



КЛЯМЕР Дарья Дмитриевна

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией
Басова Тамара Валерьевна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, доцент, руководитель лаборатории
Майорова Лариса Александровна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный физико-технологический университет», г. Иваново

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник
Селиванова Галина Аркадьевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», г. Иваново

Защита состоится «24» марта 2021 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «28» января 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фталоцианины металлов (МРС) относятся к классу комплексных соединений металлов с органическими лигандами: молекула фталоцианина состоит из четырех изоиндолных 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. Функциональные свойства пленок фталоцианинов существенно 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.

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 описана их кристаллическая структура, спектральные характеристики, также изучены структурные особенности их пленок и сенсорные свойства. Однако для фторзамещенных фталоцианинов металлов и особенно для тетрафторзамещенных (**MPcF₄**) аналогов такой информации существенно меньше. До начала наших исследований кристаллическая структура монокристаллов была установлена для ряда незамещенных фталоцианинов в (CuPc, CoPc, VOPc, PtPc, TiOPc и др.) и лишь для нескольких фторзамещенных аналогов (CoPcF₁₆, CuPcF₁₆, ZnPcF₁₆). Кроме того, в литературе имеются лишь единичные работы по отнесению полос по типам симметрии и формам колебаний в колебательных спектрах гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов (**MPcF₁₆**), при этом работы по анализу спектров MPcF₄ 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 фторзамещения во фталоцианиновом 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 колебательных (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 MPcF₄ (M = Cu, Zn, VO), CoPc и CoPcF₁₆ 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 ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb}$) 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 ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co, Cu, Zn, VO, Pb}$) 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 ($M = \text{Cu, Fe, VO, Pb}$) и PbPCF_{16} . Исследованы температурные зависимости давления насыщенного пара комплексов MPCF_4 ($M = \text{Co, Cu, VO}$), 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 фталоцианинов железа. Впервые анализ колебаний FePc и FePCF_4 выполнен на основе измерения изотопных сдвигов в колебательных спектрах при замещении всех атомов азота в молекуле фталоцианина на изотоп ^{15}N . Изучено влияние фторзамещения и природы центрального металла-комплексобразователя ($M = \text{Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb}$) на колебательные спектры MPCF_4 и MPCF_{16} . Методом РФА изучены структурные особенности тонких пленок MPCF_4 ($M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb}$) и MPCF_{16} ($M = \text{Pd, Fe, VO, Pb}$). Показано, что фазовый переход в пленках при отжиге свыше 200°C наблюдается только в случае фторзамещенных фталоцианинов ванадила. Исследованы сенсорные свойства MPCF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co, Cu, Zn, VO, Pb}$). Показано, что в ряду фторзамещенных фталоцианинов металлов наибольшим сенсорным откликом на аммиак обладают пленки MPCF_4 , а в ряду «по металлу» MPCF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Co, Cu, Zn, VO, Pb}$) 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 MPCF_4 . 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 ($T = 250^\circ\text{C}$, 6 ч) приводит к увеличению сенсорного отклика пленок всех исследуемых фталоцианинов металлов в 3-8 раз, кроме 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 MPCF_4 ($M = \text{Co, Cu, VO}$), 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 МРс 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 характеристику незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pd, Fe, VO, Pb$), а также получение пленок $MPcF_x$ методом физического осаждения из газовой фазы. Для характеристики комплексов и их пленок использовался ряд физико-химических методов: элементный анализ, рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый анализ (РФА), колебательная спектроскопия (ИК- и КР-), спектральная эллипсометрия, электронная спектроскопия поглощения и атомно-силовая микроскопия (АСМ). 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, 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 В.М. 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 перечень 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 строения 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 РФФ (грант № 15-13-10014). Результаты исследования были отмечены и поддержаны различными стипендиями Президента и Правительства Российской Федерации, а также Фондом Михаила Прохорова.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована научная новизна работы, обозначены ее теоретическая и практическая значимость, определены цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы в области исследования структурных особенностей и сенсорных свойств пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов. Кратко изложены методы синтеза фталоцианинов, описаны известные кристаллические структуры комплексов и их спектральные свойства. Приведены данные о термических свойствах соединений, способах получения пленок фталоцианинов, большое внимание уделено структурным особенностям пленок комплексов, их электрофизическим и сенсорным свойствам. В конце каждого раздела сформулировано краткое заключение, цели и задачи исследования.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть диссертации, в которой описаны методики синтеза исследуемых незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов меди(II), кобальта(II), цинка(II), палладия(II) и железа(II), а также свинца(II) и ванадила ($M = Co(II), Cu(II)$,

Zn(II), Pd(II), Fe(II), V(IV)O, Pb(II)). Представлены методы исследования полученных комплексов и их пленок. В качестве основных методов исследования использовались рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, колебательная спектроскопия, эллипсометрия, атомно-силовая микроскопия, элементный анализ и др.

