

На правах рукописи



БОНЕГАРДТ Дмитрий Владимирович

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

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 Басова Тамара Валерьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент **Вашурин Артур Сергеевич**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва, ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук **Казанцев Максим Сергеевич**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск,
старший научный сотрудник

Ведущая организация:

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

Защита состоится «15» мая 2024 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 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-sovets/>

Автореферат разослан «12» марта 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Несмотря на то, что галогензамещенные фталоцианины были синтезированы достаточно давно, в последние два десятилетия вновь возник интерес к этим производным. Это связано с тем, что введение галоген-заместителей во фталоцианиновое кольцо приводит к изменению типа проводимости и к повышению чувствительности к газам-аналитам электронодонорной природы. Еще одной важной особенностью фтор- и хлорзамещенных производных является их способность переходить в газовую фазу без разложения в вакууме, поэтому для получения пленок этих фталоцианинов используют метод физического осаждения из газовой фазы (в англоязычной литературе – Physical Vapor Deposition (PVD)). В литературе имеется целый ряд работ, посвященных как исследованию влияния режимов получения пленок MPCF₁₆ и MPCF₄ (M=Co, Cu, Zn, VO) методом PVD на их структурные особенности, так и изучению свойств и возможностей их применения в различных электронных устройствах, таких как органические полевые транзисторы, устройства нелинейной оптики, устройства накопления энергии, химические сенсоры.

Ранее в нашей исследовательской группе были исследованы незамещенные, гексадекафторзамещенные фталоцианины ряда металлов, а также тетрафторзамещенные фталоцианины с заместителями в периферийных положениях макрокольца (MPCF₄-p). Кроме исследования кристаллической структуры, спектральных характеристик и структурной

организации тонких пленок, был продемонстрирован высокий адсорбционно-резистивный сенсорный отклик на аммиак. Было показано, что наибольшая величина отклика среди изученных фталоцианинов металлов наблюдалась для тетрафторзамещенных производных. При этом тетрафторзамещенные фталоцианины с заместителями в периферийных положениях макрокольца, а также хлорзамещенные фталоцианины изучены не были.

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

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на высокую активность научных групп в области исследования галогензамещенных фталоцианинов металлов, коммерческую доступность ряда галогензамещенных фталонитрилов и относительную простоту синтеза данных соединений, в области исследования фундаментальных свойств этого класса соединений до сих пор имеется много пробелов. На текущий момент, основная доля публикуемых работ посвящена исследованию незамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов металлов. Совсем недавно проведено систематическое исследование тетрафторзамещенных фталоцианинов металлов $M\text{PcF}_4\text{-r}$ с $M = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Pd}, \text{Pb}, \text{VO}$, в котором подробно описаны их кристаллические структуры, спектральные свойства, а также исследована структура тонких пленок и их сенсорный отклик на аммиак. При этом исследования тетрафторзамещенных фталоцианинов с заместителями в периферийных положениях макрокольца ($M\text{PcF}_4\text{-pr}$), а также тетрахлорзамещенных фталоцианинов представлены лишь единичными публикациями, в которых практически отсутствуют данные по исследованию кристаллических структур, спектральных свойств и тонких пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов с галоген-заместителями в периферийных

положениях бензольных колец ($MPCl_4$ -np, Hal = F, Cl).

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

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

1. Синтез и характеристика новых тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов металлов $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ (Hal = F, Cl, Br, I) и исследование их кристаллической структуры;

2. Исследование температурных зависимостей давления насыщенного пара фталоцианинов металлов $MPCl_4$ -np ($M = Cu, Zn, Fe, VO, Pb$);

3. Исследование колебательных (ИК и КР) спектров полученных соединений, интерпретация спектров по данным квантово-химического расчета;

4. Осаждение тонких пленок $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ (Hal = F, Cl, Br, I); исследование структурных особенностей и морфологии поверхности полученных тонких пленок методами рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии;

5. Исследование адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p ($M = Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ (Hal = F, Cl, Br, I) на аммиак при различных концентрациях аналита, анализ влияния типа и положения галоген-заместителей во фталоцианиновом кольце, а также типа центрального металла на величину сенсорного отклика.

Научная новизна. Данное исследование направлено на существенное расширение ряда ранее малоизученных и неизученных комплексов галогензамещенных фталоцианинов металлов, в частности, $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p ($M=Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ -p (Hal = F, Cl, Br, I) и $ZnPcCl_4$ -np. Впервые проведен анализ кристаллических структур в рядах $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p, в каждом из которых ранее в литературе были описаны лишь по одному примеру структур монокристаллов. Исследована температурная зависимость давления насыщенного пара комплексов $MPCl_4$ -np и определены термодинамические параметры процесса сублимации этих комплексов. Впервые выполнена интерпретация колебательных спектров $ZnPcHal_4$ по данным квантово-химического расчета. Методом физического осаждения из газовой фазы получены тонкие пленки $MPCl_4$ -np, $MPCl_4$ -p ($M=Co, Cu, Zn, Fe, Pb, VO$), $ZnPcHal_4$ -p (Hal = F, Cl, Br) и $ZnPcCl_4$ -np и исследованы их структурные особенности методами АСМ, ЭСП и РФА. Показано, что большинство изученных

