кристаллов. Зависимость давления насыщенного пара от температуры также используется для расчета термодинамических параметров сублимации, необходимых для оценки межмолекулярных взаимодействий в кристаллах [236]. Температурная зависимость давления насыщенного пара ($P(T)$) для ряда незамещенных фталоцианинов металлов, а также некоторых гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов ($M = \text{Cu, Zn, VO}$) была исследована ранее нашей научной группой [83,88,90], при этом данные по исследованию тетрафторзамещенных фталоцианинов кобальта, меди и ванадила получены нами впервые. В данном разделе представлены новые данные по исследованию зависимости $P(T)$ для MPcF_4 ($M = \text{Cu, Zn, VO}$), CoPc и CoPcF_{16} и проведен их сравнительный анализ с результатами, полученными ранее для соответствующих незамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов. Кроме того, проведен анализ зависимости между летучестью MPcF_x ($x = 4, 16$) и их кристаллической структурой [237].

Зависимость давления насыщенного пара для исследуемых комплексов фталоцианинов металлов от температуры измерялась эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы при сотрудничестве с сотрудником лаборатории химии летучих и координационных и металлоорганических соединений ИХХ СО РАН С.В.Трубиным. Экспериментальные данные зависимости $P(T)$ представлены на рисунке 37. Для сравнения на графике также приведены данные для исследованных ранее незамещенных MPc и гексадекафторзамещенных MPcF_{16} ($M = \text{Cu, VO}$). По данным масс-спектрометрии все исследуемые комплексы сублимируются в вакууме без разложения в виде мономеров в исследуемом интервале температур, измерение давления пара проводили по пикам молекулярных ионов.

Для определения энтальпии и энтропии сублимации при температуре T использовалось уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Результаты представлены в таблице 17.

$$\log P \text{ (атм)} = -A/T + B, \text{ где } A = \Delta H_T/R \text{ and } B = \Delta S_T^\circ/R;$$

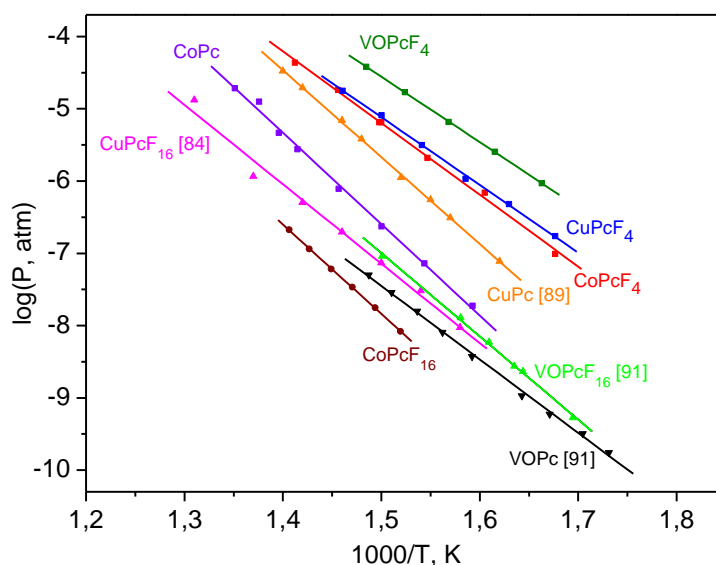


Рисунок 37. Температурная зависимость давления насыщенного пара $M\text{PcF}_x$ ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{VO}$; $x = 0, 4, 16$).

Сравнение давления пара комплексов $M\text{PcF}_4$ с $M\text{Pc}$ и $M\text{PcF}_{16}$ [83,88,90] показывает, что тетрафторзамещенные фталоцианины металлов проявляют максимальную летучесть. Введение 16 электронно-акцепторных атомов фтора во фталоцианиновое кольцо приводит к понижению летучести $M\text{PcF}_{16}$ по сравнению с их незамещенными и $M\text{PcF}_4$ аналогами. Летучесть тетрафторзамещенных фталоцианинов уменьшается в следующем ряду комплексов: $\text{VOPcF}_4 > \text{CuPcF}_4 > \text{CoPcF}_4$. Значение ΔH_T для этих фталоцианинов увеличивается в том же порядке (табл. 17).

Таблица 17.

Коэффициенты A и B уравнения температурной зависимости давления пара $\log P(\text{атм}) = -A/T + B$ и термодинамические параметры сублимации фталоцианинов. (*-результаты получены впервые)

Соединение	A	B	ΔH_T , ккал/моль	ΔS_T° , кал/моль·К	T, °C	Ссылк.
$\beta\text{-CuPc}$	12111	12.47	55.4 ± 0.5	57.1 ± 0.7	345-440	[88]
$\beta\text{-CoPc}$	12639	12.40	57.8 ± 1.3	43.4 ± 2.0	375-527	*
VOPc	10164	7.80	46.5 ± 0.8	35.7 ± 1.2	305-400	[90]
CuPcF_{16}	10493	8.53	48.0 ± 1.7	39.0 ± 2.2	360-490	[83]
CoPcF_{16}	12352	10.71	56.5 ± 0.4	48.9 ± 0.6	385-440	*
VOPcF_{16}	11528	10.29	52.7 ± 1.0	47.1 ± 1.7	320-400	[90]
CuPcF_4	9384	9.02	42.9 ± 0.8	27.8 ± 1.1	320-415	*
CoPcF_4	9932	9.70	45.4 ± 1.1	31.2 ± 1.6	320-435	*
VOPcF_4	9038	11.91	41.4 ± 1.5	41.2 ± 0.2	325-400	*

Известно, что одним из факторов, которые определяют разницу в летучести соединений, являются различные межмолекулярные взаимодействия в кристаллах. Так, в случае комплексов MPCF_x ($x = 0, 4, 16$) – это π - π взаимодействия между макроциклами молекул фталоцианинов в стопке, Ван-дер-Ваальсовы контакты между периферийными атомами соседних молекул и их специфические взаимодействия, которые, в свою очередь, определяются типом упаковки молекул в кристаллах. Кристаллическая структура комплексов подробно описана в разделе 3.1. Монокристаллы комплексов тетрафторзамещенных фталоцианинов меди и кобальта характеризуются триклинной сингонией с пространственной группой $P-1$, а молекулы в них упаковываются в стопки параллельные друг другу. Упаковка молекул в кристаллах MPCF_{16} и MPC отличается: молекулы в них упаковываются по рисунку «ёлочка» (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$).

Для визуализации межмолекулярных взаимодействий и возможных близких контактов между молекулами фталоцианинов был использован анализ поверхности Хиршвельда (ПХ) с использованием ее следующих характеристик: мера кривизны (curvedness) и индекс формы (shape index). При помощи анализа ПХ с отображением параметра «shape index» можно визуализировать π - π взаимодействия, которые представлены на примере фталоцианинов кобальта как дополняющие друг друга пары красных и синих треугольников, расположенные в форме песочных часов (рис. 38). CoPCF_{16} имеет две независимые молекулы на единицу ячейки, поэтому для него показаны две различные поверхности.

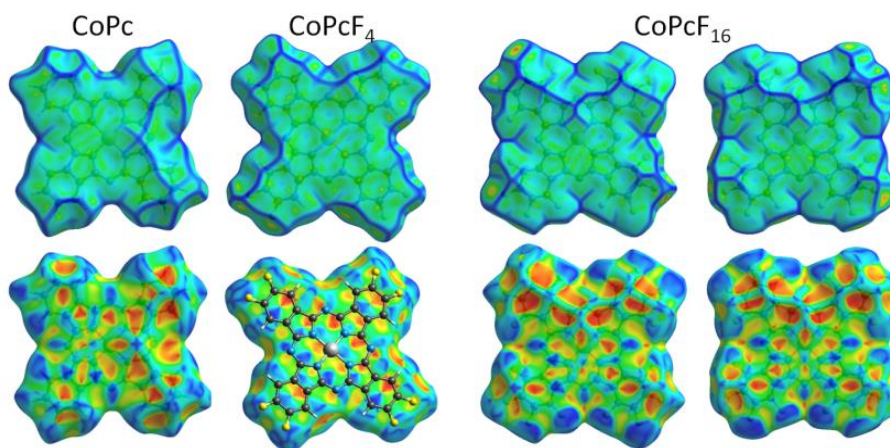


Рисунок 38. Поверхности Хиршвельда для CoPCF_x с отображением параметров «curvedness» (сверху) и «shape index» (снизу).

ПХ для незамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов кобальта и меди с отображением на ней параметра «shape index» свидетельствуют об отсутствии π - π взаимодействия. Для CuPCF_4 и CoPCF_4 наблюдается несколько иная картина: на ПХ

наблюдаются множественные синие и красные треугольники, расположенные в виде песочных часов, что указывает на π - π взаимодействия между бензольными и пиррольными фрагментами фталоцианиновых макроциклов соседних молекул. Рассматривая ПХ с отображением параметра «curvedness», можно отметить, что как MPc , так и $MPcF_{16}$ ($M = Cu, Co$) имеют относительно плоские поверхности, однако ПХ их тетрафторзамещенных аналогов заметно более плоские, что также свидетельствует о более лучшем π - π взаимодействии в случае $MPcF_4$.

В связи с тем, что в молекулах $VOPcF_x$ VO-группа выходит из плоскости макрокольца, были рассмотрены ПХ как для пары молекул, контактирующих ароматическими кольцами, так и для пары молекул, в которых VO-группы направлены друг другу (рис. 39). На рис. 40 представлены ПХ для $VOPc$, $VOPcF_4$ и $VOPcF_{16}$.

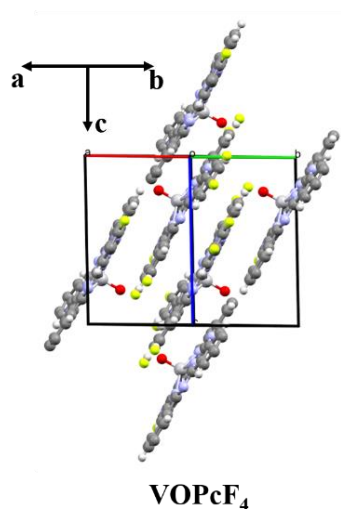


Рисунок 39. Схематическое изображение упаковки молекул $VOPcF_4$.

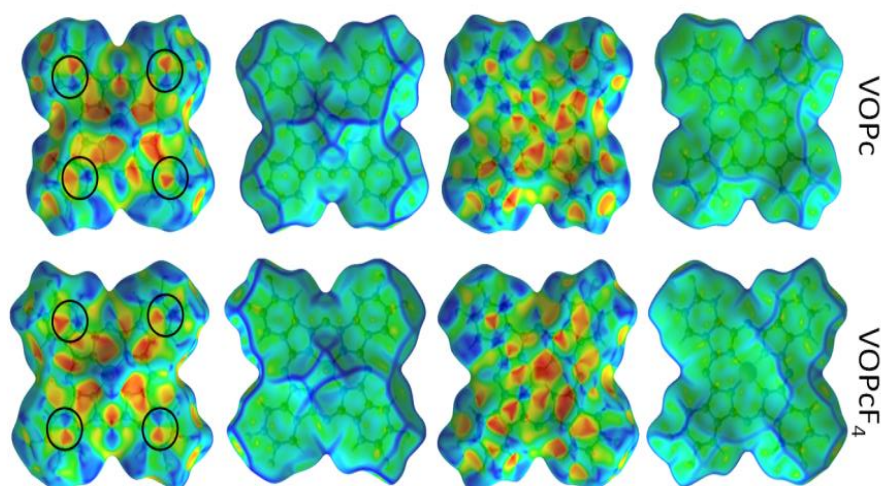


Рисунок 40. Поверхности Хиршвельда для $VOPc$ и $VOPcF_4$, с отображением параметров «curvedness» и «shape index».

ПХ для VOPc и VOPcF₄ практически одинаковы. Упаковки молекул в кристаллах незамещенного и тетрафторзамещенного ванадила аналогичны друг другу: каждая молекула в стопке находится в контакте с двумя противоположными молекулами, причем атом кислорода каждой молекулы расположен между двумя парами бензольных колец соседних молекул (рис. 39). Наличие синих и красных треугольников в виде песочных часов на рисунке 40 указывает на π - π взаимодействие между бензольными кольцами фталоцианинового макрокольца соседних молекул в стопке.

Как было показано ранее (раздел 3.1.2.), упаковка молекул в кристалле перфторированного фталоцианина ванадила значительно отличается от упаковок VOPcF₄ и VOPc, поэтому для него характерен другой вид поверхности Хиршвельда (рис. 41), причем ПХ для обеих модификаций VOPcF₁₆ практически идентичны. В отличие от VOPcF₄ и VOPc в случае VOPcF₁₆ π - π взаимодействие между соседними молекулами в стопке не наблюдается.

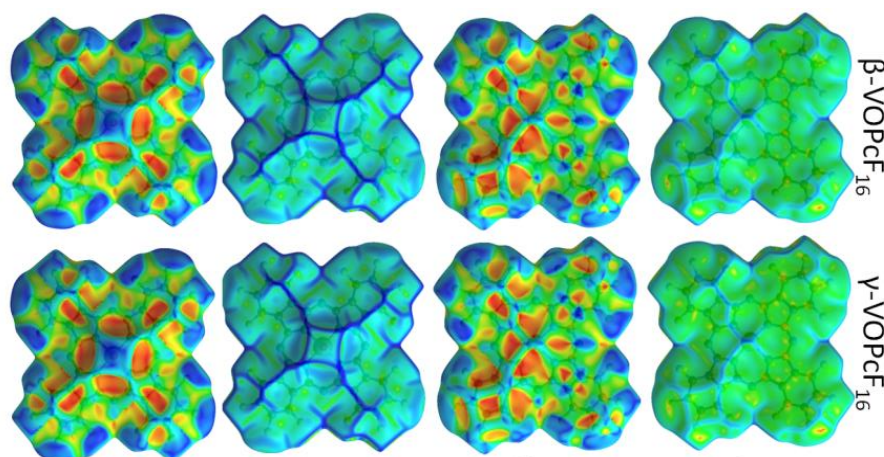


Рисунок 41. Поверхности Хиршвельда для VOPcF₁₆, с отображением параметров «curvedness» и «shape index».

Помимо визуализации π - π взаимодействий, с помощью анализа поверхностей Хиршвельда можно исследовать другие короткие межмолекулярные контакты. Для этого используется такая характеристика окружения точки на ПХ как d_{norm} , нормализованное контактное расстояние, которое основывается на расстоянии до ближайшего атома вне или внутри ПХ ($d_{\text{norm}} < 0$ при контакте меньше чем сумма ВдВ-радиусов атомов и $d_{\text{norm}} > 0$ при контакте больше чем такая сумма). При представлении поверхности Хиршвельда с отображением параметра d_{norm} становятся видны наиболее короткие межмолекулярные контакты.

На рисунке 42 показана ПХ для фталоцианинов кобальта с отображением на ней параметра d_{norm} . Красным отмечены расстояния с $d_{\text{norm}} < 0$, а синим $d_{\text{norm}} > 0$. На ПХ CoPc

и CoPcF_{16} наблюдаются яркие красные точки, которые соответствуют коротким контактам $\text{Co}\dots\text{N}_\beta$, и менее яркие точки, которые соответствуют контактам $\text{Co}\dots\text{C}_\beta$.

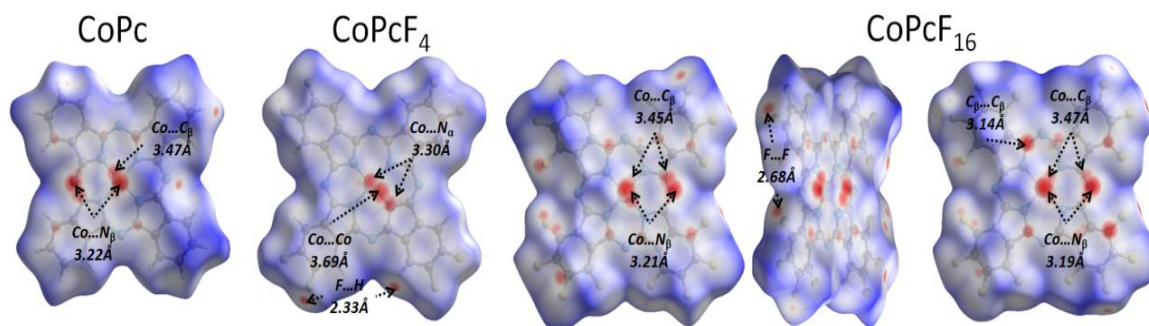


Рисунок 42. Поверхности Хиршвельда для CoPcF_x , с отображением параметра d_{norm} .

В случае CoPcF_4 красные точки указывают на наличие контактов $\text{Co}\dots\text{Co}$ и $\text{Co}\dots\text{N}_\alpha$. На поверхностях Хиршвельда CuPc , CuPcF_4 и CuPcF_{16} с отображением параметра d_{norm} межмолекулярные контакты выражены не так сильно, имеются лишь области с бледно-красными пятнами, указывающими на слабые контакты $\text{C}\dots\text{N}$, $\text{H}\dots\text{H}$, $\text{H}\dots\text{F}$ и $\text{F}\dots\text{F}$, поскольку по данным PCA расстояние между двумя молекулами в стопках фталоцианинов меди на $0.02\text{-}0.03\text{ \AA}$ больше, чем в случае соответствующих фталоцианинов кобальта.

Анализ поверхности Хиршвельда для фталоцианинов ванадила с отображением параметра d_{norm} показал, что на изображениях ПХ для VOPc и обоих полиморфов VOPcF_{16} имеются только красные точки, указывающие на несколько слабых контактов $\text{C}\dots\text{C}$ и $\text{F}\dots\text{F}$. Поверхность VOPcF_4 характеризуется ярко-красными точками, указывающими на короткие $\text{F}\dots\text{F}$ контакты (рис. 43).

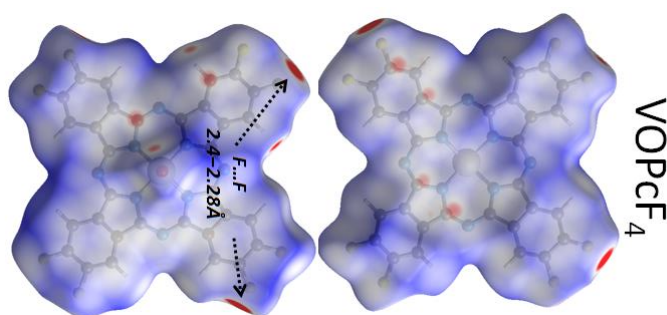


Рисунок 43. Поверхности Хиршвельда для VOPcF_4 с отображением параметра d_{norm} .

Для интерпретации полученных данных энергии межмолекулярного взаимодействия рассчитывали в CrystalExplorer с использованием базиса B3LYP/6-31G (d, p) при сотрудничестве с к.ф.-м.н. Сухих А.С. Энергия кристаллической решетки была рассчитана следующим образом: создавался молекулярный кластер в радиусе 20 \AA вокруг выбранной молекулы, затем рассчитывалась энергия взаимодействия между центральной

молекулой и каждой молекулой в этом кластере. Полная энергия решетки рассчитывается как полусумма всех энергий взаимодействия, масштабированная с помощью предварительно определенных коэффициентов, которые были получены из эталонных соединений по известной методике [212]. Поскольку порошок MPCF_4 представляет собой смесь четырех региоизомеров из-за различных возможных положений атома фтора, а молекулы MPCF_4 имеют неупорядоченные атомы фтора в структуре, их энергии решетки были рассчитаны для 4 возможных различных вариантов кристаллической структуры для $\text{CuPCF}_4/\text{CoPCF}_4$ и 16 вариантов для VOPCF_4 ($Z = 2$). Все рассчитанные энергии решетки приведены в таблице 18.

Таблица 18

Рассчитанные энергии решетки MPCF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Cu, Zn, VO}$).

Соединение	Энергия решетки (-kcal/mol)		
	Минимальная	Среднее значение	Максимальная
CuPc	-	53.3	-
CuPCF ₄	52.4	54.1	55.2
CuPCF ₁₆	-	61.4	-
CoPc	-	57.4	-
CoPCF ₄	53.3	55.0	56.2
CoPCF ₁₆	-	64.5	-
VOPc	-	49.9	-
VOPCF ₄	45.8	49.6	52.1
β -VOPCF ₁₆	-	60.6	-
γ -VOPCF ₁₆	-	61.2	-

Рассчитанные значения энергии решетки для CuPCF_x и CoPCF_x достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Энтальпия сублимации может рассматриваться как энергия решетки в приближении, что конфигурация молекул и энергия колебаний не изменяются при изменении агрегатного состояния.

Выше было показано (рис. 37, табл. 17), что MPCF_4 обладают максимальной летучестью среди исследованных фталоцианинов. Экспериментально полученные значения энтальпии сублимации производных MPCF_4 существенно меньше, чем у MPC и MPCF_{16} , а согласно проведенному расчёту, энергии решетки MPCF_4 сравнимы с энергиями решеток MPC и меньше, чем у MPCF_{16} . Присутствие некоторых комбинаций атомов фтора в изомерах MPCF_4 , по-видимому, значительно снижает общую энергию решетки, что объясняет, почему, несмотря на π - π -взаимодействие между молекулами в стопках, производные MPCF_4 имеют более высокое значение давления насыщенного пара, чем их незамещенные

и перфторированные аналоги. Минимальное расчетное значение энергии решетки -49.6 ккал/моль наблюдается в случае VOF_4 , который проявляет максимальную летучесть.

Результаты расчетов, однако, не полностью согласуются с экспериментальными данными. Например, было установлено [83], что CuPcF_{16} имеет относительно низкую энтальпию сублимации – 48.0 ккал/моль. Было показано, что CuPcF_{16} [63–65] образует несколько полиморфных фаз в разных условиях. Можно предположить, что фаза CuPcF_{16} , для которой определялось давление пара, отличается от фазы монокристалла, которую мы использовали для расчета энергии решетки. Похожая ситуация наблюдается и в случае незамещенного VOFc .