В *третьей главе* представлены результаты исследования и их обсуждение. Глава посвящена описанию кристаллических структур незамещенных (MPC) и фторзамещенных фталоцианинов металлов (MPCF₄, MPCF₁₆) (рис. 1), исследованию их колебательных спектров и температурных зависимостей давления насыщенного пара, структурным особенностям и сенсорным свойствам их пленок.

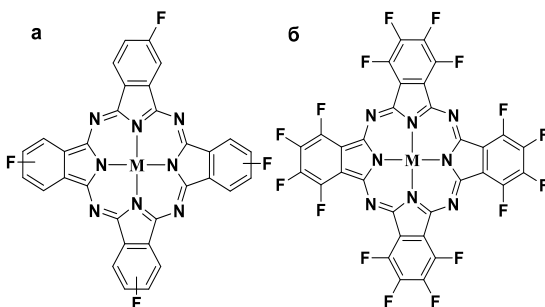


Рис. 1. Комплексы MPCF₄ (а) и MPCF₁₆ (б).

Кристаллическая структура фталоцианинов металлов MPCF_x

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

В работе впервые установлены и описаны кристаллические структуры MPCF₄ ($M = \text{Cu, Fe, VO, Pb}$) и PbPCF₁₆, проведен анализ влияния количества F-заместителей и типа металла-комплексообразователя на кристаллическую структуру комплексов. В ряду плоских фторзамещенных фталоцианинов металлов ($M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe}$) можно выявить следующие закономерности: MPCF₄ ($M = \text{Co, Cu, Zn, Pd, Fe}$) изоструктурны между собой и для них характерна триклинная модификация с пространственной группой симметрии $P\bar{1}$. Упаковка молекул в кристаллах MPCF₄ схожа с α -модификацией незамещенных MPC, то есть молекулы упакованы в стопки, параллельные друг другу (рис. 2). Перфторированные фталоцианины MPCF₁₆ ($M = \text{Co, Cu, Zn, Fe}$) также изоструктурны между собой, при этом их упаковка подобна упаковке β -модификации MPC. В отличие от них PdPCF₁₆ образует кристаллы с триклинной сингонией и пространственной группой $P\bar{1}$, а упаковка молекул в них схожа с PdPCF₄ (рис. 2).

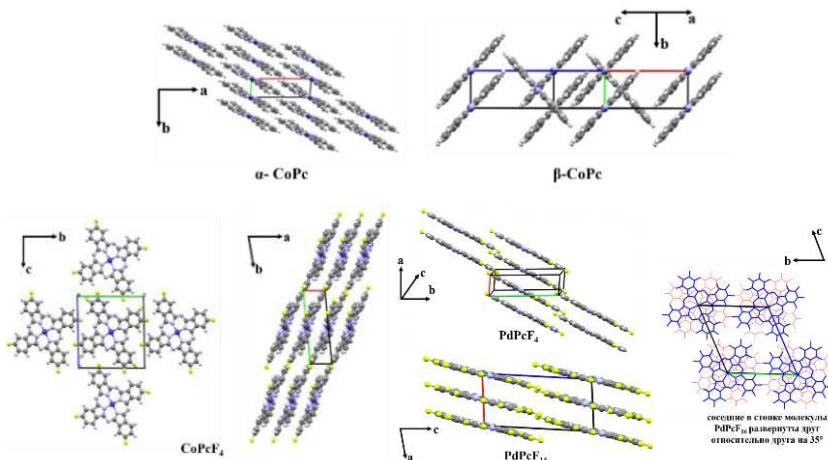


Рис. 2. Схематическое изображение упаковок фталоцианинов металлов

Для фталоцианинов, имеющих неплоское строение, наблюдается другая закономерность (рис. 3). $PbPcF_4$ образует кристаллы тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4$), а $PbPcF_{16}$ – триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$). Для кристаллов $VOPCF_4$ также характерна триклинная сингония (пр. гр. $P\bar{1}$), однако упаковка молекул существенно отличается от остальных $MPcF_4$, а монокристалл $VOPCF_{16}$ содержит одновременно две независимые кристаллические решетки: β - $VOPCF_{16}$ с триклинной сингонией и γ - $VOPCF_{16}$ с моноклинной сингонией.

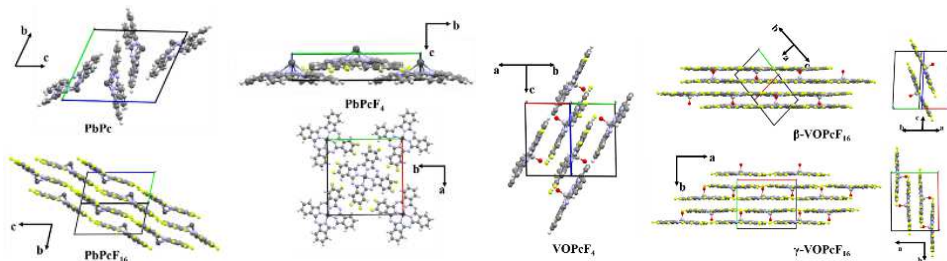


Рис. 3. Схематическое изображение упаковок молекул $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = VO, Pb$)

Таким образом, кристаллическая структура фталоцианинов металлов и упаковка молекул определяется как количеством фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце, так и типом металла-комплексообразователя.

Исследование колебательных спектров фталоцианинов металлов

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

Изучено влияние фторзамещения во фталоцианинах металлов, а также типа металла-комплексообразователя на частоты и формы нормальных колебаний в ИК- и КР-спектрах $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Cu, Co, Zn, Fe, Pd, VO, Pb$). Отнесение полос $MPcF_x$ проводилось на основе

расчета спектров методом теории функционала плотности DFT B3LYP/6-31G(d,p).

На примере незамещенного, тетрафторзамещенного и гексадекафторзамещенного фталоцианинов железа было изучено влияние фторзамещения во фталоцианинах металлов на их колебательные спектры. Отнесение наиболее интенсивных полос в спектрах проведено на примере фталоцианинов железа и основывалось на сопоставлении экспериментальных и теоретических ИК- и КР- спектров FePc, FePcF₄ и FePcF₁₆, а также изотопных сдвигов частот колебаний при замещении ¹⁵N в FePc и FePcF₄. Выявлены группы колебаний, наиболее чувствительные к введению фтор-заместителей в фталоцианиновое кольцо. На рис. 4 представлены экспериментальные и теоретические ИК-спектры FePc, FePcF₄, а также FePc-¹⁵N и FePcF₄-¹⁵N.

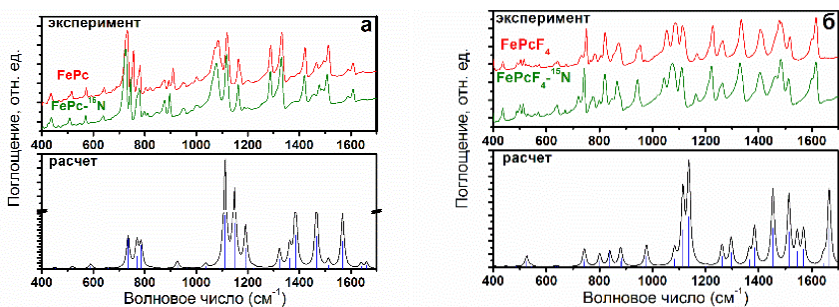


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические ИК-спектры FePc (а), FePcF₄ (б), а также ¹⁵N-замещенных аналогов FePc-¹⁵N и FePcF₄-¹⁵N

Исследовано влияние центрального металла-комплексобразователя на колебательные спектры MPc, MPcF₄ и MPcF₁₆. Показано, что подобно незамещенным MPc, область между 1350 и 1550 см⁻¹ как в КР-, так и в ИК-спектрах MPcF₄ и MPcF₁₆ является чувствительной к изменению центрального металла-комплексобразователя. Например, в КР-спектрах MPcF₄ положение полос, принадлежащих валентным колебаниям C_α-N β и C_α-C β , изменяется от 1537 см⁻¹ для CoPcF₄ до 1505 см⁻¹ для PbPcF₄ (рис. 5).