Таким образом, сравнение зависимости $P(T)$ комплексов MPc , MPcF_4 и MPcF_{16} показывает, что тетрафторзамещенные фталоцианины металлов проявляют наибольшую летучесть. В некоторых из комбинаций упаковки между молекулами возникают близкие фтор-фтор контакты, что вносит напряжение в кристаллическую решетку, тем самым понижая ее суммарную энергию кристаллической решетки и повышая летучесть, что наиболее выражено в случае VOF_4 . Летучесть тетрафторзамещенных фталоцианинов уменьшается в следующем порядке $\text{VOF}_4 > \text{CuPcF}_4 > \text{CoPcF}_4$, а значение ΔH_T этих фталоцианинов увеличивается в том же порядке. Более короткие контакты $\text{F}\dots\text{F}$ между двумя соседними молекулами для VOF_4 по сравнению с тетрафторзамещенными фталоцианинами кобальта и меди, по-видимому, обуславливают его более высокую летучесть в ряду исследованных фталоцианинов металлов.

Заключение. В данной части работы исследована зависимость давления насыщенных паров ($P(T)$) для MPcF_4 ($M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{VO}$), CoPc и CoPcF_{16} от температуры эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Также была проанализирована корреляция между структурой и летучестью этих комплексов, анализ поверхности Хиршфельда использовался как инструмент для визуализации межмолекулярных контактов в этих молекулярных структурах.

3.4. Пленки фталоцианинов металлов

Для применения тонких пленок фталоцианинов металлов в различных устройствах, например, в качестве активных слоёв датчиков на аммиак, крайне важно исследование их структурных особенностей и морфологии. На основании литературного анализа можно сделать вывод о том, что систематическое изучение структурных особенностей пленок позволяет исследователям контролировать, прогнозировать и оптимизировать различные свойства создаваемых устройств. На структуру пленок могут влиять такие факторы, как молекулярная структура комплекса, условия осаждения, нагревание пленок и др. [100].

Для изучения оптических свойств, структурных особенностей и морфологии пленок используется ряд физико-химических методов: эллипсометрия, колебательная и электронная спектроскопия, микроскопия, дифракционные методы. Анализ литературы показывает, что достоверную картину о структурных особенностях пленок фталоцианинов металлов можно получить лишь на основе совокупности данных разных методов.

3.4.1. Исследование пленок методом спектральной эллипсометрии

Для определения толщины полученных пленок использовался метод спектральной эллипсометрии. Результаты исследования представлены на примере пленок незамещенного и тетрафторзамещенного фталоцианинов цинка [238]. Измерения проводились совместно с коллегами из Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова. Спектральные зависимости поляризационных углов Ψ (λ) и Δ (λ) от длины волны света были получены при помощи эллипсометрического анализа в спектральном диапазоне длин волн от 250 до 1000 нм. Было показано, что полученные пленки изотропны и не имеют градиентов величин толщины и оптических параметров, также пленки комплексов имеют характерные для фталоцианиновых комплексов максимумы поглощения, обусловленные электронными переходами в системе сопряженных двойных связей во фталоцианиновом макроцикле. Дисперсионные зависимости коэффициентов преломления (n) и коэффициентов экстинкции (k), вычисленные из угловых зависимостей для пленок ZnPc и ZnPcF₄ показаны на рисунке 44. В спектрах пленок имеются две группы максимумов поглощений, характерных для большинства фталоцианинов металлов: в коротковолновой области широкая В-полоса на ~ 334 нм и в длинноволновой области Q-полоса, состоящая из двух пиков на ~ 578 -635 нм и на ~ 710 нм.

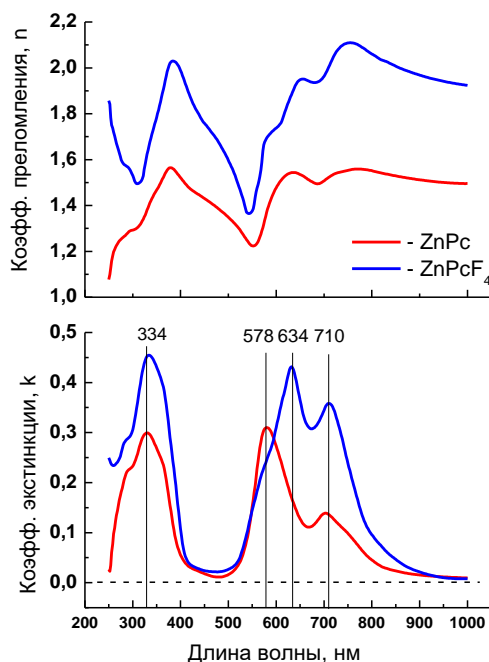


Рисунок 44. Дисперсионные зависимости коэффициентов n и k для пленок ZnPc и ZnPcF₄

Сдвиг максимума левого плеча Q-полосы от 578 нм до 634 нм наблюдается в $k(\lambda)$ спектре пленки ZnPcF₄ при введении электронно-акцепторных заместителей [67]. Подобные результаты были получены для пленок всех исследуемых фталоцианинов. Толщина пленок по данным эллипсометрии составляет 100-150 нм.

3.4.2. Структурные особенности и морфология пленок фталоцианинов металлов, имеющих плоское строение.

Для исследования влияния фторзамещения на структурные особенности и морфологию пленок фталоцианинов металлов, имеющих плоское строение, были изучены пленки $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Cu, Co, Zn, Pd, Fe$) методами рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии [221,239–241]. Фазовый состав пленок определялся путем сравнения межплоскостных расстояний дифракционных пиков экспериментальных дифрактограмм пленок со значениями, рассчитанными по данным структуры монокристаллов комплексов. На рисунке 45 представлены дифрактограммы пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов кобальта, цинка и меди. Все представленные дифракционные картины содержат один интенсивный пик в диапазоне от 5 до 7° 2θ и несколько едва заметных пиков с соответствующими межплоскостными расстояниями d равными $d_0/2$, $d_0/3$ и $d_0/4$, что говорит о том, что все пики принадлежат одному кристаллографическому

направлению. Такой тип дифракционных картин типичен для тонких пленок с сильной предпочтительной ориентацией.

Пленки ZnPc и CoPc преимущественно ориентированы вдоль плоскости (001) с углами 2θ равными 6.97° ($d = 12.68 \text{ \AA}$) и 6.92° ($d = 12.77 \text{ \AA}$) соответственно, а пленки CuPc – вдоль (010) с $2\theta = 6.83^\circ$ ($d = 12.94 \text{ \AA}$). При сравнении полученных межплоскостных расстояний с расчетными, известными по литературным данным, полученным для монокристаллов [242], тонкие пленки CoPc и CuPc были идентифицированы как α -полиморфы. Структура α -ZnPc не определена, однако в некоторых работах показано, что α -ZnPc является изоструктурным с α -CuPc и α -CoPc и образуется при осаждении на поверхность подложки при температурах ниже 100°C [243].

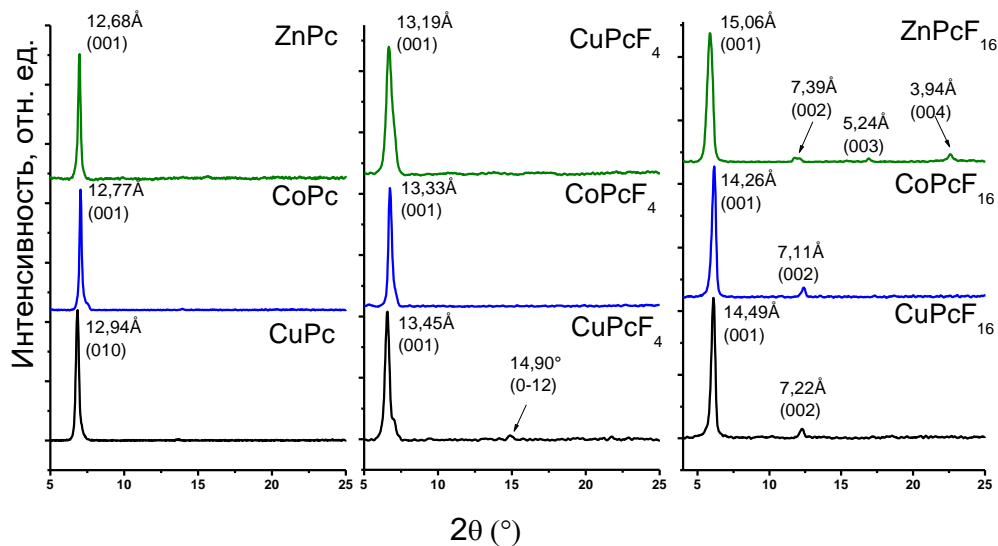


Рисунок 45. Дифрактограммы пленок MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Zn, Co, Cu}$).

Пленки CuPcF_4 , CoPcF_4 и ZnPcF_4 изоструктурны друг другу и растут в той же кристаллической фазе, что и их монокристаллы и поликристаллические порошки, обладающей триклинной сингонией (пространственная группа $P-1$), и преимущественно ориентированы вдоль плоскости (001).

Дифрактограммы пленок MPcF_{16} представлены на рис. 45. Для CuPcF_{16} известны два полиморфа, а именно триклинная модификация α - CuPcF_{16} (пространственная группа $P-1$, $Z = 1$) [64] и триклинная модификация β - CuPcF_{16} (пространственная группа $P-1$, $Z = 2$) [63]. Оба полиморфа имеют близкие значения межплоскостных расстояний для первого пика на расчетной дифракционной картине, однако α - CuPcF_{16} растет на поверхности подложки при комнатной температуре, тогда как β - CuPcF_{16} получают при температуре выше

300°C. Поскольку в данной работе температура подложки составляла около 50°C, разумно предположить, что пленка CuPcF_{16} состоит из α -фазы. Данные о кристаллической структуре α -полиморфов CoPcF_{16} и ZnPcF_{16} отсутствуют, но, поскольку $\alpha\text{-CuPc} / \alpha\text{-CoPc}$, $\text{CuPcF}_4 / \text{CoPcF}_4 / \text{ZnPcF}_4$ и $\beta\text{-CuPcF}_{16} / \beta\text{-CoPcF}_{16} / \beta\text{-ZnPcF}_{16}$ изоструктурны друг другу, мы предполагаем, что пленки CoPcF_{16} и ZnPcF_{16} также являются α -полиморфами с такой же структурой, что и $\alpha\text{-CuPcF}_{16}$.

Знание кристаллических структур комплексов и предпочтительных ориентаций кристаллитов в пленках MPcF_x ($x = 4, 16$, $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$) позволяет рассчитать угол между макроциклами фталоцианина и поверхностью подложки: для тетрафторзамещенных угол наклона молекул в пленках относительно подложки составляет 80-83°, а для гексадекафторзамещенных 74-75°, при этом в пленках незамещенных фталоцианинов металлов эти углы значительно меньше и составляют 25-40°. На рисунке 46 в качестве примера представлена схема, на которой показаны углы наклона молекул фторзамещенных фталоцианинов кобальта.

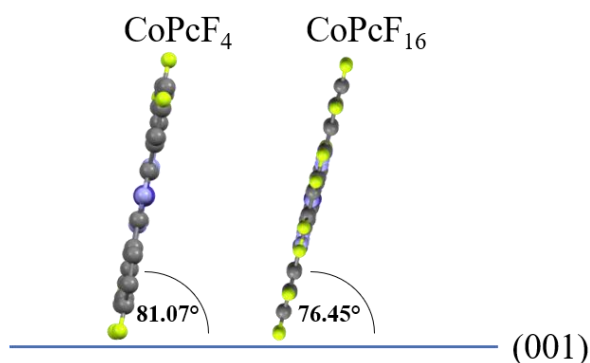


Рисунок 46. Углы наклона молекул CoPcF_4 и CoPcF_{16} относительно поверхности подложки.

Также были исследованы тонкие пленки фталоцианинов палладия и железа, полученные в тех же условиях (рис. 47а). Как и в случае фталоцианинов кобальта, меди и цинка, дифрактограммы всех тонких слоев PdPcF_x ($x = 0, 4, 16$) содержат один интенсивный дифракционный пик в диапазоне $6\text{-}7^\circ 2\theta$ и несколько пиков с гораздо меньшей интенсивностью. Фазовый состав пленок также определялся путем сравнения межплоскостных расстояний дифракционных пиков дифрактограмм пленок со значениями, рассчитанными по данным структуры монокристаллов комплексов. Так, пленки незамещенного фталоцианина палладия состоят из α -фазы с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль плоскости (200) с $d = 13.06 \text{ \AA}$, пленки PdPcF_4 , подобно MPcF_4 ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$),

растут в той же кристаллической фазе, что и поликристаллический порошок PdPcF_4 (триклинная фаза) с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль плоскости (001) с $d = 13.50 \text{ \AA}$. В то же время пленки PdPcF_{16} состоят из фазы с неизвестной кристаллической структурой и ПЭЯ, которые удалось оценить только частично (индексы (001) и (100) были приписаны к первым двум дифракционным пикам на дифрактограмме). Угол наклона молекул PdPc относительно поверхности подложки составляет 86.8° , угол наклона молекул $\text{PdPcF}_4 - 89.5^\circ$.

Большинство кристаллитов в пленках FePc ориентированы вдоль плоскости (001) с $d = 12.66 \text{ \AA}$, однако имеется небольшое количество кристаллитов, ориентированных вдоль плоскости (100) (рис. 47б). Пленки FePcF_4 растут в той же кристаллической фазе, что и поликристаллический порошок комплекса с преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль плоскости (001) с $d = 13.29 \text{ \AA}$. На дифрактограмме пленки FePcF_{16} имеется интенсивный пик с $d = 14.78 \text{ \AA}$, что указывает на ее сильную предпочтительную ориентацию предположительно вдоль плоскости (002), однако при этом необходимо упомянуть, что нам не удалось вырастить монокристалл FePcF_{16} и определить его кристаллическую структуру.

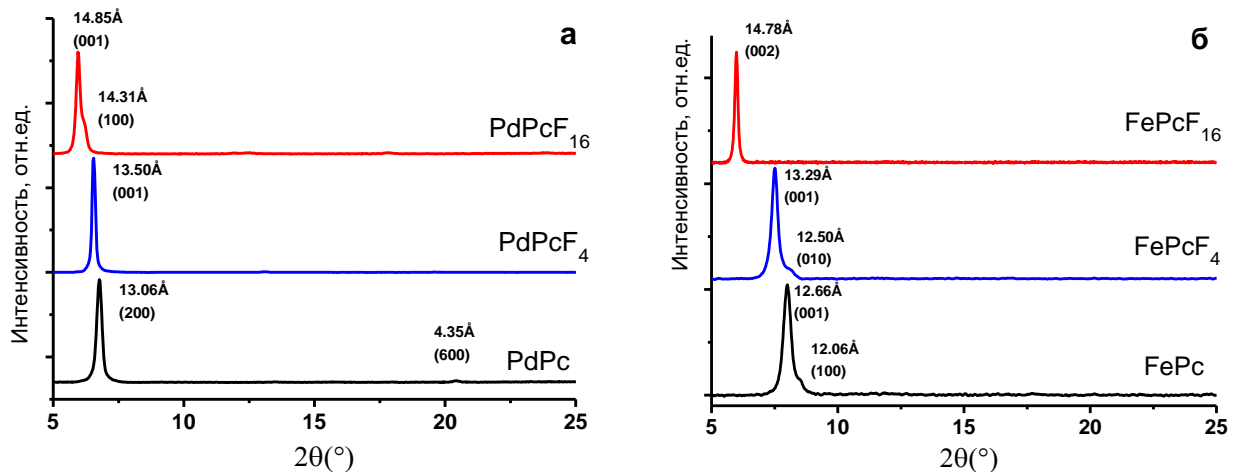


Рисунок 47. Дифрактограммы пленок PdPcF_x (а) и FePcF_x (б) ($x = 0, 4, 16$).

Также была исследована морфология пленок фталоцианинов металлов, имеющих плоское строение, методом атомно-силовой микроскопии (рис. 48).

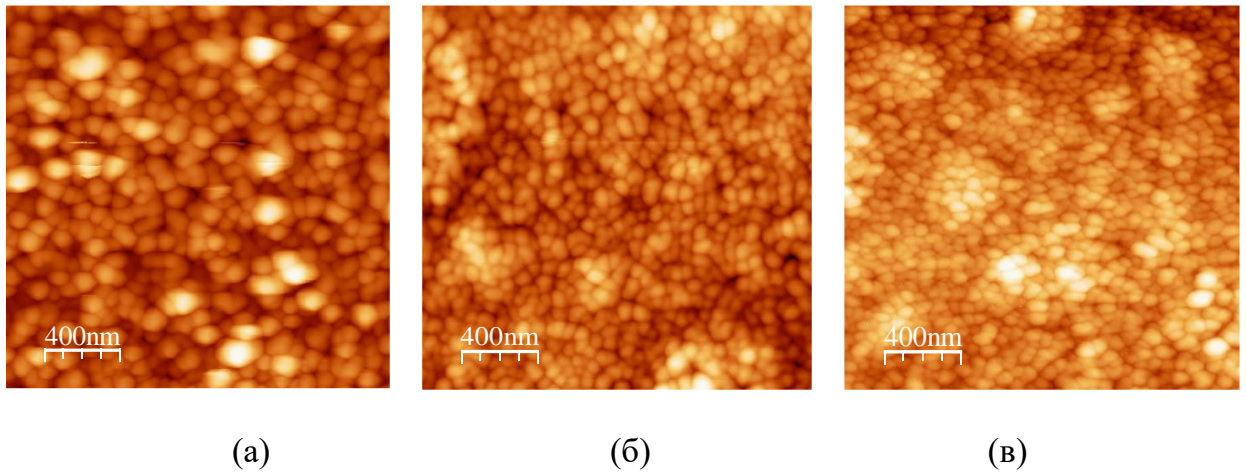


Рисунок 48. Изображения, полученные методом АСМ, пленок ZnPc (а), ZnPcF₄ (б) и ZnPcF₁₆ (в).

Данные анализа морфологии пленок показывают, что поверхность пленок ZnPc состоит из округлых зерен (кристаллитов) размером в среднем 50-70 нм и имеет среднеквадратичное значение шероховатости (среднеквадратичное отклонение профиля поверхности относительно базовой линии) 14.2 нм. Пленка ZnPcF₄, имеющая величину среднеквадратичной шероховатости 6.7 нм, более рыхлая и сформирована из азимутально-разупорядоченных удлиненных кристаллитов размером 20-40 нм. Пленки ZnPcF₁₆ демонстрируют наличие округлых зерен с размером, заметно меньшим, чем у пленок ZnPc и ZnPcF₄, и характеризуется минимальными значениями среднеквадратичной шероховатости (4.2 нм) среди исследованных пленок фталоцианинов цинка. Подобная тенденция в морфологии пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов также наблюдается и в случае фталоцианинов кобальта и меди.

3.4.3. Структурные особенности и морфология пленок фталоцианинов металлов, имеющих неплоское строение

Пленки фталоцианинов $M\text{PcF}_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Pb}, \text{VO}$), которые имеют неплоское строение, осаждались в тех же условиях и исследовались методами РФА и АСМ [224,225]. В случае PbPc при осаждении пленок на стеклянную подложку образуется триклинная фаза с примесью моноклинной (рис. 49). Это подтверждается наличием интенсивного пика с $d = 11.86 \text{ \AA}$, соответствующего плоскости (011), и пика с $d = 3.97 \text{ \AA}$, соответствующего плоскости (033), которые присутствуют на дифрактограмме моноклинного PbPc. Наличие на дифрактограмме слабых пиков с $d = 12.94 \text{ \AA}$ и $d = 7.07 \text{ \AA}$ подтверждает содержание примесной моноклинной фазы, так как этот пик также присутствует на дифрактограмме порошка моноклинной фазы PbPc [6]. При осаждении PbPcF₄ в тех же условиях

образуются пленки тетрагональной модификации, что совпадает с модификацией монокристалла, а кристаллиты в пленках преимущественно ориентированы вдоль плоскости (110).

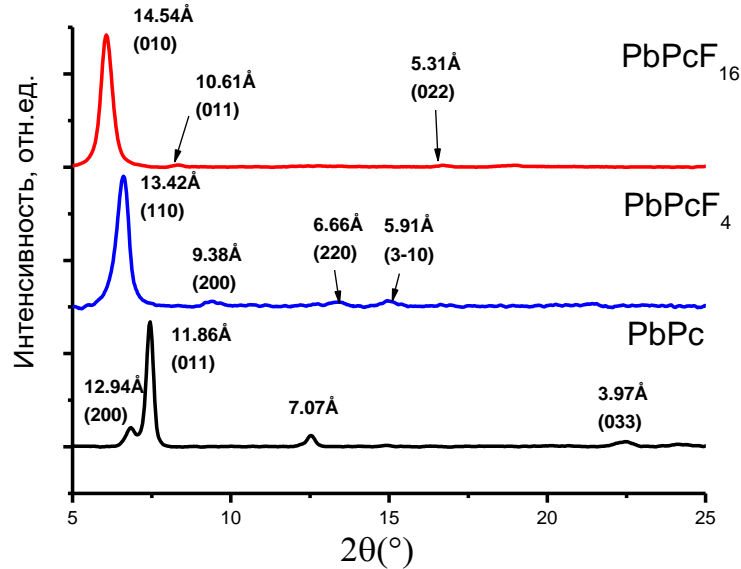


Рисунок 49. Дифрактограммы пленок PbPc, PbPcF₄ и PbPcF₁₆.