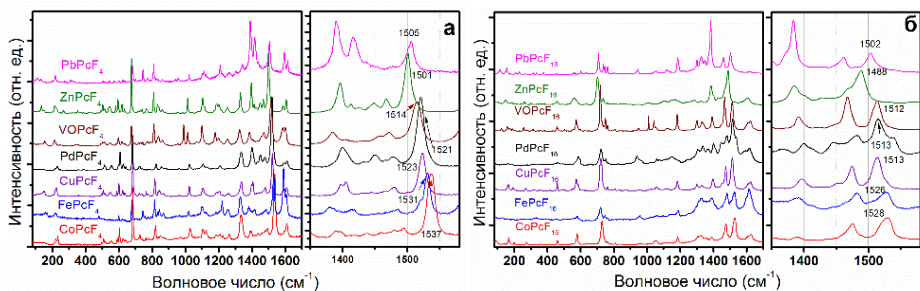


Рис. 5. КР-спектры MPcF₄ (а) и MPcF₁₆ (б) (M = Co, Fe, Cu, Pd, Zn, VO, Pb)

Как и в случае незамещенных МРС, сдвиг полос в спектрах MPCF_4 и MPCF_{16} , чувствительных к центральному металлу, коррелирует с расстоянием $\text{N}_\alpha\text{-M-N}_\alpha$ в макроцикле фталоцианина.

Исследование температурных зависимостей давления насыщенного пара MPCF_x ($x = 0, 4, 16, \text{M} = \text{Cu, Zn, VO}$)

Зависимость давления насыщенного пара MPCF_4 ($\text{M} = \text{Cu, Zn, VO}$), CoPc и CoPCF_{16} от температуры измерялась эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Экспериментальные $P(T)$ зависимости представлены на рис. 6. Для определения энтальпии и энтропии сублимации при температуре T использовалось уравнение Клаузиуса-Клапейрона: $\log P$ (атм) = $-A/T + B$, где $A = \Delta H_T/R$ and $B = \Delta S^\circ_T/R$;

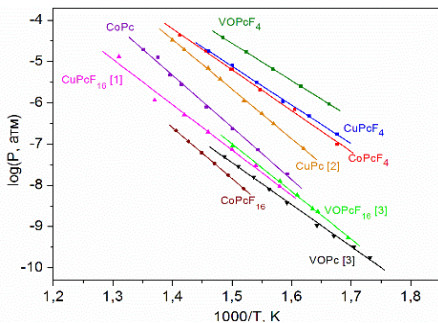


Рис. 6. Температурная зависимость давления насыщенного пара MPCF_x
($x = 0, 4, 16, \text{M} = \text{Co, Cu, VO}$)

Для визуализации межмолекулярных взаимодействий и близких контактов между молекулами фталоцианинов был использован анализ поверхности Хиршвелда (ПХ) с использованием следующих характеристик: мера кривизны (curvedness) и индекс формы (shape index). Анализ ПХ показывает, что π - π -взаимодействие между соседними молекулами в стопке наблюдается в случае MPCF_4 ($\text{M} = \text{Cu, Zn, VO}$) и VOPc . Для исследования других коротких межмолекулярных контактов используется такая характеристика окружения точки на ПХ как d_{norm} , нормализованное контактное расстояние. При представлении ПХ с отображением параметра d_{norm} становятся видны наиболее короткие межмолекулярные контакты, которые отображаются ярко-красными точками. Так, анализ ПХ показал, что в случае MPCF_4 наблюдаются короткие F...F контакты (рис. 7), что, по-видимому, приводит к значительному снижению общей энергии решетки, и объясняет, почему, несмотря на π - π -взаимодействие между молекулами в стопках, производные MPCF_4 имеют более высокое значение давления насыщенного пара, чем их аналоги.

Показано, что среди исследованных соединений комплексы MPCF_4 обладают наибольшей летучестью, при этом данная характеристика уменьшается в ряду $\text{VOPcF}_4 > \text{CuPcF}_4 > \text{CoPcF}_4$. Введение 16 электронно-акцепторных атомов фтора во фталоцианиновое кольцо приводит к понижению летучести MPCF_{16} по сравнению с их МРС и MPCF_4 аналогами.

Известно, что одним из факторов, которые влияют на летучесть, являются различные межмолекулярные взаимодействия в кристаллах.

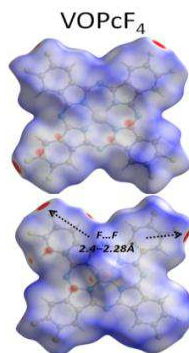


Рис. 7. ПХ VOPcF_4 с отображением параметра d_{norm}

Пленки фталоцианинов металлов

Для исследования влияния фторзамещения на структурные особенности и морфологию пленок фталоцианинов металлов, имеющих плоское строение, пленки MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Fe}$) были изучены методами РФА и АСМ. Пленки исследуемых фталоцианинов металлов были получены методом физического осаждения из газовой фазы ($T_{\text{подложки}} = 50^\circ\text{C}$, толщина пленок 100-150 нм). На рис. 8 для примера представлены дифрактограммы пленок MPc , MPcF_4 и MPcF_{16} ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$). Такой тип дифракционных картин типичен для тонких пленок с сильной предпочтительной ориентацией. Дифрактограммы пленок всех изученных фталоцианинов MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Pd}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{VO}$) также содержат один интенсивный дифракционный пик в диапазоне $6-7^\circ 2\theta$, что указывает на предпочтительную ориентацию кристаллитов в одном направлении.

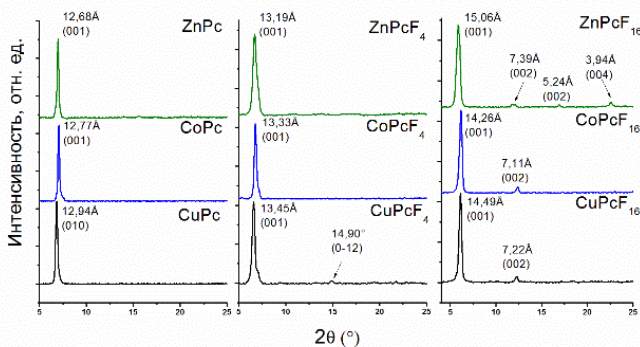


Рис. 8. Дифрактограммы пленок MPcF_x ($x = 0, 4, 16$, $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$)

На рис. 9 представлена морфология пленок фталоцианинов металлов. Показано, что пленки фторзамещенных комплексов характеризуются меньшим размером кристаллитов и величиной среднеквадратичной шероховатости. 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 ZnPcF_4 , имеющая величину среднеквадратичной шероховатости 6.7 нм, более рыхлая и сформирована из азимутально-разупорядоченных удлинённых кристаллитов размером 20-40 нм. Пленки ZnPcF_{16} демонстрируют наличие округлых зерен с размером, заметно меньшим, чем у пленок ZnPc и ZnPcF_4 , и характеризуется минимальными значениями среднеквадратичной шероховатости (4.2 нм) среди исследованных пленок фталоцианинов цинка.

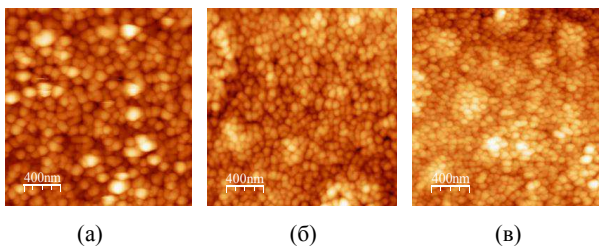


Рис. 9. Морфология пленок ZnPc (а), ZnPcF₄ (б) и ZnPcF₁₆ (в)

Известно, что незамещенные фталоцианины металлов склонны к полиморфизму. Фазовый переход из α -MPc в β -модификацию происходит при нагревании при температуре свыше 200 °С. Для исследования возможности фазового перехода в пленках фторзамещенных фталоцианинов металлов, образцы нагревались на воздухе при $T = 150$ -250 °С в течение нескольких часов. В случае MPc ($M = \text{Pb}, \text{VO}$) и MPcF_x ($x = 0, 4, 16, M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Pb}$) при нагревании практически не наблюдается изменение положения пиков на дифрактограммах пленок, увеличивается лишь их интенсивность, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности, однако фазовый переход при этом не происходит.

Для фторзамещенных фталоцианинов фазовый переход наблюдался лишь в случае VOPcF₄ и VOPcF₁₆. Так, после нагревания при $T = 200$ °С на дифрактограмме пленок VOPcF₁₆ наблюдаются существенные изменения (рис. 10): интенсивность пика $d_0 = 14.71$ Å уменьшается более чем в 20 раз, и появляются новые пики с межплоскостными расстояниями 3.09 Å и 4.52 Å. Исследование морфологии пленок показало, что после нагревания заметно увеличиваются размеры кристаллитов и среднеквадратичная шероховатость (~ в 1.5 раза).