На дифрактограмме пленок PbPcF₁₆ наблюдается интенсивный пик $d = 14.54 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6.15^\circ$) (рис. 49). Большинство кристаллитов в пленке ориентированы вдоль плоскости (010), однако имеется небольшое количество кристаллитов, ориентированных вдоль плоскости (011). Углы наклона молекул фталоцианина относительно поверхности подложки составили 36.5° и 85.6° (для двух независимых молекул в элементарной ячейке) в случае PbPc, 90° в случае PbPcF₄ и 71° для молекул PbPcF₁₆.

Структура пленок незамещенного и фторзамещенных фталоцианинов ванадила также была исследована при помощи рентгенофазового анализа. Дифрактограмма пленки VOPc (рис. 50) содержит один сильный дифракционный пик с $d_0 = 11.68 \text{ \AA}$ и три слабых пика с межплоскостными расстояниями, равными $d_0/2$, $d_0/3$ и $d_0/4$, что соответствует известному в литературе полиморфу VOPc II (триклинная модификация) [132]. Это указывает на то, что кристаллиты VOPc имеют сильную предпочтительную ориентацию относительно поверхности подложки (010).

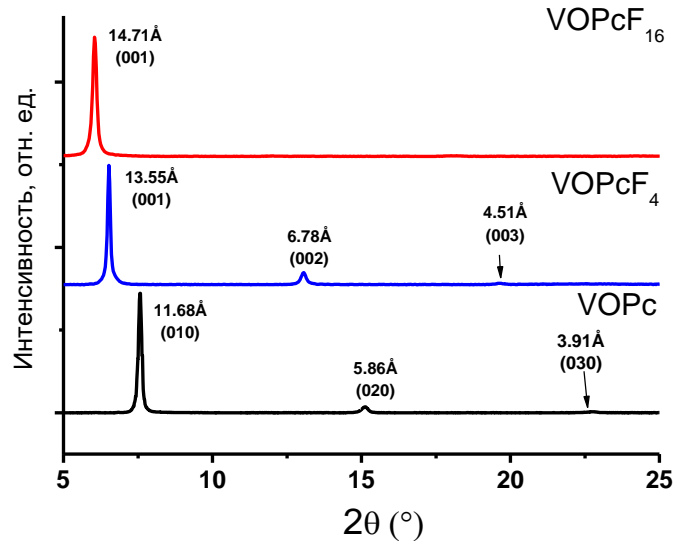


Рисунок 50. Дифрактограммы пленок VOPc, VOPcF₄ и VOPcF₁₆.

Подобно VOPc на дифрактограмме пленки VOPcF₄ имеется интенсивный пик с $d_0 = 13.55 \text{ \AA}$ (001) и несколько дифракционных пиков с межплоскостными расстояниями, равными $d_0/2$, $d_0/3$ и $d_0/4$, что указывает на ее сильную предпочтительную ориентацию вдоль плоскости (001), однако при этом необходимо отметить, что тетрафторзамещенные фталоцианины ванадила кристаллизуются в неизвестной нам модификации, отличной от его монокристалла (рис. 50). Что касается гексадекафторзамещенных фталоцианинов ванадила, дифрактограмма пленок VOPcF₁₆ содержит один интенсивный пик с $d_0 = 14.71 \text{ \AA}$ (001) и ряд едва заметных пиков, которые принадлежат той же группе кристаллографических плоскостей. Из полученных данных можно сделать вывод, что пленки VOPcF₁₆ имеют преимущественную ориентацию кристаллитов вдоль плоскости (001). Сравнивая межплоскостные расстояния для пленок гексадекафторзамещенного фталоцианина ванадила с теоретическими дифрактограммами полученных монокристаллов β -VOPcF₁₆ и γ -VOPcF₁₆, можно сделать вывод, что, как и в случае тетрафторзамещенного фталоцианина ванадила, VOPcF₁₆ кристаллизуется в неизвестной нам модификации, отличной от его монокристалла. Углы наклона молекул относительно поверхности подложки оценить не удастся в связи с тем, что пленки фторзамещенных фталоцианинов ванадила состоят из модификаций, для которых не были установлены кристаллические структуры.

Морфология пленок $M\text{PcF}_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Pb}, \text{VO}$) также была изучена методом АСМ. На рисунке 51 в качестве примера представлены изображения поверхности пленок PbPc , PbPcF_4 и PbPcF_{16} . Поверхность пленок PbPc состоит из округлых зерен диаметром

10-30 нм, значение среднеквадратичной шероховатости составляет 10 нм. Поверхность пленки PbPcF_4 заметно отличается и сформирована из небольших стержнеобразных кристаллитов размером > 40 нм, ориентированных перпендикулярно или под углом к поверхности подложки. Среднеквадратичная шероховатость пленки PbPcF_4 составляет 35 нм. Пленки PbPcF_{16} характеризуются наименьшим значением среднеквадратичной шероховатости (7 нм) и состоят из более мелких округлых зерен.

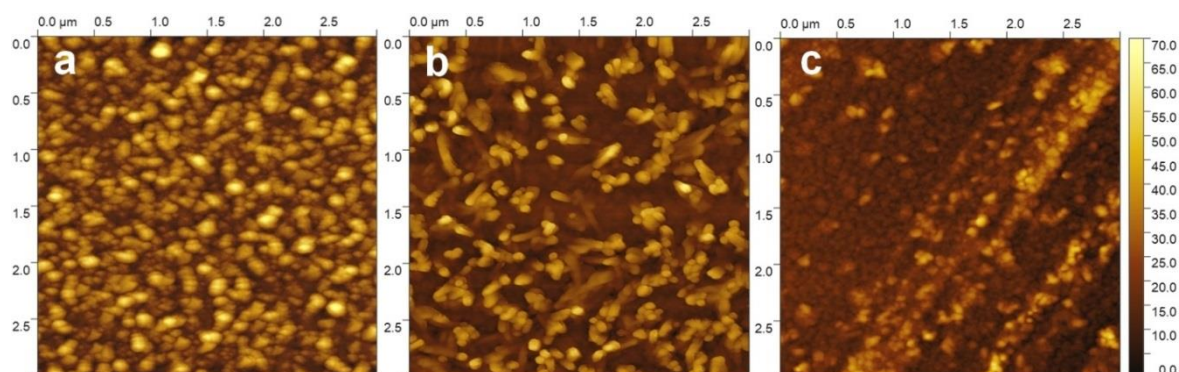


Рисунок 51. Изображения, полученные методом АСМ, пленок PbPc (а), PbPcF_4 (б) и PbPcF_{16} (с)

3.4.4. Влияние отжига пленок фталоцианинов металлов на их структурные особенности

Как было упомянуто ранее, фталоцианины металлов склонны к полиморфизму. Фазовый переход из одной модификации в другую при нагревании в ориентированных пленках незамещенных фталоцианинов кобальта, цинка и меди изучен достаточно хорошо: переход из α - MPc в β -модификацию происходит при отжиге пленок при температуре свыше 200°C [116,117]. Чтобы исследовать возможность фазового перехода в пленках фторзамещенных фталоцианинов металлов, а также в пленках незамещенных фталоцианинов ванадила и свинца, образцы подвергались отжигу в диапазоне температур 150 - 250°C в течении нескольких часов. В случае MPc ($\text{M} = \text{Pb}, \text{VO}$) и MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Pb}$) при нагревании практически не наблюдается изменение положения максимумов пиков на дифрактограммах пленок, увеличивается лишь интенсивность пиков, что свидетельствуют об увеличении степени кристалличности пленок, однако фазовый переход при этом не происходит. Такое поведение продемонстрировано на примере пленок VOPc на рисунке 52.

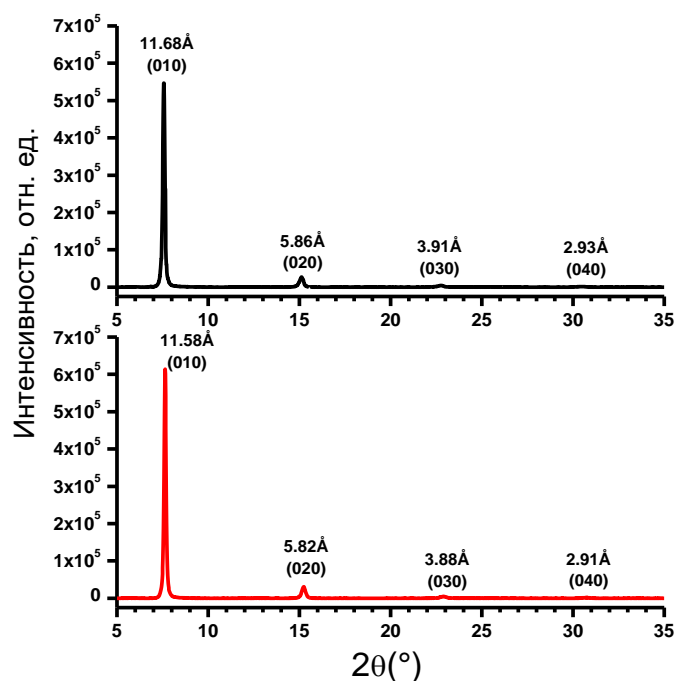


Рисунок 52. Дифрактограммы плёнок VOPc до (черная) и после (красная) нагревания при температуре 250°C в течение 24 часов.

Отжиг пленок VOPc при 250°C приводит к небольшому изменению межплоскостных расстояний (не более 0.1 Å), увеличению интенсивности пиков (от $5.5 \cdot 10^5$ до $6.1 \cdot 10^5$ для самого интенсивного пика на дифрактограмме) и к уменьшению параметра FWHM (полная ширина пика на уровне половинной высоты). Эти изменения связаны с улучшением кристалличности пленки VOPc после нагревания. Изменения электронных спектров поглощения и КР-спектров пленок после нагревания также не наблюдались. Аналогичные результаты были получены для пленок PbPcF_x , однако следует отметить, что длительный отжиг (>3 ч.) пленок фторзамещенных фталоцианинов свинца при температуре 250°C приводит к их частичной деградации.

Для фторзамещенных фталоцианинов фазовый переход наблюдался лишь в случае фторзамещенных фталоцианинов ванадила и был наиболее выражен для пленок VOPcF_{16} (рис. 53).

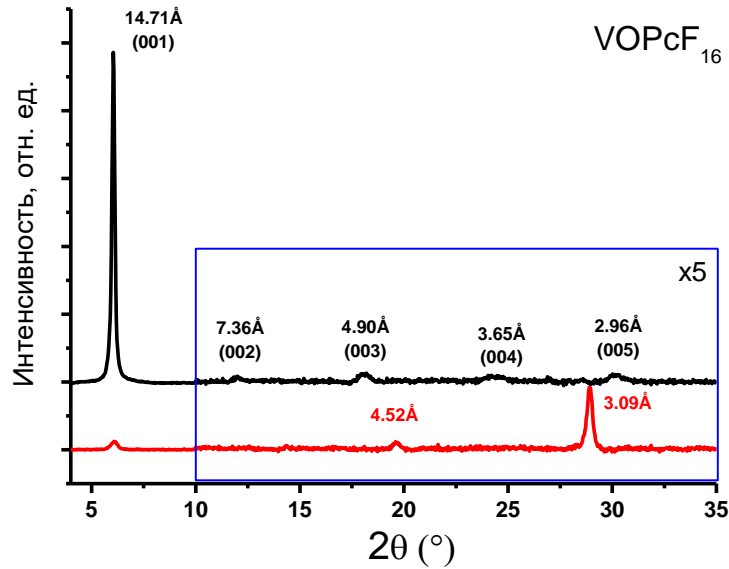


Рисунок 53. Дифрактограммы плёнок VOPcF₁₆ до (черная) и после (красная) нагревания при температуре 200°C в течение 24 часов.

Как было описано ранее, дифрактограмма пленки гексадекафторзамещенного фталоцианина ванадила содержит интенсивный пик с $d_0 = 14.71 \text{ \AA}$ и ряд менее интенсивных пиков, принадлежащих к одной и той же группе кристаллографических плоскостей. Таким образом, в процессе осаждения образуются ориентированные пленки неизвестной новой кристаллической модификации VOPcF₁₆, отличной от модификаций β - и γ -VOPcF₁₆, для которых была определена кристаллическая структура. После отжига на воздухе в течение 24 часов при температуре 200°C на дифрактограмме пленок VOPcF₁₆ наблюдаются существенные изменения: интенсивность пика $d_0 = 14.71 \text{ \AA}$ уменьшается более чем в 20 раз, и появляются новые пики с межплоскостными расстояниями 3.09 Å и 4.52 Å. Дифрактограмма пленки после отжига схожа с теоретической дифрактограммой модификации γ -VOPcF₁₆. Таким образом, происходит фазовый переход из ориентированной неизвестной нам фазы VOPcF₁₆ в γ -модификацию, в которой кристаллиты не имеют преимущественной ориентации. Интересно отметить, что фазовый переход в пленках сопровождается изменением их цвета: пленка до отжига имеет насыщенно зеленый оттенок, а после отжига – голубой (рис. 54), что также находит отражения в ЭСП (рис. 55). Электронные спектры поглощения пленок VOPcF₁₆ характеризуются наличием Q-полосы, характерной для пленок фталоцианинов металлов.



Рисунок 54. Изображение плёнок VOPcF_{16} до (сверху) и после (снизу) нагрева при температуре 200° в течение 1 часа.

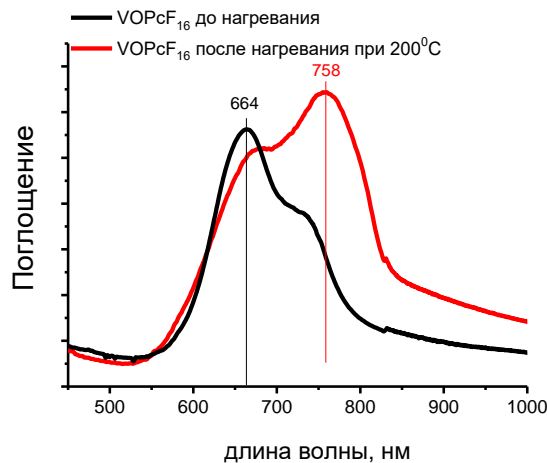


Рисунок 55. ЭСП-спектры пленок VOPcF_{16} до и после нагрева при температуре 200°C в течение 1 часа.

До отжига Q-полоса в ЭСП пленки VOPcF_{16} характеризуется максимумом полосы при 664 нм и плечом при 738 нм. После отжига наблюдается bathochromic shift Q-полосы и появляется пик с максимумом при 758 нм. Такое изменение в спектре является дополнительным свидетельством фазового перехода в пленках гексадекафторзамещенного фталоцианина ванадила, так как в пленках фталоцианинов вид и положение Q-полосы связаны с упаковкой молекул фталоцианинов [102,103] (см. главу 1.4.1).

Также фазовый переход наблюдался и в случае тетрафторзамещенного фталоцианина ванадила. VOPcF_4 при осаждении на подложку кристаллизуется в неизвестной нам фазе, которая не совпадает с его монокристаллом. Дифрактограммы пленок VOPcF_4 после отжига при 250°C в течение суток имеют отличный вид от исходных (рис. 56).

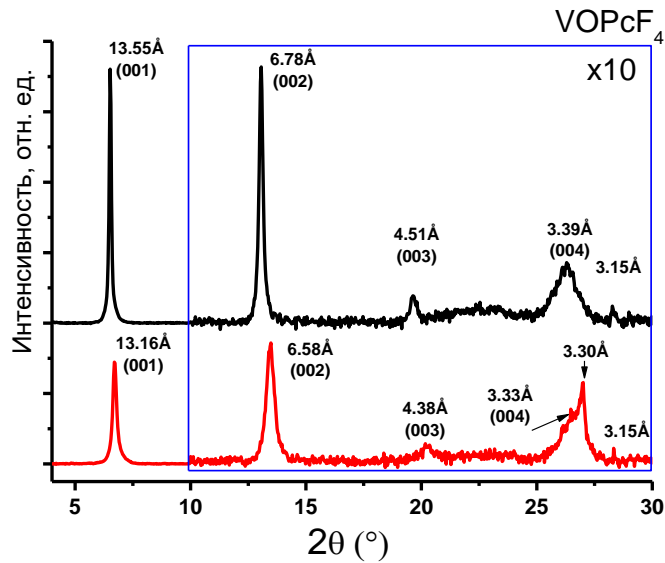


Рисунок 56. Дифрактограммы плёнок VOPcF₄ до (черная) и после (красная) нагревания при температуре 250°C в течение 24 часов.

Положение всех наблюдаемых пиков на дифрактограммах смещается в сторону больших углов 2θ (вплоть до 0.39 Å), что указывает на заметное уменьшение ПЭЯ. Также появляется новый пик при 3.3 Å, соответствующий наиболее интенсивному пику (2–2–2) триклинной фазы, определенной нами по результатам рентгеноструктурного анализа. Кроме того, существенно уменьшаются интенсивности пиков, и происходит увеличение параметра FWHM (полная ширина пика на уровне половинной высоты). Такое поведение может быть связано с тем, что молекулы фталоцианина ванадила сдвигаются друг относительно друга или меняют свою ориентацию. Все эти факты свидетельствуют о том, что отжиг пленок при 250°C приводит к частичному фазовому переходу из неизвестной низкотемпературной кристаллической модификации в триклинную.

Также была исследована морфология пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов до и после нагревания при температуре 250°C в течении нескольких часов (рис. 57).

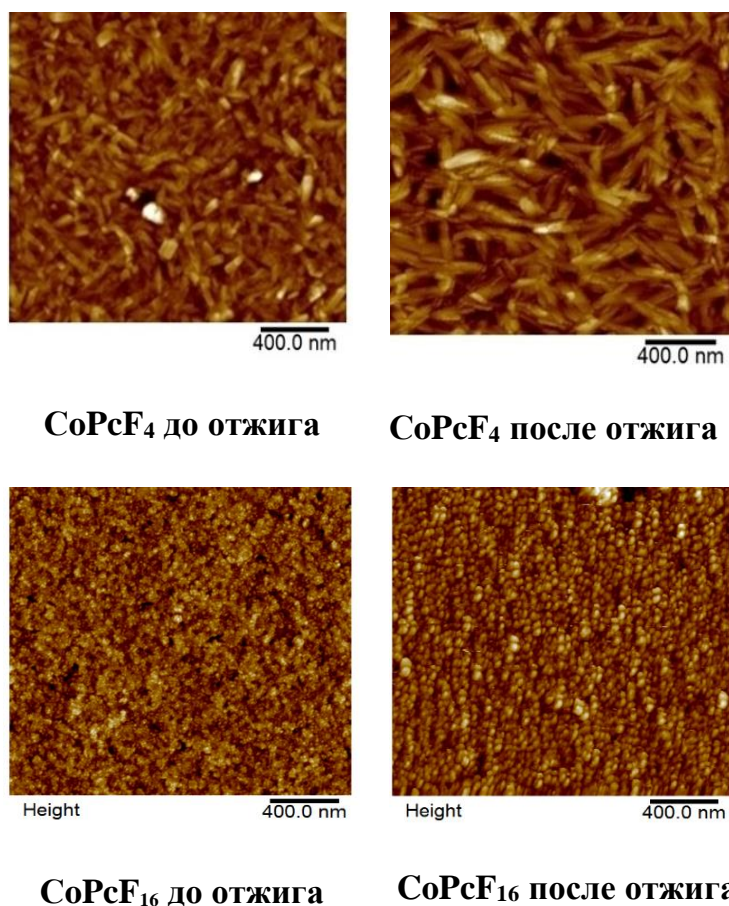


Рисунок 57. Изображения, полученные методом АСМ, пленок CoPcF_4 , CoPcF_{16} до и после отжига при температуре 250°C в течение 6 часов.

Данные анализа морфологии пленок методом атомно- силовой микроскопии показывают, что после нагревания наблюдается заметное увеличение размеров кристаллитов, при этом пленка становится более пористой и ее среднеквадратичная шероховатость увеличивается. Например, в случае пленок CoPcF_4 размер кристаллитов при нагревании растет в 2-3 раза, а значение среднеквадратичной шероховатости увеличивается от 4.1 нм до отжига до 5.4 нм после отжига.

Заключение. Были получены ориентированные пленки исследуемых фталоцианинов металлов MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{VO}, \text{Pb}$) методом физического осаждения из газовой фазы. Методом рентгенофазового анализа были изучены их структурные особенности, а также морфология пленок при помощи атомно-силовой микроскопии. Показано, что в отличие от незамещенных фталоцианинов металлов при нагревании пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов MPcF_x ($x = 4, 16$, $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{VO}, \text{Pb}$) при температуре $200\text{-}250^\circ\text{C}$ фазовый переход не наблюдается, исключением являются пленки VOPcF_4 и VOPcF_{16} .

3.5. Сенсорные свойства пленок фталоцианинов металлов

Систематическое исследование зависимости сенсорных свойств пленок от типа центрального металла-комплексообразователя и введения фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо было проведено на примере незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$) [224,225,239]. Пленки $FePCF_x$ и $PdPCF_x$ были исключены из этого ряда, т.к. пленки $FePCF_x$ деградируют при нагревании на воздухе, а пленки $PdPCF_4$ по невыясненным причинам оказались непроводящими. В качестве основного аналита был выбран аммиак, сенсорный отклик всех пленок исследовался в диапазоне концентраций аммиака от 1 до 50 ppm. Для пленок, обладающих максимальным сенсорным откликом на аммиак, было проведено более детальное исследование сенсорных свойств. Все измерения сенсорного отклика пленок проводились в динамическом режиме при комнатной температуре в одинаковых условиях (более подробно методика исследования сенсорного отклика описана в разделе 2.8.).

3.5.1. Общая характеристика сенсорных свойств пленок фталоцианинов металлов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$)

Сенсорный отклик пленок был исследован адсорбционно-резистивным методом. Для этого пленки наносились на подложки со встречно-штыревыми электродами методом физического осаждения из газовой фазы, затем помещались в газовую ячейку, куда при постоянной продувке воздухом вводились заданные концентрации газов-аналитов. Все пленки исследованных $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$) осаждались в одинаковых условиях, толщина пленок составляла 100-150 нм. Типичный сенсорный отклик на аммиак представлен на примере пленок $CoPCF_4$ и $CoPCF_{16}$ на рисунке 58.

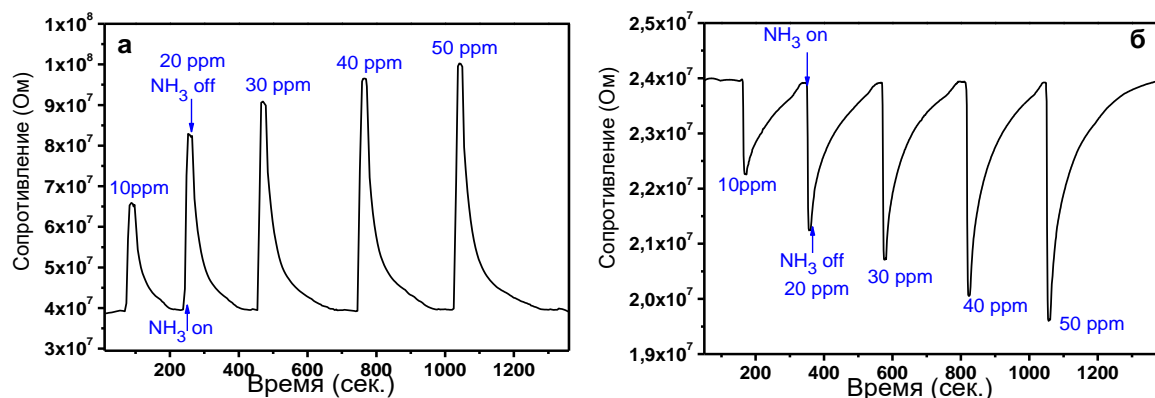


Рисунок 58. Сенсорный отклик пленок $CoPCF_4$ (а) и $CoPCF_{16}$ (б) на аммиак (10-50 ppm).

Для всех исследованных пленок фталоцианинов металлов характерен обратимый сенсорный отклик при комнатной температуре: при введении газа-аналита в измерительную ячейку наблюдается заметное изменение сопротивления, а после прекращения подачи аммиака - возвращается к исходному значению.

В случае незамещенных и тетрафторзамещенных фталоцианинов всех исследуемых металлов при введении аммиака сопротивление пленок увеличивается (рис. 58(a)). Это связано с тем, что MPc и $MPcF_4$ являются полупроводниками p-типа, и такое поведение для них типично. Адсорбция аммиака, который является донором электронов, приводит к уменьшению проводимости пленок MPc и $MPcF_4$ за счёт рекомбинации электронов и дырок. Механизм сенсорного отклика пленок фталоцианинов достаточно хорошо изучен в литературе [244,245] и более подробно описан в разделе 1.7.2.

В отличие от MPc и $MPcF_4$, пленки $MPcF_{16}$ демонстрируют заметное уменьшение сопротивления при взаимодействии с электронодонорными молекулами NH_3 (рис. 58(б)). Известно, что благодаря влиянию фторзаместителей перфторированные фталоцианины металлов являются полупроводниками n-типа [133,246]. В этом случае при адсорбции молекул аммиака происходит увеличение количества носителей заряда, а именно электронов, в связи с чем происходит уменьшение сопротивления пленки перфторированного фталоцианина металла [246,247]. Такое поведение наблюдалось для всех исследованных фторзамещенных фталоцианинов металлов. Времена отклика для пленок MPc варьировались от 5 до 30 секунд, для пленок $MPcF_4$ - от 15 до 40 секунд и для $MPcF_{16}$ - от 30 до 50 секунд в зависимости от концентрации газа-аналита, при этом времена релаксации не превышали пяти минут.

3.5.2. Сравнительный анализ сенсорных свойств фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$)

Для изучения влияния молекулярной структуры фталоцианинов металлов на сенсорные свойства их пленок было проведено исследование сенсорных откликов пленок $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$) на аммиак в диапазоне концентраций от 10 до 50 ppm. Графики зависимости сенсорного отклика от концентрации NH_3 для незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов различных металлов представлены на рис. 59. Величина относительного сенсорного отклика вычислялась как $R_n = (R - R_0) / R_0$, где R – текущее сопротивление пленки фталоцианина металла при определенной концентрации газа-аналита, а R_0 - сопротивление пленки до ввода анализа в газовую ячейку.

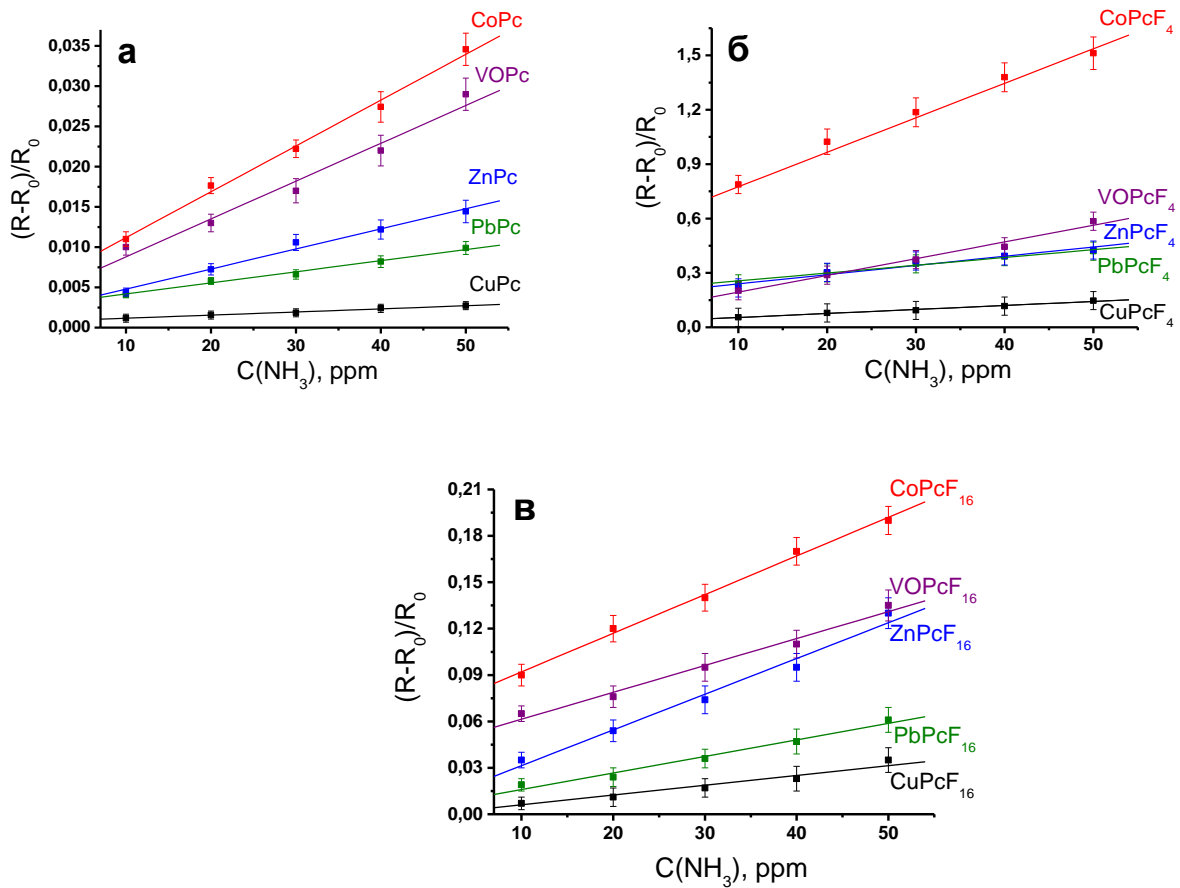


Рисунок 59. Графики зависимости сенсорного отклика от концентрации аммиака для пленок незамещенных (а) и фторзамещенных (б, в) фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$).

Погрешности, представленные на графиках, определялись по данным 5 измерений различных образцов плёнок фталоцианинов металлов. Величина сенсорного отклика пленок на аммиак уменьшается в ряду $CoPcF_x > VOPcF_x > ZnPcF_x > PbPcF_x > CuPcF_x$ как в случае незамещенных (рис. 59а), так и фторзамещенных производных (рис. 59б, в). Например, сенсорный отклик пленок $CoPc$ по отношению к 30 ppm аммиака примерно в 1.2 раза выше по сравнению с откликом пленок $VOPc$, более чем в 2 раза выше по сравнению с пленками $ZnPc$ и более чем в 3 раза выше, чем сенсорный отклик для $PbPc$. Наименьший сенсорный отклик характерен для пленок $CuPc$ – примерно в 10 раз ниже, чем у пленок $CoPc$ (рис. 59а). Еще более заметная разница наблюдается в случае пленок $MPcF_4$ и $MPcF_{16}$, например, сенсорный отклик пленок $CoPcF_4$ на 30 ppm аммиака более чем 3 раза выше отклика пленок $ZnPcF_4$, $VOPcF_4$, $PbPcF_4$ и в 13 раз выше по сравнению с пленками $CuPcF_4$. В то же время величины сенсорного отклика пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов ванадила, цинка и свинца меньше различаются между собой, но

тенденция уменьшения отклика в ряду $\text{VOFcF}_x > \text{ZnFcF}_x > \text{PbFcF}_x$ сохраняется (рис. 59б). В случае CoFcF_{16} величина сенсорного отклика в 2-4 раза выше по сравнению с пленками ZnFcF_{16} , VOFcF_{16} , PbFcF_{16} и в примерно в 10 раз выше по сравнению с пленками CuFcF_{16} (рис. 59в).

Для возможного объяснения данной тенденции был произведен квантово-химический расчет параметров взаимодействия комплексов фталоцианинов металлов с аммиаком. Из литературы известно, что наиболее энергетически выгодным положением для адсорбции молекулы аммиака является катион металла-комплексобразователя в молекуле фталоцианина (рис. 60) [204,206]. В работе [249] данный вывод подтверждался экспериментальными результатами, полученными методом ИК-спектроскопии. Сравнительный анализ ИК-спектров пленок MFCF_{16} ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) показал, что при взаимодействии с аммиаком наблюдается только сдвиг тех полос колебаний, в которых принимает участие металл-комплексобразователь.

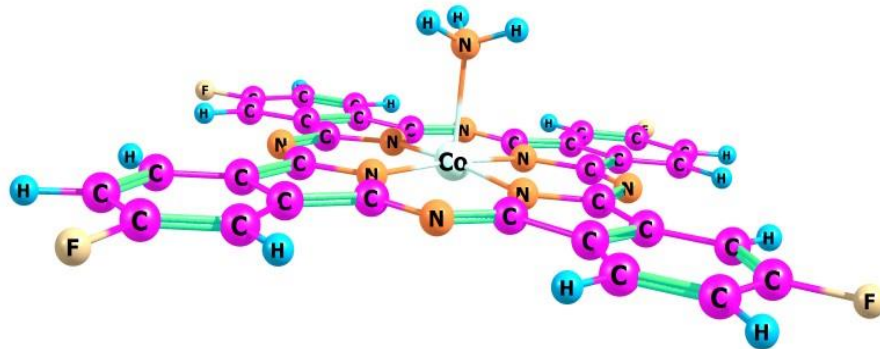


Рисунок 60. Схематическое изображение координации молекулы аммиака к CoFcF_4 .

Прочность и природа связывания NH_3 с MFC , MFCF_4 и MFCF_{16} оценивались посредством квантово-химических вычислений методом BP86/def2-SVP с использованием полумпирического дисперсионного потенциала Grimme в программном пакете ORCA(GAMESS) при сотрудничестве с к.ф.-м.н. Красновым П.О. (ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет", г. Красноярск). В таблице 19 представлены энергии связи NH_3 с MFC , MFCF_4 и MFCF_{16} и эффективные заряды атомов металлов в молекулах фталоцианинов.

Энергия связи NH_3 с MPc , MPcF_4 и MPcF_{16} и эффективные заряды атомов металлов в молекулах фталоцианинов металлов MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{VO}$)

Комплекс	E_b , эВ	Эфф. заряд атома металла без NH_3	Эфф. заряд атома металла с NH_3
$\text{CoPc}\cdots\text{NH}_3$	-1.14	0.630	0.497
$\text{CoPcF}_4\cdots\text{NH}_3$	-1.16	0.632	0.498
$\text{CoPcF}_{16}\cdots\text{NH}_3$	-1.20	0.641	0.504
$\text{CuPc}\cdots\text{NH}_3$	-0.62	0.468	0.412
$\text{CuPcF}_4\cdots\text{NH}_3$	-0.63	0.471	0.414
$\text{CuPcF}_{16}\cdots\text{NH}_3$	-0.68	0.481	0.420
$\text{ZnPc}\cdots\text{NH}_3$	-1.06	0.673	0.629
$\text{ZnPcF}_4\cdots\text{NH}_3$	-1.08	0.675	0.629
$\text{ZnPcF}_{16}\cdots\text{NH}_3$	-1.14	0.685	0.636
$\text{VOPc}\cdots\text{NH}_3$	-0.66	0.805	0.716
$\text{VOPcF}_4\cdots\text{NH}_3$	-0.67	0.807	0.717
$\text{VOPcF}_{16}\cdots\text{NH}_3$	-0.71	0.814	0.721
$\text{PbPc}\cdots\text{NH}_3$	-0.56	0.757	0.728
$\text{PbPcF}_4\cdots\text{NH}_3$	-0.58	0.763	0.733
$\text{PbPcF}_{16}\cdots\text{NH}_3$	-0.62	0.785	0.752

В основе образования данной связи лежит смещение электронной плотности с молекулы аммиака на молекулы фталоцианинов через атом металла, в результате которого NH_3 приобретает положительный эффективный заряд, увеличивающийся в ряду $\text{MPc}\cdots\text{NH}_3$, $\text{MPcF}_4\cdots\text{NH}_3$ и $\text{MPcF}_{16}\cdots\text{NH}_3$. Из полученных данных следует, что с увеличением числа атомов фтора, замещающих периферийные атомы водорода, происходит увеличение прочности связывания молекулы аммиака с фталоцианинами металлов. Величина положительного эффективного заряда атома металла при связывании NH_3 уменьшается, то есть металл выступает в качестве акцептора электронов. Анализируя влияние природы атома металла на прочность связывания молекулы аммиака, стоит отметить, что энергия связи металл-аммиак (E_b) уменьшается в следующем ряду $\text{CoPcF}_x > \text{ZnPcF}_x > \text{VOPcF}_x > \text{CuPcF}_x > \text{PbPcF}_x$. В случае фталоцианинов металлов, имеющих плоское строение, а именно фталоцианинов кобальта, цинка и меди экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими, однако в случае фталоцианинов, имеющих неплоское строение (VOPcF_x и PbPcF_x), имеется некоторая несогласованность. Было показано, что

из-за неплоского строения молекулы, в случае фталоцианинов ванадила и свинца характер их взаимодействия с молекулой NH_3 меняется. В случае фталоцианинов ванадила существует два возможных направления присоединения молекулы аммиака к фталоцианинам ванадила. В первом случае она координируется атомом азота к атому ванадия, как показано на рисунке 61а, во втором случае – непосредственно со стороны атома кислорода (рис. 61б).

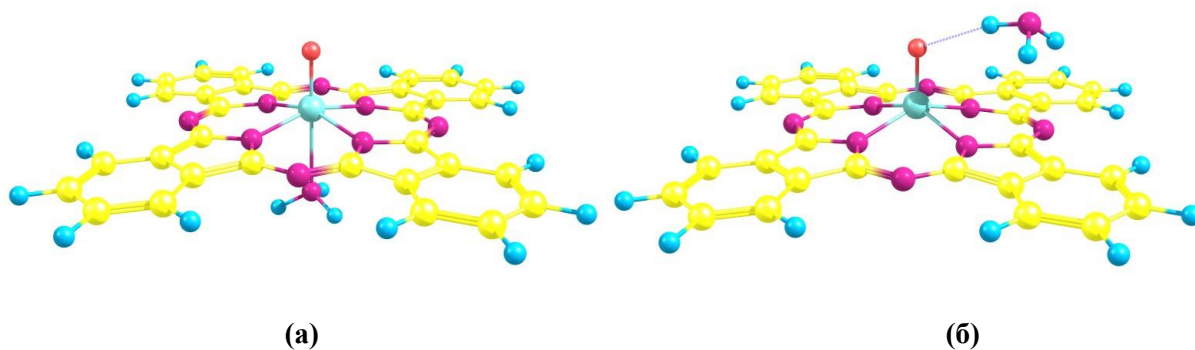


Рисунок 61. Возможные расположения молекулы NH_3 относительно VOPc: в шестом координационном положении атома ванадия (а) и со стороны атома кислорода (б).

Более прочное связывание молекулы NH_3 наблюдается в случае первого способа её координации. Во втором случае связь с молекулой аммиака в несколько раз слабее, хотя её вклад в общее энергию связи пренебречь нельзя.

В случае фталоцианинов свинца также были рассмотрены два возможных направления присоединения молекулы аммиака. Помимо прямого взаимодействия свинец-азот наблюдается ещё и образование водородной связи между атомами водорода аммиака и мостиковыми атомами азота (N_β) фталоцианина, однако её вклад в общее взаимодействие также существенно меньше (рис. 62).

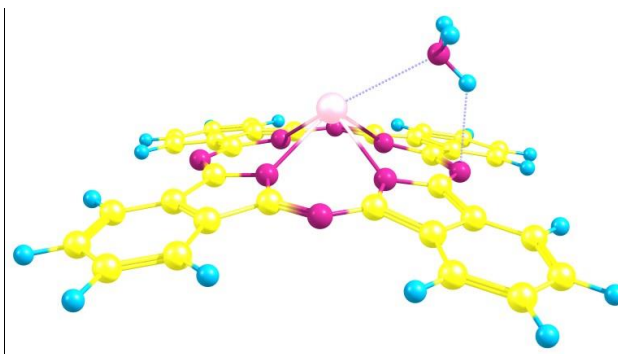


Рисунок 62. Возможное расположение молекулы NH_3 относительно PbPc.

Таким образом, в случае фталоцианинов, имеющих неплоское строение, необходимо учитывать несколько вариантов координации молекулы аммиака к молекуле фталоцианина. Несмотря на то, что энергия связи при таких вариантах координации молекулы аммиака существенно меньше, чем E_b представленная в таблице 19 (для координации к металлу-комплексообразователю), ей пренебречь нельзя, и она вносит вклад в общее взаимодействие.

Также известно, что на сенсорный отклик пленок существенно влияет их морфология [129,199,207]. Анализ данных, полученных методом АСМ показывает, что среднеквадратичная шероховатость пленок фталоцианинов свинца и ванадила существенно превышает величину среднеквадратичной шероховатости пленок фталоцианинов меди, что, по-видимому, приводит к увеличению площади активной поверхности пленок и способствует росту их сенсорного отклика на аммиак.

Помимо влияния центрального металла-комплексообразователя, была исследована зависимость сенсорного отклика от введения фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо. На рисунке 63 для примера показана зависимость сенсорного отклика пленок фталоцианинов цинка и ванадила от концентрации аммиака.

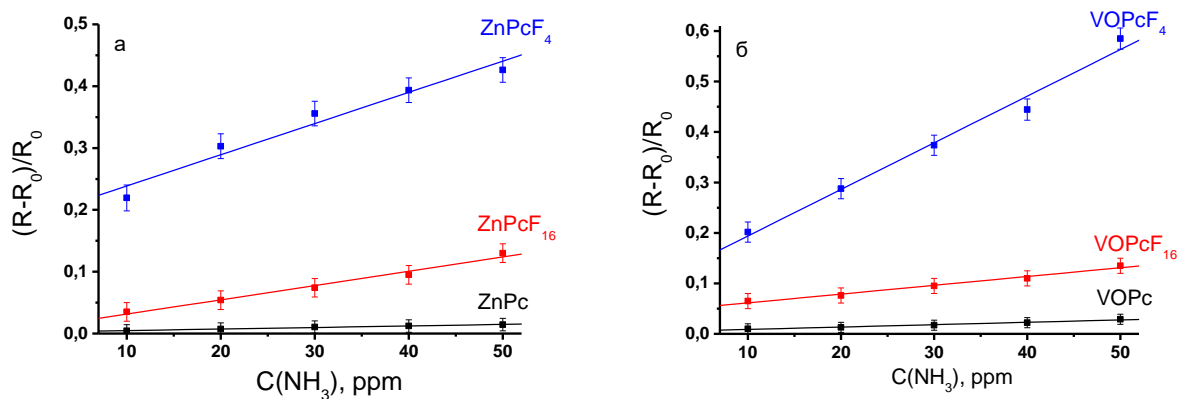


Рисунок 63. Графики зависимости сенсорного отклика пленок незамещенных и фторзамещённых фталоцианинов цинка (а) и ванадила (б) от концентрации аммиака.

Анализ полученных данных показывает, что фторзамещенные фталоцианины обладают большим сенсорным откликом по сравнению с незамещенными, при этом наибольший сенсорный отклик наблюдается для пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов. Такая закономерность наблюдается для всех исследованных фталоцианинов металлов. Например, величина сенсорного отклика по отношению к 30 ppm аммиака для пленок $MPcF_4$ ($M = Zn, VO$) в 4-5 раз выше, чем сенсорный отклик пленок $MPcF_{16}$

($M = \text{Zn}, \text{VO}$) и в 20-30 раз выше, чем в случае пленок MPc ($M = \text{Zn}, \text{VO}$). Как было показано выше, по данным квантово-химического расчета изменение эффективного заряда на центральном металле и энергия связи фталоцианинов с аммиаком увеличивается в ряду $\text{MPc}\cdots\text{NH}_3 < \text{MPcF}_4\cdots\text{NH}_3 < \text{MPcF}_{16}\cdots\text{NH}_3$. То есть, согласно данным теоретического расчета (табл. 19) без учета других факторов наибольший сенсорный отклик должен наблюдаться для пленок MPcF_{16} , однако по результатам экспериментальных исследований максимальным сенсорным откликом обладают пленки MPcF_4 .