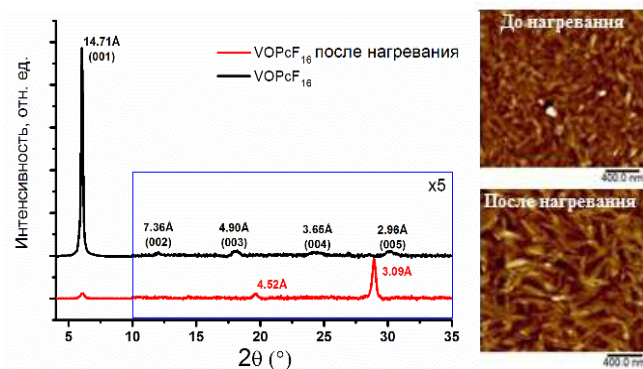


Рис. 10. Дифрактограммы плёнок VOPcF₁₆ и морфология пленок CoPcF₄ до и после нагревания

Сенсорные свойства пленок фталоцианинов металлов

Систематическое исследование зависимости сенсорного отклика пленок на аммиак в диапазоне концентраций от 1 до 50 ppm от типа центрального металла-комплексообразователя и введения фтор-заместителей во фталоцианиновое кольцо было проведено на примере незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$). Измерения адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок проводились в динамическом режиме при комнатной температуре в одинаковых условиях. Типичный сенсорный отклик на аммиак представлен на примере пленки $CoPcF_4$ на рис. 11.

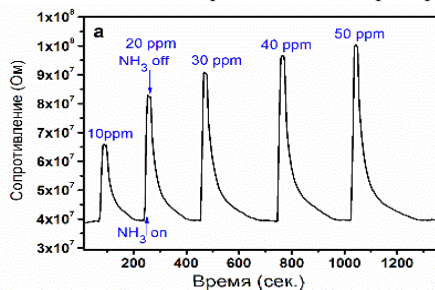


Рис. 11. Сенсорный отклик пленок $CoPcF_4$ на аммиак (10-50 ppm)

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 сопротивление возвращается к исходному значению. 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.

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

Графики зависимости сенсорного отклика от концентрации NH_3 для незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов различных металлов представлены на рис. 12 на примере MPc и $MPcF_{16}$.

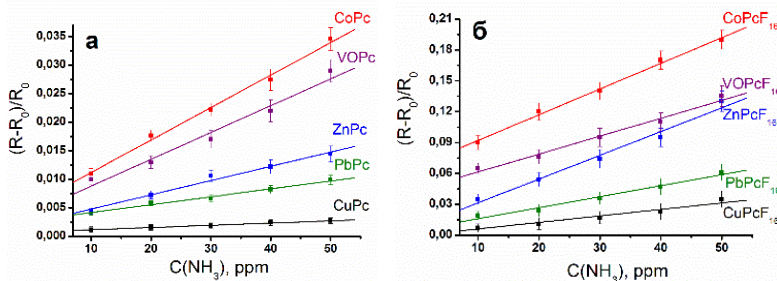


Рис. 12. Графики зависимости сенсорного отклика от концентрации аммиака для пленок MPc (а) и $MPcF_{16}$ (б) ($M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$)

Величина относительного сенсорного отклика вычислялась как $R_n=(R-R_0)/R_0$, где R – текущее сопротивление пленки фталоцианина при определенной концентрации NH_3 , а R_0 - сопротивление пленки до ввода аналита в газовую ячейку. Величина сенсорного отклика пленок на аммиак уменьшается в ряду $CoPcF_x > VOpcF_x > ZnPcF_x > PbPcF_x > CuPcF_x$ как в случае незамещенных (рис. 12а), так и фторзамещенных производных (рис. 12б). Например, в случае $CoPcF_{16}$ величина сенсорного отклика в 2-4 раза выше по сравнению с пленками $ZnPcF_{16}$, $VOpcF_{16}$, $PbPcF_{16}$ и примерно в 10 раз выше по сравнению с пленками $CuPcF_{16}$. Также была исследована зависимость сенсорного отклика от количества фтор-заместителей во фталоцианиновом кольце. На рис. 13 для примера показана зависимость сенсорного отклика пленок фталоцианинов цинка и ванадила от концентрации аммиака.