Такое поведение может быть связано с тем, что сенсорные свойства пленок фталоцианинов определяются не только типом и количеством заместителей во фталоцианиновом макроцикле, но и морфологией поверхности самой пленки. Данные анализа морфологии пленок методом атомной силовой микроскопии на примере фторзамещенных фталоцианинов цинка (рис. 64) показывают, что поверхность пленок ZnPcF_4 более рыхлая и характеризуется большей шероховатостью. Например, среднеквадратичная шероховатость пленок ZnPcF_4 составляет 6.7 нм, в то время как пленок ZnPcF_{16} – 4.2 нм (раздел 3.4).

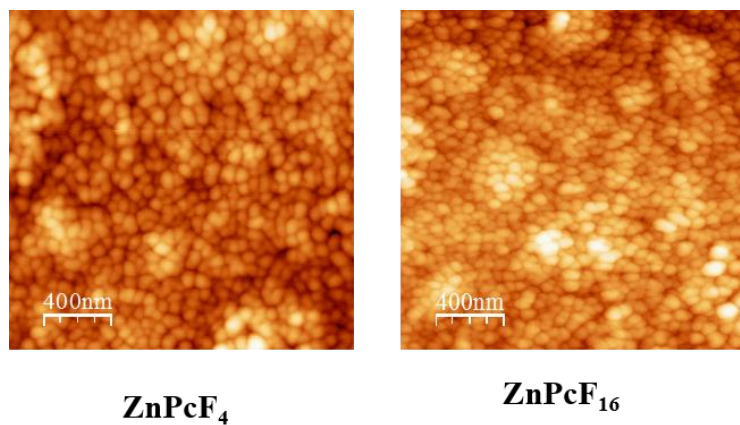


Рисунок 64. Изображения, полученные методом АСМ, пленок ZnPcF_4 и ZnPcF_{16} .

Помимо морфологии, на величину сенсорного отклика пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов может также влиять тип проводимости и подвижность носителей заряда в пленках, однако это является предметом отдельного довольно трудоемкого исследования и в данной работе не рассматривалось. Отметим лишь, что пленки MPcF_4 проявляют свойства полупроводников р-типа, в то время как дальнейшей увеличение количества фтор-заместителей приводит к появлению проводимости n-типа.

Таким образом, пленки тетрафторзамещенных фталоцианина металлов проявляют больший сенсорный отклик по сравнению с пленками незамещенных и гексадекафторзамещенных аналогов.

3.5.3. Исследование влияния отжига пленок фталоцианинов металлов на их сенсорный отклик на аммиак

Известно, что отжиг пленок фталоцианинов металлов свыше 200°C приводит к изменению их фазового состава и морфологии и, как следствие, к изменению их сенсорных свойств. Так, в работах [137,138] на примере пленок незамещенных фталоцианинов металлов было показано, что отжиг приводил к стабилизации сенсорного отклика и повышению их чувствительности по отношению к анализатам. Для изучения влияния отжига исследуемых пленок MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{VO}$) на величину их сенсорного отклика на аммиак, были исследованы сенсорные характеристики пленок до и после отжига при температуре 250°C в течение 6 часов. На рисунке 65 представлены графики зависимости величины сенсорного отклика от концентрации аммиака на примере пленок фталоцианинов кобальта до и после отжига.

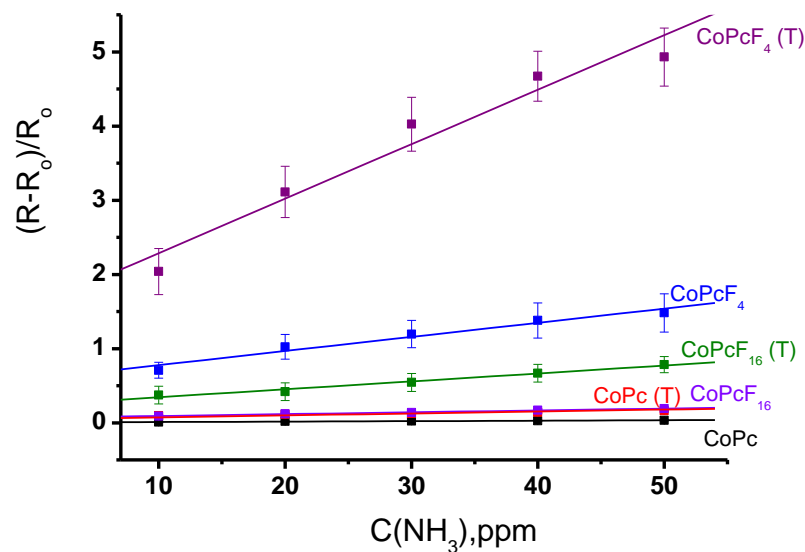


Рисунок 65. Графики зависимости сенсорного отклика от концентрации аммиака для пленок фторзамещенных и незамещенного фталоцианинов кобальта до и после отжига при температуре 250°C в течение 6 часов.

Из приведенных графиков видно, что сенсорный отклик пленок фталоцианинов кобальта на аммиак после отжига выше по сравнению с откликом исходных пленок. Для пленок фторзамещенных фталоцианинов относительный сенсорный отклик после отжига

увеличился в 3-4 раза, в то время как для пленок незамещенных фталоцианинов его увеличение составило 6-8 раз. Необходимо отметить, во всех случаях после отжига время отклика практически не изменилось, тогда как время релаксации увеличилось в 1.5 раза.

Увеличение чувствительности пленок к аммиаку после отжига можно объяснить изменениями их морфологии, а в случае незамещенных фталоцианинов металлов и фазового состава. На рисунке 66 представлены изображения, полученные методом АСМ, пленок CoPcF_4 и CoPcF_{16} до и после отжига. После отжига пленок при 250°C в течение 6 часов наблюдается увеличение размеров кристаллитов, при этом пленка становится более пористой, а ее среднеквадратичная шероховатость увеличивается с 4.1 до 5.4 нм (рис. 57). Также, согласно данным РФА, происходит увеличение степени кристалличности образцов (раздел 3.4.4). Указанные изменения морфологии пленки приводят к увеличению площади поверхности пленки и, как следствие, к увеличению величины сенсорного отклика, наблюдаемого в ходе экспериментов. Аналогичная закономерность наблюдается для всех остальных исследованных пленок MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{VO}$), исключение составляют только пленки VOPcF_{16} (рис. 66).

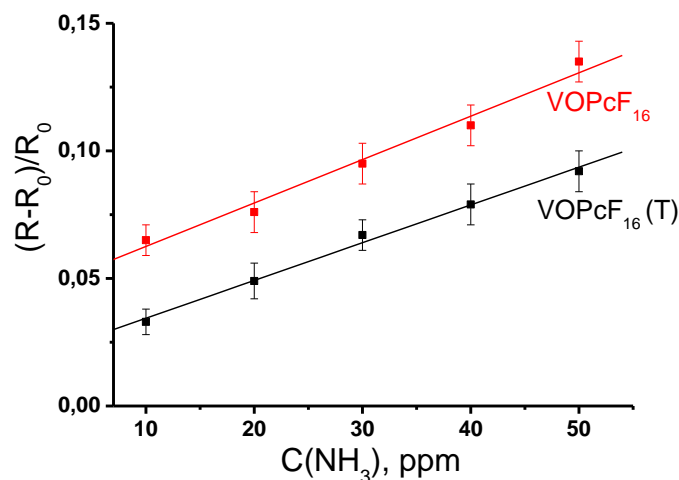


Рисунок 66. Графики зависимости сенсорного отклика от концентрации аммиака для пленок VOPcF_{16} до и после отжига при температуре 200°C в течение 1 часа.

Сенсорный отклик пленок VOPcF_{16} после отжига при температуре 200°C в течение 1 часа в 1.5-2 раза ниже, чем сенсорный отклик исходных пленок. Как было показано ранее, при отжиге пленок VOPcF_{16} происходит фазовый переход из ориентированной неизвестной нам фазы VOPcF_{16} в практически неориентированную γ -модификацию (более подробно описано в разделе 3.4.4.).

3.5.4. Детальное исследование сенсорных характеристик пленок на примере тетрафторзамещенного фталоцианина цинка.

Для практического применения активных слоев сенсоров помимо величины сенсорного отклика важными характеристиками являются предел обнаружения, воспроизводимость результатов измерений, селективность по отношению к аналиту, возможность работы сенсора в условиях повышенной влажности. Как было показано ранее, среди изученных пленок фталоцианинов максимальной чувствительностью к аммиаку обладали тетрафторзамещенные фталоцианины металлов. В данной главе представлено более детальное исследование сенсорных свойств на примере пленок $ZnPcF_4$. Сенсорный отклик пленок $ZnPcF_4$ измерялся в более широком диапазоне концентраций от 0.1 до 50 ppm, при циклировании, в присутствии других газов и при различной относительной влажности воздуха. Выбор диапазона концентраций аммиака был обусловлен тем, что, как уже описывалось ранее в литературной обзоре, аммиак является газом-биомаркером при диагностике заболеваний по составу выдыхаемого воздуха [172,173]. Так, его концентрация в составе выдыхаемого воздуха более 1 ppm указывает на наличие почечных патологий.

На рисунке 67 представлена зависимость сенсорного отклика пленок $ZnPcF_4$ на аммиак.

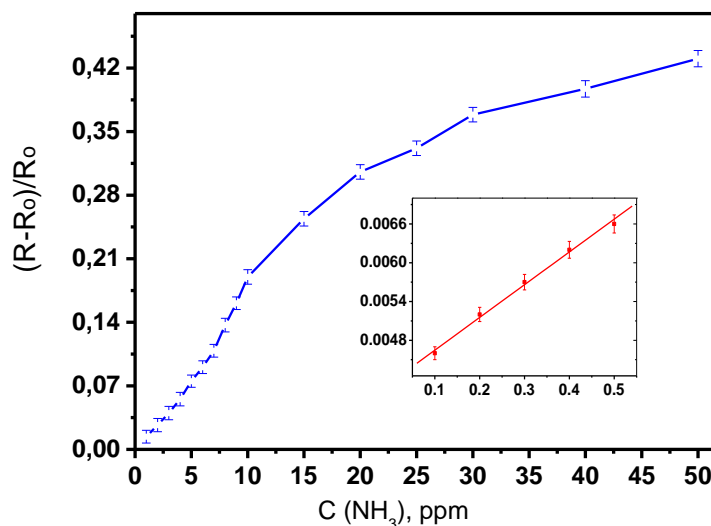


Рисунок 67. График зависимости сенсорного отклика пленок $ZnPcF_4$ от концентрации аммиака.

В области концентраций от 0.1 до 10 ppm наблюдается линейная зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака, которая описывается законом Генри. При концентрациях выше 10 ppm зависимость сенсорного отклика от концентрации аммиака стремится к стационарному значению и имеет вид изотермы Лэнгмюра.

Предел обнаружения оценивался по формуле $3 \cdot s/m$, где s - стандартное отклонение сенсорного отклика при концентрации 0.2 ppm, m – тангенс угла наклона прямой в диапазоне концентраций 0.1 – 10 ppm (рис. 67). Предел обнаружения аммиака для пленок MPcF_4 ($M = \text{Zn}, \text{Co}$) составил 0.1 ppm.

Воспроизводимость сенсорного отклика также является крайне важной характеристикой активного слоя химического сенсора. На рисунке 68 представлена зависимость сенсорного отклика пленок ZnPcF_4 от времени, полученная путем повторяющегося введения 1 ppm аммиака. Из графика видно, что циклирование не приводит к существенному изменению величины сенсорного отклика, систематическая погрешность при этом не превышает 5 %.

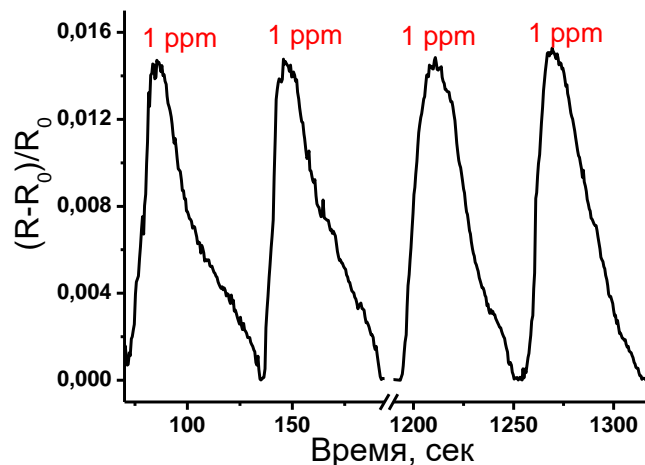


Рисунок 68. Временная зависимость сенсорного отклика пленок тетрафторзамещенного фталоцианина цинка от 1 ppm аммиака при его многократном введении.

Для исследованных пленок при введении 1 ppm NH_3 среднее время отклика составляет 17-20 секунд, время релаксации – менее 1 минуты. Также было исследовано время жизни пленок фталоцианинов металлов как активных слоев сенсорных устройств. Величина сенсорного отклика пленки, измеренная сразу после осаждения, а также после выдерживания на воздухе более одного месяца, практически не изменилась (погрешность измерений не превышала 5 %).

Для применения пленок фталоцианинов металлов для определения аммиака в составе выдыхаемого воздуха важно исследовать влияние влажности и присутствия мешающих определению аммиака газов на величину сенсорного отклика. В качестве мешающих газов был выбран CO_2 , а также пары некоторых летучих органических соединений такие, как ацетон, этанол, формальдегид. На рисунке 69 представлены результаты изменения величины сенсорного отклика на аммиак пленок ZnPcF_4 при различной относительной влажности воздуха (5 %, 30 %, 60 %).

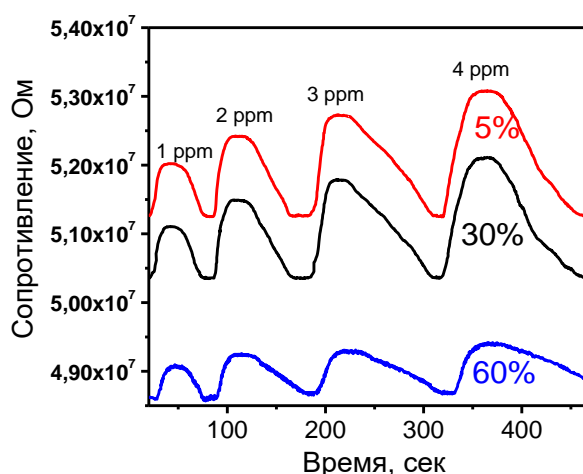


Рисунок 69. Сенсорный отклик пленок тетрафторзамещенного фталоцианина цинка, измеренный при различной относительной влажности воздуха.

Повышение относительной влажности воздуха от 5 % до 30 % практически не приводит к понижению величины сенсорного отклика, однако при этом наблюдается понижение исходного сопротивления пленок ZnPcF_4 . При повышении влажности до 60 % сенсорный отклик пленок уменьшается почти в 2 раза (рис. 69), однако его величина остается достаточно большой, что позволяет проводить определение аммиака при повышенной влажности воздуха. Такое поведение может быть связано с тем, что происходит конкурентная сорбция молекул H_2O на поверхности активного слоя, помимо этого может происходить растворение газообразного аммиака в парах воды. Таким образом, показана возможность определения аммиака при относительной влажности воздуха вплоть до 60 %.

Также проводилось измерение сенсорного отклика пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов цинка и кобальта в присутствии различных газов (10 ppm аммиака и 10000 ppm углекислого газа) и паров летучих органических соединений (1000 ppm ацетона, 10000 ppm формальдегида и этанола). На рисунке 70 представлена сравнительная диа-

грамма величин сенсорных откликов на различные аналиты для пленок $ZnPcF_4$. Исследованные пленки демонстрируют более высокую чувствительность к аммиаку по сравнению с другими аналитами, даже с учетом того, что концентрация мешающих определению аммиака газов составляла более 1000 ppm.

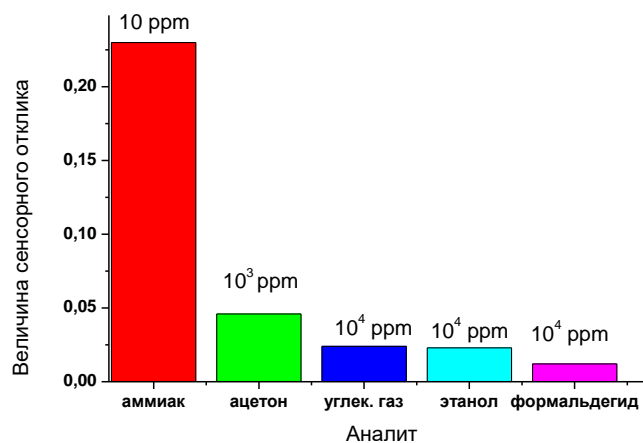


Рисунок 70. Сенсорный отклик пленок тетрафторзамещенного фталоцианина цинка на аммиак, ацетон, углекислый газ, этанол и формальдегид.

Для изучения возможности селективного определения аммиака в присутствии мешающих газов и для анализа аммиака в составе выдыхаемого воздуха нами была смоделирована смесь, близкая по составу с выдыхаемым человеком воздухом (N_2 – 76%, O_2 – 16%, H_2O – 4%, CO_2 – 4%). Было показано (рис. 71), что определение аммиака в смеси, близкой по составу с выдыхаемым воздухом, не приводило к существенному изменению величины сенсорного отклика на аммиак в диапазоне концентраций от 1 до 4 ppm.

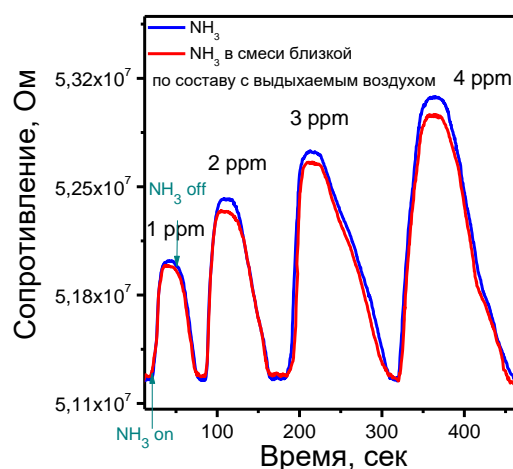


Рисунок 71. Временная зависимость сенсорного отклика пленок тетрафторзамещенного фталоцианина цинка на аммиак в воздухе и в смеси, близкой по составу с выдыхаемым воздухом.

Заключение. Таким образом, были исследованы сенсорные свойства пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов кобальта, меди, цинка, свинца и ванадила. Был проведен сравнительный анализ зависимости адсорбционно-резистивного отклика пленок от введения фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо, а также от типа центрального металла-комплексобразователя. Было показано, что величина сенсорного отклика на аммиак уменьшается в ряду $\text{CoPcF}_x > \text{VOPcF}_x > \text{ZnPcF}_x > \text{PbPcF}_x > \text{CuPcF}_x$ как в случае пленок незамещенных, так и фторзамещенных фталоцианинов металлов. При этом фторзамещенные фталоцианины обладают большим сенсорным откликом по сравнению с незамещенными, а наибольший сенсорный отклик характерен для тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов. Отжиг пленок при температуре 250°C в течение 6 часов приводит к увеличению сенсорного отклика пленок всех исследуемых фталоцианинов металлов за исключением пленок VOPcF_{16} .

На примере пленок тетрафторзамещенного фталоцианина цинка были исследованы такие сенсорные характеристики как, предел обнаружения, воспроизводимость и селективность сенсорного отклика, гигростабильность. Показано, что наряду с высокой воспроизводимостью и малыми временами отклика и релаксации, пленки исследуемых фталоцианинов имеют чувствительность к аммиаку $1.5\text{-}2\% \cdot \text{ppm}^{-1}$ в диапазоне концентраций от 0.1 до 10 ppm, при этом предел обнаружения составляет 0.1 ppm. Также показана возможность определения аммиака при относительной влажности воздуха вплоть до 60 %. Все перечисленные факты позволяют считать пленки фторзамещенных фталоцианинов металлов перспективным материалом для дальнейшего исследования и применения в качестве активных слоев адсорбционно-резистивных сенсоров на аммиак.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе представленной диссертационной работы были получены и охарактеризованы комплексы незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов $MPCF_x$ ($M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$). Впервые описана кристаллическая структура $MPCF_4$ ($M = Cu, Fe, VO, Pb$) и $PbPCF_{16}$. Измерена температурная зависимость давления насыщенных паров комплексов $MPCF_4$ ($M = Co, Cu, VO$), $CoPC$ и $CoPCF_{16}$ эффузионным методом Кнудсена и определены термодинамические параметры процесса сублимации этих комплексов. На основе построения поверхностей Хиршфельда проведен анализ взаимосвязи между основными типами межмолекулярных контактов в кристаллических структурах и летучестью этих комплексов. Проведена интерпретация ИК- и КР-спектров на основе расчета частот и форм нормальных колебаний незамещенного, тетрафторзамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианинов железа. Изучено влияние фторзамещения и центрального металла-комплексобразователя ($M = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb$) на колебательные спектры MPC , $MPCF_4$ и $MPCF_{16}$. Получены пленки исследуемых фталоцианинов металлов методом PVD и при помощи рентгенофазового анализа изучены структурные особенности тонких пленок $MPCF_4$ ($M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$) и $MPCF_{16}$ ($M = Pd, Fe, VO, Pb$). Показано, что фазовый переход в пленках при отжиге свыше $200^\circ C$ наблюдается только в случае фторзамещенных фталоцианинов ванадила.

Исследованы сенсорные свойства комплексов $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16, M = Co, Cu, Zn, VO, Pb$). Показано что в ряду фторзамещенных фталоцианинов металлов наибольшим сенсорным откликом на аммиак обладают пленки тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов, а в ряду по металлу ($M = Co, Cu, Zn, VO, Pb$) наибольший сенсорный отклик характерен для фталоцианинов кобальта. Отжиг пленок при температуре $250^\circ C$ в течение 6 часов приводит к увеличению сенсорного отклика пленок всех исследуемых фталоцианинов металлов, за исключением пленок $VOPCF_{16}$. Показана возможность применения пленок $MPCF_x$ ($x = 0, 4, 16$) в качестве активных слоев сенсорных устройств для определения аммиака в диапазоне концентраций от 0.1 до 50 ppm. Выявленные закономерности влияния молекулярного строения фталоцианинов на сенсорные свойства позволят сделать целенаправленный выбор активных слоев газовых сенсоров для определения аммиака в газовых смесях. Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшего использования пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов как активных слоев сенсорных устройств.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Были получены и охарактеризованы незамещенные, тетрафторзамещенные и гексадекафторзамещенные фталоцианины металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$), из них $MPcF_x$ ($x = 4$; $M = Pd, VO, Pb$ и $x = 16$, $M = Pd, Pb$) впервые. Впервые были описаны кристаллические структуры для пяти фталоцианинов металлов $MPcF_4$ ($M = Cu, Fe, VO, Pb$) и $PbPcF_{16}$. Было показано, что кристаллическая структура фталоцианинов металлов и упаковка молекул определяется как количеством фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце, так и типом металла-комплексобразователя.

2. На примере незамещенного, тетрафторзамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианинов железа было изучено влияние фторзамещения во фталоцианинах металлов на их колебательные спектры. Выявлены группы колебаний, наиболее чувствительных к введению фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо. Изучено влияние центрального металла-комплексобразователя ($M = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb$) на колебательные спектры MPc , $MPcF_4$ и $MPcF_{16}$. Показано, что, подобно незамещенным фталоцианинам металлов, область между 1350 и 1550 см^{-1} как в КР-, так и в ИК-спектрах фторзамещенных фталоцианинов является чувствительной к изменению центрального металла-комплексобразователя.

3. Исследована зависимость давления насыщенного пара для $MPcF_4$ ($M = Co, Cu, VO$), $CoPc$ и $CoPcF_{16}$ от температуры ($P(T)$) эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Проанализирована корреляция между кристаллической структурой и летучестью комплексов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, VO$). Показано, что $MPcF_4$ обладают максимальной летучестью среди исследованных фталоцианинов.

4. Получены ориентированные пленки исследуемых фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Cu, Co, Zn, Pd, VO, Pb$) методом физического осаждения из газовой фазы. Методом рентгенофазового анализа были изучены их структурные особенности, а также морфология пленок при помощи атомно-силовой микроскопии. Показано, что в отличие от незамещенных фталоцианинов металлов при нагревании пленок фторзамещенных фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 4, 16$, $M = Cu, Co, Zn, Pd, VO, Pb$) при температуре $200\text{-}250^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов фазовый переход не наблюдается, исключением являются пленки $VOpF_4$ и $VOpF_{16}$.

5. Исследованы сенсорные свойства пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов кобальта, меди, цинка, свинца и ванадила. Был проведен сравнительный анализ зависимости адсорбционно-резистивного отклика пленок на аммиак от введения фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо, а также от типа центрального металла-комплексообразователя. Показано, что величина сенсорного отклика уменьшается в ряду $\text{CoPcF}_x > \text{VOPcF}_x > \text{ZnPcF}_x > \text{PbPcF}_x > \text{CuPcF}_x$ как в случае пленок незамещенных, так и фторзамещенных фталоцианинов металлов. При этом фторзамещенные фталоцианины обладают большим сенсорным откликом по сравнению с незамещенными, а наибольший сенсорный отклик наблюдается для тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов. Величина сенсорного отклика по отношению к 30 ppm аммиака для пленок MPcF_4 в 4-9 раз выше, чем сенсорный отклик пленок MPcF_{16} и в 20-50 раз выше, чем в случае пленок MPc .

6. Отжиг пленок MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Cu, Co, Zn, VO, Pb}$) при температуре 250°C в течение 6 часов приводит к увеличению сенсорного отклика пленок всех исследуемых фталоцианинов металлов, за исключением пленок VOPcF_{16} . Для пленок фторзамещенных фталоцианинов относительный сенсорный отклик после отжига увеличился в 3-4 раза, в то время как для пленок незамещенных фталоцианинов его увеличение составило 6-8 раз.

7. На примере пленок тетрафторзамещенного фталоцианина цинка были исследованы такие сенсорные характеристики как, предел обнаружения, воспроизводимость и селективность сенсорного отклика, гигростабильность. Показано, что наряду с высокой воспроизводимостью и малыми временами отклика и релаксации, пленки исследуемых фталоцианинов обладают низким пределом обнаружения аммиака вплоть до 0.1 ppm. Показана возможность определения аммиака при относительной влажности воздуха вплоть до 60 %, а также в присутствии диоксида углерода и паров летучих органических соединений (ацетона, формальдегида, этанола).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность всем своим соавторам и коллегам, участвовавшим в проведении исследований. Особая глубокая признательность научному руководителю д.х.н., профессору РАН Басовой Тамаре Валерьевне за постановку задачи исследования, помощь в ее выполнении, ценные научные консультации, полученный опыт, интерес и любовь к теме исследования и всестороннюю поддержку.

Всему коллективу лаборатории 313 химии летучих координационных и металлоорганических соединений и лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИНХ СО РАН за полезные советы и помощь при обсуждении полученных результатов, к.ф.-м.н. Сухих А.С. и д.ф.-м.н. Громилову С.А. за проведение исследований методами РСА и РФА, д.х.н. Колесову Б.А., к.ф.-м.н. Шелудяковой Л.А., Алферовой Н.И. и Юшиной И.В. за помощь в проведении исследований фталоцианинов металлов спектральными методами, Трубину С. В. за проведение экспериментов по исследованию температурной зависимости давления насыщенного пара фталоцианинов, к.ф.-м.н. Краснову П.О. (ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет", г. Красноярск) за проведение квантовохимических расчетов автор выражает благодарность.

Отдельная благодарность коллегам из Университета г. Тюбнгена (Германия), из Технического университета г. Гебзе (Турция), ЦКП ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moser, F.H., Thomas, A.L. Phthalocyanine compounds // *J. Chem. Educ.* – 1964. – V. 41. – N 5. – P. 245–249.
2. Linstead, R. P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring materials // *J. Chem. Soc.* – 1934. – P. 1016–1017.
3. Dent, C.E., Linstead, R.P. Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanines // *J. Chem. Soc.* – 1934. – P. 1027–1030.
4. Robertson, J.M. An x-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The Metal-free, nickel, copper, and platinum compounds // *J. Chem. Soc.* – 1935. – P. 615–621.
5. 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. Commun.* – 1970. – N 7. – P. 400–401.
6. Ukei, K. Lead phthalocyanine // *Acta Crystallogr. B.* – 1973. – V. 29. – N 10. – P. 2290–2292.
7. Ziolo, R.F., Griffiths, C.H., Troup, J.M. Crystal structure of vanadyl phthalocyanine, phase II // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1980. – N 11. – P. 2300–2302.
8. Wynne, J.K. Crystal and molecular structure of chloro(phthalocyaninato)gallium(III), Ga(Pc)Cl, and chloro(phthalocyaninato)aluminum(III), Al(Pc)Cl // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 23. – N 26. – P. 4658–4663.
9. Eley, D.D. Phthalocyanines as Semiconductors // *Nature.* – 1948. – V. 162. – N 4125. – P. 819–819.
10. Вартамян, А.Т. Полупроводниковые свойства органических красителей // *Журнал физической химии.* – 1948. – V. 22. – P. 769–782.
11. Heilmeyer, G.H., Warfield, G. Investigation of bulk currents in metal-free phthalocyanine crystals // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 38. – N 1. – P. 163–168.
12. Rose, A. Space-charge-limited currents in solids enhanced by Frenkel effect // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1955. – V. 97. – N 6. – P. 1538–1544.
13. Heilmeyer, G.H., Harrison, S.E. Charge transport in copper phthalocyanine single crystals // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 132. – N 5. – P. 2010–2016.
14. Sussman, A. Electrical properties of copper phthalocyanine thin films as influenced by the ambient // *J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 38. – N 7. – P. 2748–2752.
15. Sussman, A. Space-charge-limited currents in copper phthalocyanine thin films // *J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 38. – N 7. – P. 2738–2748.
16. Wöhrle, D., Meissner, D. Organic Solar Cells // *Adv. Mater.* – 1991. – V. 3. – N 3. – P. 129–138.
17. Abdeldayem, H.A., Fraizer, D.O., Penn, B.G., Smith, D.D., Banks, C.E. Non-linear optothermal properties of metal-free phthalocyanine // *Thin Solid Films.* – 1999. – V. 350. – N 1. – P. 245–248.
18. Bott, B., Jones, T.A. A highly sensitive NO₂ sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films // *Sensors and Actuators.* – 1984. – V. 5. – N 1. – P. 43–53.
19. Aktaş, A., Acar, I., Saka, E.T., Biyiklioglu, Z. Synthesis, photophysical and

photochemical properties of zinc phthalocyanines bearing fluoro-functionalized substituents // *J. Lumin.* – 2014. – V. 145. – P. 899–906.

20. Stuzhin, P.A. Fluorinated phthalocyanine and their analogues. // *Fluorine in Heterocyclic Chemistry: – Volume 1: 5-Membered Heterocycles and Macrocycles* / ed. Nenajdenko V. Springer International Publishing. – 2014. – V. 1. – P. 621–681.

21. 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. – V. 91. – N 20. – P. 1873–1886.

22. Nemykina, V.N., Lukyanets, E.A. Synthesis of substituted phthalocyanines // *Arkivoc.* – 2010. – V. 2010. – N 1. – P. 136–208.

23. McKeown, N.B. The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines // In: *The Porphyrin Handbook*. V 15. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego, CA: Academic Press, 2003. – 365p. (P. 61-124).

24. Chen, L.L., Li, W.L., Wei, H.Z., Chu, B., Li, B. Organic ultraviolet photovoltaic diodes based on copper phthalocyanine as an electron acceptor // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2006. – V. 90. – N 12. – P. 1788–1796.

25. Germain, J.P., Pauly, A., Maleysson, C., Blanc, J.P., Schöllhorn, B. Influence of peripheral electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part 2: oxidizing gases // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 333. – N 1–2. – P. 235–239.

26. Uno, S., Hoshi, H., Takezoe, H., Ishikawa, K. Determination Factor of Lattice Structure in Hexadecafluorovanadylphthalocyanine Epitaxially Grown on Alkali-Halide Substrates // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 44. – N 15. – P. L461–L464.

27. 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. – V. 205. – N 3. – P. 409–420.

28. Hung, Y., Klose, T.R., Regan, T.M., Rossi, L.J. Photoconductive phthalocyanine pigments, electrophotographic elements containing them and a method of use.: pat. EP0244780A3 USA. United States Patent. – 1987.

29. 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. – V. 30. – N 4. – P. 719–733.

30. Hiller, S., Schlettwein, D., Armstrong, N.R., Wöhrle, D. Influence of surface reactions and ionization gradients on junction properties of F16PcZn // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – N 4. – P. 945–954.

31. Balkus, K.J., Gabrielov, A.G., Bell, L.S, Bedioui, F., Roue, L., Devynck, J. Zeolite encapsulated cobalt(II) and copper(II) perfluorophthalocyanines. Synthesis and characterization // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 33. – N 1. – P. 67–72.

32. Gabrielov, A.G., Balkus, K.J., Bell, L.S, Bedioui, F., Devynck, J. Faujasite-type zeolites modified with iron perfluorophthalocyanines: Synthesis and characterization // *Microporous Mater.* – 1994. – V. 2. – N 2. – P. 119–126.

33. Birchall, J.M., Haszeldine, R.N., Morley, J.O. Polyfluoroarenes. Part XIV. Synthesis of Hafogenophthalocyanines // *J. Chern. Soc.* – 1970. – P. 2667–2672.

34. Jones, J.G., Twigg, M.V. Binding of nitrogenous bases to iron(II) phthalocyanine in dimethylsulfoxide // *Inorganica Chim. Acta.* – 1974. – V. 10. – N C. – P. 103–108.
35. Lux, F., Brown, D., Dempf, D., Hagenberg, R.D., Fischer, W. Phthalocyanin- und Perfluorphthalocyaninkomplexe von Thorium, Protactinium, Uran und Neptunium // *Angew. Chemie.* – 1969. – V. 81. – N 22. – P. 913.
36. Roberts, M.E., Mannsfeld, S., Lee Tang, M., Bao, Z. Influence of Molecular Structure and Film Properties on the Water-Stability and Sensor Characteristics of Organic Transistors // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – N 23. – P. 7332–7338.
37. Katz, H.E., Bao, Z., Gilat, S.L. Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34. – N 5. – P. 359–369.
38. Hamm, F.A., Van Norman, E. Transformations in organic pigments // *J. Appl. Phys.* – 1948. – V. 19. – N 12. – P. 1097–1109.
39. Susich, G. Identification of Organic Dyes by X-Ray Powder Diffraction // *Anal. Chem.* – 2002. – V. 22. – N 3. – P. 425–430.
40. Wiswall, R.H. Solvent stable metal phthalocyanine pigments and method of making the same: pat. US192448A USA. – 1948.
41. Ebert, A.A., Gottlieb, B.H. Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 74. – N 11. – P. 2806–2810.
42. Janczak, J., Kubiak, R. Crystal and molecular structure of diindium triphthalocyaninate at 300 K // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1993. – N 24. – P. 3809–3812.
43. Kubiak, R., Janczak, J. Crystal and molecular structures of metal-free phthalocyanines, 1,2-dicyanobenzene tetramers. I. β form // *J. Alloys Compd.* – 1992. – V. 190. – N 1. – P. 117–120.
44. Hoberg, C., Goëldner, M., Cornelissen, U., Homborg, H. 1-Phthalocyaninato-bis(triphenylphosphinoxidnatrium): Synthese und Kristallstruktur // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – V. 626. – N 2. – P. 2435–2437.
45. Laudise, R.A., Kloc, C., Simpkins, P.G., Siegrist, T. Physical vapor growth of organic semiconductors // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – V. 187. – N 3–4. – P. 449–454.
46. Zeis, R., Siegrist, T., Kloc, C. Single-crystal field-effect transistors based on copper phthalocyanine // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – N 2. – P. 2–5.
47. Abdel-Malik, T.G., Cox, G.A. Charge transport in nickel phthalocyanine crystals. I. Ohmic and space-charge-limited currents in vacuum ambient // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1977. – V. 10. – N 1. – P. 63–74.
48. Abdel-Malik, T.G., Abdeen, A.M., El-Labany, H.M., Aly, A.A. Bulk Trapping States in β -Zinc Phthalocyanine Single Crystals // *Phys. Status Solidi.* – 1982. – V. 72. – N 1. – P. 99–104.
49. Tong, W.Y., Djuricic, A.B., Xie, M.H., Ng, C.M.A., Cheung, Y.K., Chan, K.W., Leung, H.Y., Lin, W.H., Gwo, S. Metal Phthalocyanine Nanoribbons and Nanowires // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – N 35. – P. 17406–17413.
50. Assour, J.M. On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines // *J. Phys. Chem.* – 2002. – V. 69. – N 7. – P. 2295–2299.
51. Hunger, K. The effect of crystal structure on colour application properties of organic pigments // *Rev. Prog. Color. Relat. To P.* – 1999. – V. 29. – P. 71–74.

52. Honigmann, B., Lenne, H-U., Schrodell, R. Beziehungen zwischen den Strukturen der Modifikationen des Platin- und Kupferphthalocyanins und einiger Chlor-derivate // *Zeitschrift für Krist.* – 1965. – V. 122. – N 3–4. – P. 185–205.
53. Brown, C.J. Crystal structure of β -copper phthalocyanine // *J. Chem. Soc.* – 1968. – P. 2488–2493.
54. Brown, C.J. Crystal Structure of Platinum Phthalocyanine : A Re-investigation // *J. Chem. Soc.* – 1968. – N 2494. – P. 2494–2498.
55. Engel, M.K. Single-Crystal Structures of Phthalocyanine Complexes and Related Macrocycles / In: *The Porphyrin Handbook*. V 20. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego, CA: Academic Press, 2003. – 365p. (P. 122-142).
56. Kirner, J.F., Dow, W., Scheidt, W.R. Molecular Stereochemistry of Two Intermediate-Spin Complexes. Iron(II) Phthalocyanine and Manganese(II) Phthalocyanine // *Inorg. Chem.* – 1976. – V. 15. – N 7. – P. 1685–1690.
57. Scheidt, W.R., Dow, W. Molecular Stereochemistry of Phthalocyanatozinc(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1977. – V. 99. – N 4. – P. 1101–1104.
58. Mason, R., Williams, G.A., Fielding, P.E. Structural chemistry of phthalocyaninato-cobalt(II) and -manganese(II) // *Dalt. Trans.* – 1979. – N 4. – P. 676–683.
59. Kempa, A., Dobrowolski, J. Palladium phthalocyanine and its polymorphic forms // *Can. J. Chem.* – 1988. – V. 66. – N 10. – P. 2553–2555.
60. Iyechika, Y., Yakushi, K., Ikemoto, I., Kuroda, H. Structure of lead phthalocyanine (triclinic form) // *Acta Crystallogr. B.* – 1982. – V. 38. – N 3. – P. 766–770.
61. Griffiths, C.H., Walker, M.S., Goldstein, P. Polymorphism in Vanadyl Phthalocyanine. // *Mol Cryst Liq Cryst.* – 1976. – V. 33. – N 1–2. – P. 149–170.
62. Hiller, W., Strähle, J., Koberl W., Hanack, M. Polymorphie, Leitfähigkeit und Kristallstrukturen von Oxo-phthalocyaninato-titan(IV) // *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* – 1982. – V. 159. – N 1–4. – P. 173–183.
63. Yoon, S.M., Song, H. J., Hwang, I. C., Kim, K.S., Choi, H.C. Single crystal structure of copper hexadecafluorophthalocyanine (F₁₆CuPc) ribbon // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – N 2. – P. 231–233.
64. Pandey, P.A., Rochford, A.L., Keeble, S.D., Rourke, P.J., Jones, S.T., Beanland R., Wilson, R.N. Resolving the Nanoscale Morphology and Crystallographic Structure of Molecular Thin Films: F₁₆CuPc on Graphene Oxide // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – N 7. – P. 1365–1370.
65. 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. Reports* – P. – 2014. – V. 4. – P. 7573.
66. Jiang, H., Hu, P., Ye, J., Li, Y., Li, H., Zhang, H., 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. – V. 29. – N 10.
67. Kuzmina, E.A., Dubinina, T.V., Tomilova, L.G. Recent advances in chemistry of phthalocyanines bearing electron-withdrawing halogen, nitro and: N -substituted imide functional groups and prospects for their practical application // *New J. Chem.* – 2019. – V. 43. – N 24. – P. 9314–9327.
68. Березин, Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина.

М.:Наука, 1978. – 280с.