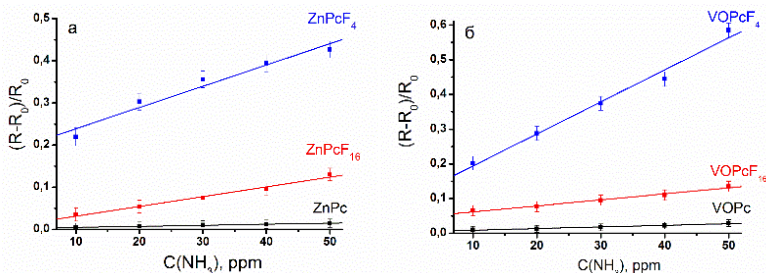


Рис. 13. Графики зависимости сенсорного отклика пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов цинка (а) и ванадила (б) от концентрации NH_3

Анализ полученных данных показывает, что фторзамещенные фталоцианины обладают большим сенсорным откликом по сравнению с незамещенными, при этом максимальный сенсорный отклик наблюдается для пленок тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов. Такая закономерность наблюдается для всех исследованных фталоцианинов металлов. Так, например, величина сенсорного отклика по отношению к 30 ppm аммиака для пленок $MPcF_4$ в 4-5 раз выше, чем сенсорный отклик пленок $MPcF_{16}$ и в 20-30 раз выше, чем в случае пленок MPc , где $M = Zn, VO$.

Исследование влияния нагревания пленок фталоцианинов металлов на их сенсорный отклик на аммиак.

Для изучения влияния нагревания исследуемых пленок $MPcF_x$ ($x = 0, 4, 16$, $M = Co, Cu, Zn, Pb, VO$) на величину их сенсорного отклика на аммиак, были исследованы сенсорные характеристики пленок до и после отжига при температуре 250 °C в течение 6 часов. Показано, что сенсорный отклик всех изученных пленок на аммиак после отжига выше (более чем в 3 раза) по сравнению с откликом исходных пленок. Увеличение чувствительности пленок к аммиаку после отжига можно объяснить изменениями их морфологии. Исключение составляют только пленки $VOPcF_{16}$, что, по-видимому, связано с

фазовым переходом в пленках при нагревании (рис. 10).

Детальное исследование сенсорных характеристик пленок на примере тетрафторзамещенного фталоцианина цинка.

Для практического применения пленок фталоцианинов металлов как активных слоев газовых 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. 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.

На рис. 14 представлена зависимость 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. Воспроизводимость сенсорного отклика была исследована путем многократного введения 1 ppm аммиака. Показано, что подобное циклирование не приводит к существенному изменению величины сенсорного отклика, систематическая погрешность при этом не превышает 5%. Кроме того, величина сенсорного отклика пленки, измеренная сразу после осаждения, а также после выдерживания на воздухе более одного месяца, практически не изменилась.

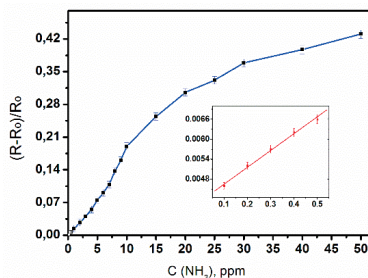


Рис. 14. График зависимости сенсорного отклика пленок $ZnPcF_4$ от концентрации аммиака

На рис. 15а представлены результаты изменения величины сенсорного отклика на аммиак пленок $ZnPcF_4$ при различной относительной влажности воздуха (5 %, 30 %, 60 %). Повышение относительной влажности воздуха до 30 % практически не влияет на величину сенсорного отклика, однако при этом наблюдается уменьшение исходного сопротивления пленок $ZnPcF_4$. При повышении влажности до 60 % сенсорный отклик пленок уменьшается почти в 2 раза (рис. 15а), однако его величина остается достаточно большой, что позволяет проводить определение аммиака при повышенной влажности воздуха. Также проводилось измерение сенсорного отклика пленок $ZnPcF_4$ на различные газы и пары летучих органических соединений (рис.15б). 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.