69. Morley, J.O., Charlton, M.H. Theoretical Investigation of the Structure and Spectra of Zinc Phthalocyanines // *J. Phys. Chem.* – 2002. – V. 99. – N 7. – P. 1928–1934.
70. Reynolds, P.A., Figgis, B.N. Metal phthalocyanine ground states: covalence and ab initio calculation of spin and charge densities // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 30. – N 10. – P. 2294–2300.
71. Soliman, I.M., El-Nahass, M.M., Eid, K.M., Ammar, H.Y. Vibrational spectroscopic analysis of aluminum phthalocyanine chloride. Experimental and DFT study // *Phys. B Condens. Matter.* – 2016. – V. 491. – P. 98–103.
72. Симон, Ж., Андре, Ж.Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.:Мир, 1988. – 344с.
73. Аскарлов, К.А. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.:Наука / Под ред. Ениколопян Н.С. Наука, 1987. – 384с.
74. Aroca, R., Dilella, D.P., Loutfy, R.O. Raman spectra of solid films—I: Metal-free phthalocyanine // *J. Phys. Chem. Solids* – 1982. – V. 43. – N 8. – P. 707–711.
75. Jennings, C., Aroca, R., Hor, A.M., Loutfy, R.O. Raman spectra of solid films III—Mg, Cu and Zn phthalocyanine complexes // *J. Raman Spectrosc.* – 1984. – V. 15. – N 1. – P. 34–37.
76. Jennings, C., Aroca, R., Hor, A.M., Loutfy, R.O. Raman spectra of solid films-IV. Pb and Sn phthalocyanine complexes // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* – 1985. – V. 41. – N 9. – P. 1095–1099.
77. Kobayashi, T. The far infrared spectra of phthalocyanine and its metal derivatives // *Spectrochim. Acta A* – 1970. – V. 26. – N 6. – P. 1313–1322.
78. Сидоров, А.Н., Котляр, И.П. Инфракрасные спектры фталоцианинов.1. Влияние кристаллической структуры и центрального атома металла на молекулу фталоцианина в твердом состоянии // *Оптика и спектроскопия.* – 1961. – Т. 11. – N 2. – С. 175–184.
79. Tackley, D.R., Dent, G., Smith, W.E. IR and Raman assignments for zinc phthalocyanine from DFT calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – N 18. – P. 3949–3955.
80. Tackley, D.R., Dent, G., Smith, W.E. Phthalocyanines: Structure and vibrations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – N 8. – P. 1419–1426.
81. Basova, T.V., Kiselev, V.G., Dubkov, I.S., Latteyer, F., Gromilov, S.A., Peisert, H., Chasse, T. Optical spectroscopy and XRD study of molecular orientation, polymorphism, and phase transitions in fluorinated vanadyl phthalocyanine thin films // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – N 14. – P. 7097–7106.
82. 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* – 2016. – V. 227. – P. 634–642.
83. Kol'tsov, E., Basova, T., Semyannikov, P., Igumenov, I. Synthesis and investigations of copper hexadecafluorophthalocyanine CuPcF16 // *Mater. Chem. Phys. Elsevier.* – 2004. – V. 86. – N 1. – P. 222–227.
84. Patois, T., Sanchez, J-B., Berger, F., Fievet, P., Segut, O., Moutarlier, V., Bouvet, M., Lakard, B. Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole—Cobalt phthalocyanine hybrid films // *Talanta. Elsevier.* – 2013. – V. 117. – P. 45–54.
85. Zhihua, L., Xucheng, Z., Jiyong, S., Xiaobo, Z., Xiaowei, H., Tahir, H., Holmes, M. Fast response ammonia sensor based on porous thin film of polyaniline/sulfonated nickel

- phthalocyanine composites // *Sensors Actuators, B Chem. Elsevier.* – 2016. – V. 226. – P. 553–562.
86. Hill, H.C., Reed, R.I. Electron impact and molecular dissociation—XIV: The mass spectra of phthalonitrile and various phthalocyanines // *Tetrahedron.* – 1964. – V. 20. – N 5. – P. 1359–1366.
87. Bonderman, D., Cater, E.D., Bennett, W.E. Vapor Pressures, Mass Spectra, Magnetic Susceptibilities, and Thermodynamics of Some Phthalocyanine Compounds // *J. Chem. Eng. Data.* – 1970. – V. 15. – N 3. – P. 396–400.
88. Semyannikov, P.P., Basova, T.V., Grankin, V.M., Igumenov, I.K. Vapour pressure of some phthalocyanines // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2000. – V. 4. – N 3. – P. 271–277.
89. Shaulov, Yu.Kh., Lopatkina, I.L., Kiryukhin, I.A., Krasulin, G.A. Determination of vapor pressure of some phthalocyanines // *Zhurnal Fiz. Khimii.* – 1975. – V. 49. – P. 252–253.
90. Semyannikov, P.P., Basova, T.V., Trubin, S.V., Kol'tsov, E.K., Plyashkevich, V.A., Igumenov, I.K. Vapor pressure of some metal phthalocyanines // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 82. – N 2. – P. 159–163.
91. Патрушева, Т.Н. Растворные пленочные технологии: современные технологии микро- и нанoeлектроники : учебное пособие для вузов, СФУ, 2010 – 301с.
92. Komino, T., Matsuda, M., Tajima, H. The fabrication method of unsubstituted planar phthalocyanine thin films by a spin-coating technique // *Thin Solid Films. Elsevier.* – 2009. – V. 518. – N 2. – P. 688–691.
93. Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C., Duan, W. Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films // *Sensors Actuators B* – 2011. – V. 152. – N 2. – P. 191–195.
94. Harish, S.T., Viswanath, P. Annealing assisted structural and surface morphological changes in Langmuir–Blodgett films of nickel octabutoxy phthalocyanine // *Thin Solid Films* – 2016. – V. 598. – P. 170–176.
95. Zhu, S., Banks, C.E., Frazier, D.O., Penn, B., Abdeldayem, H., Hicks, R., Burns, H.D., Thompson, G.W. Structure and morphology of phthalocyanine films grown in electrical fields by vapor deposition // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – V. 211. – N 1–4. – P. 308–312.
96. Schlettwein, D., Tada, H., Mashiko, S. Substrate-Induced Order and Multilayer Epitaxial Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films // *Langmuir. ACS.* – 2000. – V. 16. – N 6. – P. 2872–2881.
97. Peisert, H., Liu, X., Olligs, D., Petr, A., Dunsch, L., Schmidt, T., Chassé, T., Knupfer, M. Highly ordered phthalocyanine thin films on a technically relevant polymer substrate // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – N 7. – P. 4009–4011.
98. Collins, R.A., Belghachi, A. Structural properties of lead phthalocyanine thin films // *Mater. Lett.* – 1989. – V. 8. – N 9. – P. 349–352.
99. Kolesov, B.A., Basova, T.V., Igumenov, I.K. Determination of the orientation of CuPc film by Raman spectroscopy // *Thin Solid Films.* – 1997.
100. Cook, M.J., Chambrier, C. Phthalocyanine Thin Films: Deposition and Structural Studies // In: *The Porphyrin Handbook.* V 17. Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. San Diego, CA: Academic Press, 2003. – 365p. (P. 37-127).
101. Spadavecchia, J., Ciccarella, G., Rella, R. Optical characterization and analysis of the gas/surface adsorption phenomena on phthalocyanines thin films for gas sensing application //

- Sensors Actuators B Chem. Elsevier. – 2005. – V. 106. – N 1. – P. 212–220.
102. Chernonosov, A.A., Koval, V.V., Knorre, D.G., Chernenko, A.A., Derkacheva, V.M., Lukyanets, E.A., Fedorova, O.S. Conjugates of phthalocyanines with oligonucleotides as reagents for sensitized or catalytic DNA modification // *Bioinorg. Chem. Appl.* – 2006. – V. 2006. – P. 1–8.
103. Kasha, M., Rawls, H.R., El-Bayoumi, M.A. The Exciton Model In Molecular Spectroscopy // *Pure Appl. Chem.* – 1965. – V. 11. – N 3–4. – P. 371–392.
104. Schutte, J.W., Sluyters-Rehbach, M., Sluyters, H.J. Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution // *J. Phys. Chem.* – 2002. – V. 97. – N 22. – P. 6069–6073.
105. 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. – V. 10. – N 1. – P. 39–45.
106. Wright, J.D. *Molecular Crystals* / Cambridge University Press, 1995 – 221p.
107. Debe, M.K. Extracting physical structure information from thin organic films with reflection absorption infrared spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 55. – N 9. – P. 3354–3366.
108. Debe, M.K., Poirier, R.J., Kam, K.K. Organic-thin-film-induced molecular epitaxy from the vapor phase // *Thin Solid Films. Elsevier.* – 1991. – V. 197. – N 1–2. – P. 335–347.
109. Basova, T.V., Kol'tsov, E.K., Igumenov, I.K. Spectral investigation of interaction of copper phthalocyanine with nitrogen dioxide // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2005. – V. 105. – N 2. – P. 259–265.
110. Basova, T.V., Hassan, A. Ammonia sorption studies into thin layers of hexadecafluorinated cobalt phthalocyanine using optical techniques // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2013. – V. 17. – N 10. – P. 934–940.
111. Baggio, A.R., Machado, D.F.S., Carvalho-Silva, V.H., Paterno, L.G., De Oliveira, H.C.B. Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: A theoretical protocol for ammonia sensor design // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – V. 19. – N 17. – P. 10843–10853.
112. Taylor, A.M., Okoth, E.A., Arachchige, N.M.K., Kuruppu, V., Vicente, G., Garno, J.C. Nanostructures of functionalized zinc phthalocyanines prepared with colloidal lithography: Evaluation of surface orientation and dimensions using scanning probe microscopy // *Colloids Surfaces A Physicochem.* – 2019. – V. 563. – P. 370–382.
113. Ikari, T., Tanaka, S., Nakamura, S., Naitoh, M., Nishigaki, S., Shoji, F. Adsorption of cobalt phthalocyanine on a Si(1 0 0) surface with Bi-line structures as evaluated by scanning tunneling microscopy // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 256. – N 4. – P. 1132–1135.
114. Kröger, J., Jensen, H., Néel, N., Berndt, R. Self-organization of cobalt-phthalocyanine on a vicinal gold surface revealed by scanning tunnelling microscopy // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601. – N 18. – P. 4180–4184.
115. Scheidt, R.W., Dow, W. Molecular stereochemistry of phthalocyanatozinc(II) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 99. – N 4. – P. 1101–1104.
116. Iwatsu, F., Kobayashi, T., Uyeda, N. Solvent effects on crystal growth and transformation of zinc phthalocyanine // *J. Phys. Chem.* – 2002. – V. 84. – N 24. – P. 3223–3230.
117. Elshereafy, E., Abd El-Ghaffar, M.A. Electrical and thermal studies on copper complexes

- of phthalocyanine and biphthalocyanine and their derivatives // *Thermochim. Acta.* – 1991. – V. 186. – N 2. – P. 179–185.
118. Mindorff, M.S., Brodie, D.E. Some Properties of Metal-Free Amorphous Phthalocyanine Vacuum Deposited Films. // *Can. J. Phys.* – 1981. – V. 59. – N 2. – P. 249–254.
119. Collins, R.A., Mohammed, K.A. Gas sensitivity of some metal phthalocyanines // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1988. – V. 21. – P. 154–161.
120. Ashida, M., Uyeda, N., Suito, E. Unit Cell Metastable-form Constants of Various Phthalocyanines // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1966. – V. 39. – N 12. – P. 2616–2624.
121. Hassan, A.K., Gould, R.D. Structural Studies of Thermally Evaporated Thin Films of Copper Phthalocyanine // *Phys. Status Solidi.* – 1992. – V. 132. – P. 91–101.
122. Shihub, S.I., Gould, R.D. Structure and phase-change phenomena in evaporated thin films of cobalt phthalocyanine // *Phys. Status Solidi.* – 1993. – V. 139. – N 1. – P. 129–138.
123. Skonieczny, R., Popielarski, P., Bała, W., Fabisiak, K., Paprocki, K., Jancelewicz, M., Kowalska, M., Szybowicz, M. Effect of annealing temperature on optical and electrical properties of metallophthalocyanine thin films deposited on silicon substrate // *Mater. Sci.* – 2016. – V. 34. – N 3. – P. 676–683.
124. Bao, B.Z., Lovinger, A.J., Ananth Dodahalapur. Highly Ordered Vacuum-Deposited Thin Films of Metallophthalocyanines and Their Applications in Field-Effect Transistors. *Advanced Mat.* – 1997. – V. 9. – N 1. – P. 42–44.
125. Wright, J. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // *Prog. Surf. Sci.* – 1989. – V. 31. – P. 1–60.
126. 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. – V. 172. – P. 191–199.
127. Shihub, S.I., Gould, R.D., Gravano, S. The effects of annealing on the AC electrical properties of cobalt phthalocyanine thin films // *Phys. B Condens. Matter.* – 1996. – V. 222. – P. 136–142.
128. Bao, Z., Lovinger, A.J., Dodabalapur, A. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – N 20. – P. 3066–3068.
129. Saleh, A., Hassan, A., Gould, R. DC conduction processes and electrical parameters of the organic semiconducting zinc phthalocyanine, ZnPc, thin films // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2003. – V. 64. – N 8. – P. 1297–1303.
130. Ukei, K. Electroconductive Properties of a One-Dimensional Conductor Lead Phthalocyanine // *J. Phys. Soc.* – 1976. – V. 40. – N 1. – P. 140–143.
131. Machida, Y., Saito, Y., Taomoto, A., Nichogi, K., Waragai, K., Asakawa, S. Electrical switching in evaporated lead phthalocyanine films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 28. – P. 297–298.
132. Ziolo, R.F., Griffiths, C.H., Troup, J.M. Crystal structure of vanadyl phthalocyanine, phase II // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1980. – V. 575. – N 11. – P. 2300–2302.
133. 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. – V. 103. – N 16. – P. 3078–3086.

134. Isoda, S., Hashimoto, S., Ogawa, T. Pseudomorphic Structure of Vacuum-Deposited Fluorinated Vanadylphthalocyanine (VOPcFx) and its Optical Absorption Spectra // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* – 1994. – V. 247. – P. 191–201.

135. Hashimoto, S., Isoda, S., Kurata, H., Lieser, G., Kobayashi, T. Molecular Orientation of Perfluoro-vanadyl-phthalocyanine Examined by Electron Energy Loss Spectroscopy // *J. Porphy. Phthalocyanines.* – 1999. – V. 3. – P. 585–591.

136. Schwarze, M., Tress, W., Beyer, B., Gao, F., Scholz, R., Poelking, C., Ortstein, K., Günther, A.A., Kasemann, D., Andrienko, D., Band, K.L. Structure engineering in organic semiconductors // *Science* – 2016. – V. 352. – N 6292. – P. 1446–1449.

137. Mckeown, N.B. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function. Cambridge University Press, 1995 – 193p.

138. Dogo, S., Germain, J.-P., Maleysson, C., Pauly, A. Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II: Application to gas sensing // *Thin Solid Films.* – 1992. – V. 219. – P. 251–256.

139. Meier, H. Organic Dyes as Photoelectric Semiconductors // *Angew. Chemie* – 1965. – V. 4. – N 8. – P. 619–635.

140. Meier, H., Albrecht, W., Tschirwitz, U. Industrial Application of the Semiconductor Properties of Dyes // *Angew. Chemie* – 1972. – V. 11. – N 12. – P. 1051–1061.

141. Schön, J.H., Kloc, C., Batlogg, B. Hole transport in pentacene single crystals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – N 24. – P. 245201.

142. Rodríguez-Méndez, M.L., Souto, J., De Saja, R., Martínez, J., Antonio De Saja, J. Lutetium bisphthalocyanine thin films as sensors for – Volatile organic components (VOCs) of aromas // *Sensors Actuators B Chem.* – 1999. – V. 58. – P. 544–551.

143. Garcia-Hernandez C., Medina-Plaza, C., Garcia-Cabezón, C., Martín-Pedrosa, F., Valle, I. Del, de Saja, J.A., Rodríguez-Méndez, M.L. An electrochemical quartz crystal microbalance multisensor system based on phthalocyanine nanostructured films: Discrimination of musts // *Sensors (Switzerland).* – 2015. – V. 15. – N 11. – P. 29233–29249.

144. Пахомов, Л.Г., Леонов, Е.С. Пленочные структуры на основе органических полупроводников: учебно-методические материалы. Нижний Новгород, 2007. – 79с.

145. Peisert, H., Uihlein, J., Petraki, F., Chassé, T. Charge transfer between transition metal phthalocyanines and metal substrates: The role of the transition metal // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 2015. – V. 204. – P. 49–60.

146. Lindner, S., Treske, U., Knupfer, M. The complex nature of phthalocyanine/gold interfaces // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 267. – P. 62–65.

147. Vijayan, L., Thomas, A., Kumar, K.S., Jinesh, K.B. Low power organic field effect transistors with copper phthalocyanine as active layer // *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* – 2018. – V. 3. – N 3. – P. 348–352.

148. Wang, H., Zhu, F., Yang, J., Geng, Y., Yan, D. Weak epitaxy growth affording high-mobility thin films of disk-like organic semiconductors // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 2168–2171.

149. Ohta, H., Kambayashi, T., Nomura, K., Hirano, M., Ishikawa, K., Takezoe, H., Hosono, H. Transparent Organic Thin-Film Transistor with a Laterally Grown Non-Planar

- Phthalocyanine Channel // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16. – N 4. – P. 312–316.
150. Wang, H., Song, D., Yang, J., Yu, B., Geng, Y., Yan, D. High mobility vanadyl-phthalocyanine polycrystalline films for organic field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – P. 1–4.
151. Qiao, X., Huang, L., Chen, W., Chang, H., Zhang, J., Yan, D. High performance lead phthalocyanine films and its effect on the field-effect transistors // *Org. Electron.* – 2012. – V. 13. – N 11. – P. 2406–2411.
152. Yasuda, T., Tsutsui, T. Organic field-effect transistors based on high electron and ambipolar carrier transport properties of copper-phthalocyanine // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 402. – P. 395–398.
153. Li, L., Tang, Q., Li, H., Yang, X., Hu, W., Song, Y., Shuai, Z., Xu, W., Liu, Y., Zhu, D. An ultra closely π -stacked organic semiconductor for high performance field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – N 18. – P. 2613–2617.
154. Coropceanu, V., Cornil, J., A. da Silva Filho, D., Olivier, Y., Silbey, R., Brédas, J.-L. Charge Transport in Organic Semiconductors // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – N 4. – P. 926–952.
155. David Curtis, M., Cao, J., Kampf, W.J. Solid-State Packing of Conjugated Oligomers: From π -Stacks to the Herringbone Structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N 13. – P. 4318–4328.
156. Li, Q., Tang, Q., Li, H., Hu, W., Yang, X., Shuai, Z., Liu, Y., Zhu, D. Organic thin-film transistors of phthalocyanines // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – V. 80. – P. 2231–2240.
157. 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. – V. 77. – P. 18–22.
158. Abe, T., Nagai, K. Novel photofunctions of bilayer composed of p-type phthalocyanine and n-type organic semiconductor as photoelectrodes in the water phase // *Org. Electron.* – 2007. – V. 8. – P. 262–271.
159. Yakuphanoglu, F., Kandaz, M., Yaraşır, M. N., Şenkal, F. B. Electrical transport and optical properties of an organic semiconductor based on phthalocyanine // *Phys. B Condens. Matter.* – 2007. – V. 393. – P. 235–238.
160. 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. – V. 326. – P. 245–250.
161. Почтенный, А.Е., Мисевич, А.В. Влияние Адсорбированного Кислорода На Проводимость Пленок Фталоцианина Свинца // *Письма в журнал технической физики.* – 2002. – Т. 29. – № 1. – С. 56.
162. 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. – V. 132. – P. 378–386.
163. 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. – V. 73. – N 4. – P. 589–592.
164. 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. – V. 31. – N 5. – P. 058501.
165. 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. – V. 7. – N 2. – P. 77–84.
166. Nénon, S., Kanehira, D., Yoshimoto, N., Fages, F., Vidélot-Ackermann, C. Shelf-life time test of p- and n-channel organic thin film transistors using copper phthalocyanines // *Thin Solid Films.* – 2010. – V. 518. – N 19. – P. 5593–5598.
167. Wu, F.C., Cheng, H.L., Yen, C.H., Lin, J. W., Liu, S.J., Chou, W.Y., Tang, F.C. Electron transport properties in fluorinated copper-phthalocyanine films: Importance of vibrational reorganization energy and molecular microstructure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – N 9. – P. 2098–2106.
168. Wang, J., Wang, H., Yan, X., Huang, H., Jin, D., Shi, J., Tang, Y., Yan, D. Heterojunction ambipolar organic transistors fabricated by a two-step vacuum-deposition process // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16. – N 6. – P. 824–830.
169. Ye, R., Baba, M., Suzuki, K., Mori, K. Structure and morphology of CuPc and F 16 CuPc pn heterojunction // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254. – N 23. – P. 7885–7888.
170. Bao, Z., Lovinger, A.J., Brown, J. New Air-Stable n -Channel Organic Thin Film Transistors // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – N 1. – P. 207–208.
171. Сажин, С.Г., Соборовер, Э.И. Токарев, С.В. Сенсорные методы контроля аммиака // *Дефектоскопия.* – 2003. – Т. 10. – С. 78–96.
172. Kim, K.-H., Jahan, S.A., Kabir, E. A review of breath analysis for diagnosis of human health // *Trends Anal. Chem.* – 2012. – V. 33. – P. 1–8.
173. Brannelly, N.T., Hamilton-Shield, J.-P., Killard, A.J. The Measurement of Ammonia in Human Breath and its Potential in Clinical Diagnostics // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2016. – V. 46. – N 6. – P. 490–501.
174. Буслов, В., Кожевников, В., Куликов, Д., Рембеза, С., Русских, Д. Полупроводниковые чувствительные элементы для датчиков газов и систем сигнализации // *Современная Электроника.* – 2008. – Т. 7. – С. 22–27.
175. Liu, C.J., Peng, C.H., Ju, Y.H., Hsieh, J.C. Titanyl phthalocyanine gas sensor for NO₂ detection // *Sensors Actuators B Chem.* – 1998. – V. 52. – N 3. – P. 264–269.
176. de Saja, R., Souto, J., Rodríguez-Méndez, M., de Saja, J. Array of lutetium bisphthalocyanine sensors for the detection of trimethylamine // *Mater. Sci. Eng. C.* – 1999. – V. 8–9. – P. 565–568.
177. Rodríguez-Méndez, M.L., Souto, J., de Saja-González, J., de Saja, J.A. Crown-ether lutetium bisphthalocyanine Langmuir-Blodgett films as gas sensors // *Sensors Actuators B Chem.* – 1996. – V. 31. – N 1–2. – P. 51–55.
178. Обвинцева, Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // *Российский химический журнал.* – 2008. – № 2. – С. 113–121.
179. Liu, Q., Gao, L., Su, X., Zhou, F., Duan, G. Interfacial self-assembly of CoPc thin films with their high sensing use as NO₂ sensors // *Mater. Chem. Phys.* – 2019. – V. 234. – P. 94–101.

180. Nemakal, M., Aralekallu, S., Mohammed, I., Pari, M., Venugopala Reddy, K., Sannegowda, L.K. Nanomolar detection of 4-aminophenol using amperometric sensor based on a novel phthalocyanine // *Electrochim. Acta.* – 2019. – V. 318. – P. 342–353.
181. Rajeev, V.R., Paulose, A.K., Unni, K.N.N. Ammonia gas detection using field-effect transistor based on a solution-processable organic semiconductor // *Vacuum.* – 2018. – V. 158. – P. 271–277.
182. Di Francesco, F., Fuoco, R., Trivella, M. G., Ceccarini, A. Breath analysis: trends in techniques and clinical applications // *Microchem. J.* – 2005. – V. 79. – N 1–2. – P. 405–410.
183. Lan, Z.-H., Mottola, H.A. Determination of CO₂(g) by enhancement of luminol—cobalt(II) phthalocyanine chemiluminescence: Analysis of atmospheric air and human breath // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. – V. 329. – N 3. – P. 305–310.
184. Valli, L. Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors // *Advances in Colloid and Interface Sci.* – 2005. – V. 116. – P. 13–44.
185. Muzikante, I., Parra, V., Dobulans, R., Fonavs, E., Latvels, J., Bouvet, M. A novel gas sensor transducer based on phthalocyanine heterojunction devices // *Sensors.* – 2007. – V. 7. – N 11. – P. 2984–2996.
186. Harbeck, S., Göçmen, S., Emirik, Ö.F., Öztürk, Z.Z., Ahsen, V., Gürek, A.G. Synthesis of branched alkoxy side chains containing phthalocyanine derivatives and their application in mass sensitive QCM sensors // *Sensors Actuators B Chem.* – 2016. – V. 233. – P. 55–62.
187. Duruk, E.G., Yenilmez, H. Y., Altindal, A., Altuntaş Bayir, Z. Microwave-assisted synthesis of novel non-peripherally substituted metallophthalocyanines and their sensing behaviour for a broad range of Lewis bases // *Dalt. Trans.* – 2015. – V. 44. – N 21. – P. 10060–10068.
188. Saini, R., Mahajan, A., Bedi, R.K., Aswal, D.K., Debnath, A.K. Solution processed films and nanobelts of substituted zinc phthalocyanine as room temperature ppb level Cl₂ sensors // *Sensors Actuators B Chem.* – 2014. – V. 198. – P. 164–172.
189. Kumawat, L.K., Mergu, N., Singh, A. K., Gupta, V.K. A novel optical sensor for copper ions based on phthalocyanine tetrasulfonic acid // *Sensors Actuators B Chem.* – 2015. – V. 212. – P. 389–394.
190. Spadavecchia, J., Ciccarella, G., Siciliano, P., Capone, S., Rella, R. Spin-coated thin films of metal porphyrin-phthalocyanine blend for an optochemical sensor of alcohol vapours // *Sensors Actuators B Chem.* – 2004. – V. 100. – P. 88–93.
191. 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. – V. 326. – P. 245–250.
192. Mukherjee, D., Manjunatha, R., Sampath, S., Ray, A.K. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors / In: *Materials for Chemical Sensing.* Ed. by Paixao T., Reddy S. Springer, Cham, 2016. – P. 165–226
193. Miyata, T., Kawaguchi, S., Ishii, M., Minami, T. High sensitivity chlorine gas sensors using Cu–phthalocyanine thin films // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 425. – P. 255–259.
194. Miyata, T., Minami, T. Chlorine gas sensors with high sensitivity using Mg-phthalocyanine thin films // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 244. – P. 563–567.
195. Guillaud, G., Simon, J., Germain, J.-P. Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors

- and field effect transistors // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 178–180. – P. 1433–1484.
196. Bouvet, M., Guillaud, G., Leroy, A., Maillard, A., Spirkovitch, S., Tournilhac, F.-G. Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor // *Sensors Actuators B Chem.* – 2001. – V. 73. – N 1. – P. 63–70.
197. Bohrer, F.I., Colesniuc, C.N., Park, J., Ruidiaz, M.E., Schuller, I. K., Kummel, A.C., Trogler, W.C. Comparative gas sensing in cobalt, nickel, copper, zinc, and metal-free phthalocyanine chemiresistors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – N 2. – P. 478–485.
198. 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. – V. 4. – N 6. – P. 10388–10395.
199. 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. – V. 99. – N 2–3. – P. 281–287.
200. 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. – V. 172. – N 3–4. – P. 191–199.
201. 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. – V. 489. – N 1–2. – P. 257–261.
202. Rana, M.K., Sinha, M., Panda, S. Gas sensing behavior of metal-phthalocyanines: Effects of electronic structure on sensitivity // *Chem. Phys.* – 2018. – V. 513. – P. 23–34.
203. Sun, Q., Feng, W., Yang, P., You, G., Chen, Y. Highly selective room-temperature NO₂ sensors based on a fluoroalkoxy-substituted phthalocyanine // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N 9. – P. 6713–6718.
204. Wang, B., Chen, Z., Zuo, X., Wu, Y., He, C., Wang, X., Li, Z. Comparative NH₃-sensing in palladium, nickel and cobalt tetra-(tert-butyl)-5,10,15,20-tetraazaporphyrin spin-coating films // *Sensors Actuators B Chem.* – 2011. – V. 160. – N 1. – P. 1–6.
205. Wang, B., Zhou, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C., Zuo, X. Preparation, characterization and NH₃-sensing of 1,8,15,22-tetra-iso-pentyloxyphthalocyanine copper, nickel and lead spin-coating films // *Sensors Actuators B Chem.* – 2012. – V. 161. – N 1. – P. 498–503.
206. Goldshtrakh, M.A., Kononov, N.N., Dorofeev, S.G., Ischenko, A.A. Gas sensitivity of etioporphyrin metal complexes in thin films // *J. Anal. Chem.* – 2009. – V. 64. – N 12. – P. 1247–1251.
207. 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. – V. 128. – N 47. – P. 15052–15053.
208. 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. – V. 42. – N 2. – P. 339–341.
209. Sheldrick, G.M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 2015. – V. 71. – N 1. – P. 3–8.
210. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C.*

– 2015. – V. 71. – P. 3–8.

211. Kraus, W., Nolze, G. POWDER CELL - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – V. 29. – N 3. – P. 301–303.

212. 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 // *Intern. Union of Crystallogr. J.* – 2017. – V. 4. – P. 575–587.

213. Jayatilaka, D., Grimwood, D.J. Tonto: A Fortran based object-oriented system for quantum chemistry and crystallography // *Lect. Notes Comput. Sci.* – 2003. – V. 2660. – P. 142–151.

214. Perdew, J.-P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 33. – N 12. – P. 8822–8824.

215. Schäfer, A., Horn, H., Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *J. Chem. Phys.* – 1992. – V. 97. – N 4. – P. 2571–2577.

216. 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. – V. 132. – N 15.

217. Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – N 7. – P. 1456–1465.

218. Сухих, А.С. Рентгенографическое исследование структурной организации слоев незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов (M = Co, Pd, Zn, VO): дисс. канд. физ.-мат.наук. ИХХ СО РАН, Новосибирск, 2018.

219. 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 // *Macrocyclics.* – 2018. – V. 11. – N 3. – P. 304–311.

220. 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. – V. 20. – N 2. – P. 1016–1024.

221. 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. – V. 149. – P. 348–355.

222. 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. – V. 1189. – P. 73–80.

223. Konarev, D.V., Ishikawa, M., Khasanov, S.S., Otsuka, A., Yamochi, H., Saito, G., Lyubovskaya, R.N. Synthesis, structural and magnetic properties of ternary complexes of (Me4P+)·{[Fe(I)Pc(-2)]-}·tritycene and (Me4P+)·{[Fe(I)Pc(-2)]-}·(N, N, N', N'-tetrabenzyl-p-phenylenediamine)0.5 with iron(I) phthalocyanine anions // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N 7. – P. 3851–3859.

224. 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. – V. 20. – N 7.
225. 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. – V. 173. – P. 107939.
226. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – N 7. – P. 5648–5652.
227. Hehre, W.J., Ditchfield, K., Pople, J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – N 5. – P. 2257–2261.
228. Hariharan, P.C., Pople, J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // *Theor. Chim. Acta.* – 1973. – V. 28. – N 3. – P. 213–222.
229. Rassolov, V.A., Pople, J. A., Ratner, M. A., Windus, T. L. 6-31G* basis set for atoms K through Zn // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – N 4. – P. 1223–1229.
230. Schmidt M.W. Baldrige, 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. – V. 14. – N 11. – P. 1347–1363.
231. 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* – 2007. – V. 67. – N 5. – P. 1232–1246.
232. 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. – V. 40. – N 12. – P. 2080–2087.
233. Basova, T., Plyashkevich, V., Hassan, A. Spectral characterization of thin films of vanadyl hexadecafluorophthalocyanine VOPcF16 // *Surf. Sci.* – 2008. – V. 602. – N 14. – P. 2368–2372.
234. 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. – V. 117. – N 14. – P. 7097–7106.
235. Dent, G., Farrell, F. NIR FT Raman examination of phthalocyanines at 1064 nm // *Spectrochim. Acta - Part A.* – 1997. – V. 53. – N 1. – P. 21–23.
236. Chickos, J.S., Acree, W.E. Enthalpies of sublimation of organic and organometallic compounds. 1910-2001 // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2002. – V. 31. – N 2. – P. 537–698.
237. Klyamer, D.D., Sukhikh, A., 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. – V. 20. – N 2. – P. 1016–1024.
238. Kruchinin, V.N., Klyamer, D.D., Spesivtsev, E.V., Rykhlytskii, S.V., Basova, T.V. Optical Properties of Thin Films of Zinc Phthalocyanines Determined by Spectroscopic Ellipsometry // *Opt. Spectrosc.* – 2018. – V. 125. – N 6. – P. 1019–1024.

239. 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. – V. 18. – N 7. – P. 1–13.
240. 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. – V. 372. – P. 79–86.
241. 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. – V. 121. – N 2. – P. 1200–1209.
242. 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. – V. 120. – N 49. – P. 12798–12807.
243. Vergnat, C., Landais, V., Legrand, J. F., Brinkmann, M. Orienting semiconducting nanocrystals on nanostructured polycarbonate substrates: Impact of substrate temperature on polymorphism and in-plane orientation // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – N 10. – P. 3817–3827.
244. Barsan, N., Simion, C., Heine, T., Pokhrel, S., Weimar, U. Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors // *J. Electroceramics*. – 2010. – V. 25. – N 1. – P. 11–19.
245. Kim, H.J., Lee, J.H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview // *Sensors and Actuators B Chem.* – 2014. – V. 192. – P. 607–627.
246. 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. – V. 105. – N 21. – P. 4791–4800.
247. Kim, K., Kwak, T.H., Cho, M.Y., Lee, J.W., Joo, J. Comparison of electrical characteristics for p-type and n-type organic thin film transistors using copper phthalocyanine // *Synth. Met.* – 2008. – V. 158. – N 13. – P. 553–555.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Экспериментальные и расчетные частоты колебаний и отнесение наиболее интенсивных полос в ИК-спектрах FePc.

Эксперимент		Расчет				Отнесение
Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	Тип симметрии	Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	Интенсивность	
436 w	1	A _{2u}	437	0.6	0.15	C _β -C _γ -H, H, Fe OOP motions
516 w	8	E _u	502	7.1	0.09	macroring def., N _α -Fe-N _α
573 w	2	E _u	570	2.4	0.22	Fe-N _α , C _β -C _γ -C _δ
642 w	3	E _u	637	3.1	0.05	Fe-N _α , C _α -N _α -C _α , N _β -C _α -C _β , C _β -C _γ -C _δ
732 s	6	A _{2u}	711	4.3	2.85	N _α , N _β OOP motions
756 s	12	E _u	744	12.0	1.16	Fe-N _α , macroring def.
781 m	2	A _{2u}	760	1.1	2.16	C _α -N _α -C _α , H OOP motions
804 w	5	E _u	800	7.3	0.03	isoindole def., Fe-N _α
910 m	14	E _u	896	15.3	0.35	C _α -N _β -C _α , N _α -C _α -N _β , C _γ -C _δ -C _δ
949 w	1	A _{2u}	934	0.1	0.07	H OOP motions
1002 w	1	E _u	1003	0.4	0.20	C _β -C _γ -H, C _γ -C _δ -C _δ
1085 s	12	E _u	1075	7.0	4.85	C _β -C _α -N _β , C _α -N _α , benzene def., C _δ -C _δ -H, C _δ -C _γ -H
1119 s	2	E _u	1111	2.6	4.17	C _δ -C _δ -H, C _δ -C _γ -H, isoindole def.
1164 m	2	E _u	1153	1.9	1.86	C-C-H, C _α -N _α
1200 w	4	E _u	1184	6.6	0.04	C _α -N _α -C _α , isoindole def., C _δ -C _γ -H
1289 m	2	E _u	1281	1.4	0.84	C _δ -C _δ -H, C _δ -C _γ -H, C _α -C _β -C _β
1332 s	3	E _u	1342	1.2	3.06	C _α -C _β , C _β -C _β , benzene def., C _δ -C _δ -H, C _δ -C _γ -H
1422 s	2	E _u	1420	2.6	2.92	C _δ -C _δ -H, C _δ -C _γ -H
1466 m	5	E _u	1465	3.5	0.37	C _β -C _γ , C _γ -C _δ , C _δ -C _δ -H
1490 w	11	E _u	1490	10.5	0.01	C _α -N _β , C _α -C _β , C _γ -C _δ , C _β -C _γ -H
1513 s	7	E _u	1518	10.1	2.49	C _α -N _β
1589 w	1	E _u	1587	0	0.24	C _δ -C _δ , C _β -C _β , C _δ -C _δ -H
1609 w	0	E _u	1609	0.2	0.27	C _β -C _γ , C _γ -C _δ , C _β -C _γ -H

Экспериментальные и расчетные частоты колебаний и отнесение наиболее интенсивных полос в КР-спектрах FePc.

Эксперимент		Расчет			Отнесение
Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	Тип симметрии	Частота (см ⁻¹)	Изотоп. сдвиг (см ⁻¹)	
230	5	B _{2g}	228	4.2	N _α -Fe-N _α , C _α -N _β -C _α
256	2	A _{1g}	257	0.7	Fe-N _α , isoindole breathing
292	9	E _g	279	6.6	N _α , N _β - OOP motions
478	3	B _{2g}	481	2.7	C _α -C _β -C _γ , C _β -C _α -N _β
556	3	B _{1g}	562	3.2	C _α -N _α , macroring breathing, C _β -C _γ -C _δ
588	8	A _{1g}	588	7.8	C _α -N _α , macroring breathing, C _β -C _γ -C _δ
673	11	A _{1g}	678	10.4	C _β -C _γ -C _δ , C _β -C _α -N _β , C _α -N _β -C _α , N _α -C _α -C _β

681	1	B _{2g}	685	0.7	C _α -C _β -C _γ , benzene def.
715	8	E _g	696	7.2	C _α , N _α , N _β and F OOP
744	15	B _{1g}	743	15.7	Fe-N _α , C _α -N _α -C _α , N _β -C _α -C _β
778	6	B _{1g}	783	6.8	C _α -N _α -C _α , Fe-N _α , isoindole breathing
824	12	A _{1g}	842	16.3	Fe-N _α , C _α -N _α -C _α , C _α -N _β -C _α , macroring breathing
1002	2	B _{1g}	1009	0	benzene def., C _γ -C _δ -H, C _β -C _γ -H, C _γ -C _δ -C _δ
1030	12	B _{2g}	1034	14.8	N _α -Fe-N _α , C _α -N _β -C _α , C _β -C _γ -C _δ , isoindole def.
1101	5	B _{2g}	1103	4.1	C _α -N _α , N _α -Fe-N _α , C _β -C _γ -H
1127	8	A _{1g}	1128	6.9	C _α -N _α -C _α , C _β -C _β -C _γ , C _β -C _γ -H, C _δ -C _δ -H
1132	3	B _{1g}	1131	3.2	C _α -N _α -C _α , C _β -C _β -C _γ , C _β -C _γ -H, C _δ -C _δ -H
1180	11	B _{1g}	1176	7.4	C _α -N _α -C _α , C _δ -C _δ -H, C _δ -C _γ -H
1301	1	B _{2g}	1298	1.5	C _β -C _γ -H, C _γ -C _δ -H, isoindole def.
1329	8	A _{1g}	1341	9.8	C _α -N _α -C _α , C _α -N _β -C _α , C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _β -C _γ , C _γ -C _δ
1379	1	B _{1g}	1357	0.4	C _α -C _β -C _β , C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _γ -C _δ , C _β -C _γ
1423	0	A _{1g}	1437	1.8	C _β -C _β , C _β -C _γ -H, C _δ -C _γ -H
		B _{1g}	1453	0.4	C _β -C _β , C _β -C _γ -H, C _δ -C _γ -H
1446	3	B _{2g}	1460	4.0	C _α -N _β , N _α -C _α -C _β , C _δ -C _δ -H
1524	2	A _{1g}	1539	1.8	C _α -C _β , C _α -N _β , C _β -C _β
1582	0	A _{1g}	1598	1.2	C _β -C _β , C _δ -C _δ
1600	0	B _{1g}	1600	0.1	C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _δ -C _δ -H

**Экспериментальные и расчетные частоты колебаний и отнесение наиболее интенсивных
полос в ИК-спектрах FePcF₁₆.**

Эксперимент	Расчет			Отнесение
	Частота (см ⁻¹)	Тип симметрии	Интенсивность	
444	459	E _u	0.001	benzene def., N _α -Fe-N _α
498 w	491	E _u	0.12	benzene def.
600 m	608	E _u	2.05	macroring def., Fe-N _α , C _γ -C _δ -F, C _β -C _γ -F
654 w	657	E _u	0.03	C _α -N _α -C _α , Fe-N _α , C _α -N _β -C _α , C _α -C _β -C _γ
752 m	723	A _{2u}	0.65	C _α and N _α , N _β OOP motions
767 w	762	E _u	0.19	C _α -N _β -C _α , C _α -C _β -C _β , C _β -C _γ -F, C _γ -C _γ -F, C _γ -C _δ -F
834 m	833	E _u	1.51	C _β -C _α -N _β , C _β -C _β -C _γ , C _α -N _β -C _α , C _β -C _γ -F
877 m	952	E _u	4.12	C _δ -F, isoindole def., C _α -N _β -C _α , C _α -C _β , Fe-N _α
964 s	969	E _u	7.38	macroring def., C _γ -F
1026 w	1061	E _u	0.13	C _α -N _α , C _α -N _α -C _α , C _β -C _β -C _γ , C _δ -F
1131 sh	1147	E _u	5.57	isoindole def., C _γ -F, C _α -N _α -C _α , C _α -N _α , C _δ -F
1149 s	1164	E _u	7.19	isoindole def., C _γ -F, C _α -N _α -C _α , C _α -N _α
1269 m	1296	E _u	3.59	isoindole def., C _α -N _β , C _β -C _β
1278 sh	1320	E _u	0.04	C _α -N _α -C _α , C _α -N _β -C _α , C _β -C _α -N _β , C _γ -F, C _α -N _α
1320 s	1336	E _u	12.24	C _β -C _β , C _δ -C _δ , N _α -C _α -N _α
1417 m	1357	E _u	0.05	benzene def., C _α -C _β
1449 sh	1476	E _u	26.64	C _α -N _β , C _α -C _β , C _δ -C _δ
1467 sh	1508	E _u	12.29	C _α -N _β , C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _γ -C _δ , C _α -C _β
1489 s	1526	E _u	3.78	C _α -N _β , C _γ -C _δ , C _β -C _γ
1526 s	1534	E _u	6.89	C _α -N _β , C _β -C _γ , C _γ -C _δ ,
1619 w	1623	E _u	1.41	C _β -C _β , C _δ -C _δ
1634 sh	1634	E _u	0.50	C _β -C _γ , C _γ -C _δ

**Экспериментальные и расчетные частоты колебаний и отнесение наиболее интенсивных
полос в КР-спектрах FePcF₁₆.**

Эксперимент	Расчет		Отнесение
	Частота (см ⁻¹)	Тип симмет- рии	
198	198	B _{2g}	N _α -M-N _α , C _α -N _β -C _α IP
259	274	B _{2g}	C _β -C _γ -F, C _γ -C _δ -F, N _α -M-N _α
282	317	B _{1g}	C _β -C _γ -F, M-N _α
338	320	B _{2g}	N _α -M-N _α , C _β -C _γ -F, M-N _α
386	329	A _{1g}	C _β -C _γ -F, macrocycle breath., M-N _α
466	461	A _{1g}	C _β -C _γ -C _δ , M-N _α , macrocycle breath. sym.
586	582	A _{1g}	M-N _α , inner ring breath., C _α -N _α -C _α
725	734	A _{1g}	C _α -N _β -C _α , N _α -C _α -N _β , M-N _α
751	743	B _{1g}	N _β -C _α -N _β , inner ring def., M-N _α IP
769	760	B _{2g}	C _α -N _β -C _α , C _α -C _β -C _β , C _β -C _γ -F, C _γ -C _γ -F IP
816	811	B _{2g}	C _β -C _α -N _β , C _β -C _β -C _γ , C _α -N _β -C _α IP
963	962	A _{1g}	Macroring breathing, C-F IP
1066	1060	B _{2g}	C _α -N _α , N _α -M-N _α , isoindole def. IP
1148	1147	A _{1g}	Benzene def., C-F, C _α -N _α -C _α IP
1190	1197	B _{2g}	C _α -N _α , isoindole def., C _δ -F IP
1314	1286	B _{1g}	C _α -N _α -C _α , C _α -C _β -C _β
	1319	A _{1g}	C _β -C _β , C _γ -F IP
	1318	B _{2g}	C _α -N _α , benzene def. IP
	1337	B _{1g}	C _β -C _β , C _δ -C _δ , benzene def. IP
1334	1338	A _{1g}	macroring def.
1356	1367	B _{1g}	C _α -C _β , C _β -C _γ , benzene def. IP
1396	1389	A _{1g}	macroring def.
1472	1487	A _{1g}	Benzene breathing, C _α -N _β
1486	1486	B _{1g}	C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _β -C _γ , C _α -N _β
1511	1541	A _{1g}	C _α -N _β , C _α -C _β
1534	1564	B _{1g}	C _α -N _β
1620	1625	A _{1g}	C _β -C _β , C _δ -C _δ , C _γ -C _δ
1635	1634	B _{2g}	C _β -C _γ , C _γ -C _δ