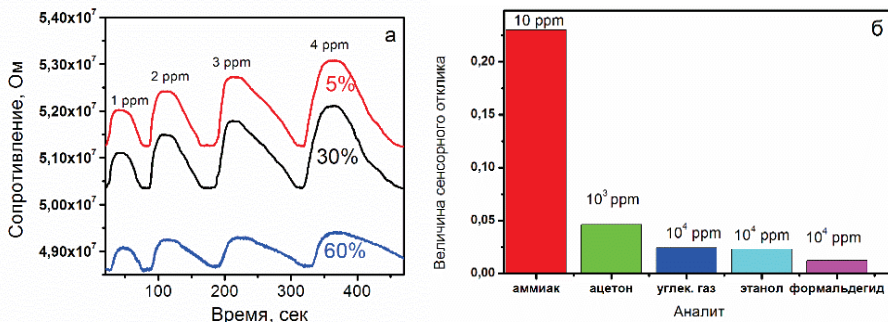


Рис. 15. Сенсорный отклик пленок $ZnPcF_4$ на аммиак, измеренный при различной относительной влажности воздуха (а), а также на CO_2 и пары некоторых органических соединений (б)

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 $FePc$, $FePcF_4$, $FePcF_{16}$. 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 $VO PcF_{16}$. 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-комплексообразователя.

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-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. 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 $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов фазовый переход не наблюдается, исключением являются пленки $VOFcF_4$ и $VOFcF_{16}$.

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 фторзаместителей во фталоцианиновое кольцо, а также от типа центрального металла-комплексобразователя. 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).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Nikolaeva N.S., Morozova N.B., Basova, T.V. Vanadyl phthalocyanine films and their hybrid structures with Pd nanoparticles: Structure and sensing properties // *Sensors*. – 2020. – V. 20. – N. 1893.

2. 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 // *Crystal Growth and Design*. – 2020. – V. 20. – P. 1016-1024.

3. 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 // *Dyes and Pigments*. – 2020. – V. 173. – N. 107939.

4. 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 // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – V. 1189. – P. 73-80.

5. Кручинин В.Н., Клямер Д.Д., Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Басова Т.В. Оптические свойства тонких пленок фталоцианинов цинка по данным спектральной эллипсометрии // Оптика и спектроскопия – 2018. – Т. 125. № 6. – С. 825-829.

6. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Gromilov S.A., Krasnov P.O., Basova T.V. Fluorinated metal phthalocyanines: Interplay between fluorination degree, films orientation, and ammonia sensing properties // Sensors. – 2018. – V. 18. – N. 2142.

7. 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 // Dyes and Pigments. – 2018. – V. 149. – P. 348-355.

8. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Gromilov S.A., Kruchinin V.N., Spesivtsev E.V., Hassan A.K., Basova T.V. Influence of fluorosubstitution on the structure of zinc phthalocyanine thin films // Macroheterocycles. – 2018. – V. 11. – P. 304-311.

9. 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 // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – P. 1200-1209.

10. 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 // Applied Surface Science. – 2016. – V. 372. – P. 79-86.

11. Клямер Д.Д., Куприкова Н.М. Структурные особенности и функциональные свойства пленок незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов // Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., проф. В.М. Шульмана, Новосибирск. – 2018. – С. 19.

12. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Basova T.V. Structural and Sensor Properties of Fluorinated Metal Phthalocyanines. // 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC2019), Italy. – 2019. – P. 232.

13. Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Basova T.V. Films of fluorosubstituted metal phthalocyanines with non-planar structure MPcF_x ($x = 0, 4, 16$; $M = \text{VO}, \text{TiO}$): structural features and sensor properties. // XXI Mendeleev congress on general and applied chemistry, 9–13 September, Saint Petersburg. – 2019. – V. 2b. – P. 203.

14. Клямер Д. Д., Сухих А. С. Пленки незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов MPcF_x ($x = 0, 4, 16$): структурные особенности и сенсорные свойства. // V Школа-конференция молодых ученых ICFM–2019, Новосибирск. – 2019. – С. 46.

Список цитируемой литературы:

1. 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.
2. 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.
3. 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.

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, полученный опыт, интерес и любовь к теме исследования и всестороннюю поддержку. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН за 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, к.ф.-м.н. Краснову П.О. за проведение квантово-химических расчетов. Отдельная благодарность коллегам из Университета г. Тюбингена (Германия), Технического университета г. Гебзе (Турция), ЦКП ИНХ СО РАН.

КЛЯМЕР Дарья Дмитриевна

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

Подписано в печать 15.01.2021 г. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. 1,38 л
Тираж 120 экз. Заказ № 614

Отпечатано в типографии «АЛЕКСПРЕСС»
ИП Малыгин Алексей Михайлович
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 6/1, оф.104
Тел. (383) 217-43-46, 8-913-922-19-07