пленок являются однофазными и обладают преимущественной ориентацией кристаллитов относительно поверхности подложки. Впервые исследованы сенсорные свойства пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$, $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($\text{M}=\text{Co}$, Cu , Zn , Fe , Pb , VO), $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{F}$, Cl , Br , I) и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$. Показано, что пленки галогензамещенных фталоцианинов с галоген-заместителями в периферийных положениях кольца обладают большей величиной сенсорного отклика на аммиак по сравнению с $\text{MPcHal}_4\text{-np}$. Среди $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ наибольшим сенсорным откликом обладают пленки $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$. При исследовании влияния центрального металла-комплексообразователя на сенсорные свойства было показано, что наибольшей величиной отклика обладают производные кобальта и ванадила независимо от типа и положения заместителя в кольце. Кроме того, исследованные пленки фталоцианинов проявляли высокую селективность при определении аммиака в присутствии паров летучих органических соединений, а также стабильность и воспроизводимость сенсорного отклика. Рассчитанный предел обнаружения аммиака для большинства сенсоров составил менее 1 ppm. Для пленок фталоцианинов цинка с фтор- и хлор-заместителями в периферийных положениях предел обнаружения достигает 0.01 ppm.

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

Методология и методы исследования. Объектами исследования выступали галогензамещенные фталоцианины металлов, в частности, $\text{MPcF}_4\text{-np}$, $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Co}$, Cu , Zn , Fe , Pb , VO), $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{F}$, Cl , Br , I) и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$. Методология исследования включает в себя синтез и характеризацию полученных комплексов набором физико-химических

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

На защиту выносятся:

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

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

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

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

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

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

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

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

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Кроме того, работа была поддержана грантом РФФ № 20-73-00080.

Результаты исследования были отмечены стипендией Правительства и Президента РФ для аспирантов (2022-2023 уч. г.) и стипендией имени академика А.В. Николаева за успехи в научной работе (2020 и 2021 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение включает в себя обоснование актуальности темы исследования, новизну работы с точки зрения ее теоретической и практической значимости, формулировку цели и задач исследования, положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы, в частности, кратко рассмотрены методы синтеза и очистки незамещенных и галогензамещенных фталоцианинов металлов, а также сенсорные характеристики их тонких пленок. Особое внимание уделено описанию кристаллических структур незамещенных и галогензамещенных фталоцианинов металлов, известных на момент написания обзора, а также структурных особенностей их тонких пленок. Кроме того, кратко описаны работы по исследованию электронных и колебательных спектров фталоцианинов и их пленок.

Во **второй главе** описаны методики синтеза тетрахлор- и тетрафторзамещенных фталоцианинов Co(II), Cu(II), Zn(II), Fe(II), Pb(II) и V(IV)O и получения их пленок. Дано описание физико-химических методов исследования синтезированных фталоцианинов и их пленок, включая РСА и РФА, ИК, КР и оптическую спектроскопии, атомно-силовую микроскопию, элементный анализ и т.д.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из пяти частей. В первой обсуждаются результаты анализа кристаллической структуры исследованных фталоцианинов. Вторая часть включает в себя изучение температурных зависимостей давления насыщенного пара соединений. В третьей части описываются результаты исследования колебательных спектров синтезированных фталоцианинов. Четвертая часть посвящена исследованию тонких пленок фталоцианинов, а именно исследованию их фазового состава методом РФА и оптической спектроскопии поглощения и морфологии методом атомно-силовой микроскопии. Пятая часть включает в себя анализ результатов исследования адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок синтезированных фталоцианинов на аммиак. В **первой части** описаны структурные особенности полученных соединений. Исследованы кристаллические структуры ряда $MPcF_4$ -np ($M = Co, Cu, Fe, Zn, VO, Pb$). Фталоцианины $CuPcF_4$ -np и $FePcF_4$ -np изоструктурны друг другу, пр. гр. $P2_1/c$, имеют два симметрично независимых атома металла и образуют упаковку молекул, представленную на Рисунке 1а.

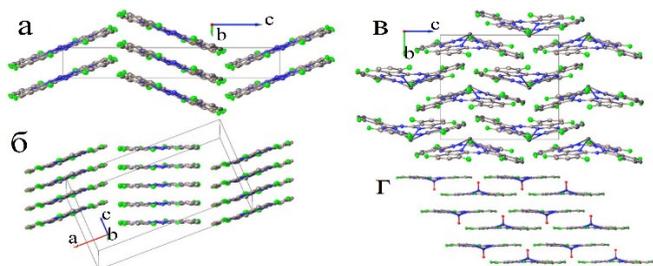


Рисунок 1. Упаковка молекул CuPcF₄-np, FePcF₄-np и CoPcF₄-np (II) (а), CoPcF₄-np (I) (б), PbPcF₄-np (в) и VOPcF₄-np (г)

Фталоцианин кобальта CoPcF₄-np образует две полиморфных модификации (CoPcF₄-np (I) и CoPcF₄-np (II)). CoPcF₄-np (II) изоструктурен аналогичным фталоцианинам кобальта и железа. Молекулы в фазе CoPcF₄-np (I) упаковываются в стопки вдоль оси *a*, пр.гр. P2₁ (Рисунок 1б). PbPcF₄-np кристаллизуется в пространственной группе P2₁/n. Благодаря наличию неподеленной электронной пары, молекула PbPcF₄-np принимает форму «волана» (Рисунок 1в), при этом атом свинца выходит из плоскости макроцикла на 1.32 Å, из-за чего упаковка представлена цепочками вдоль оси *c*. При исследовании кристаллической структуры VOPcF₄-np были обнаружены две полиморфные модификации, обозначенные VOPcF₄-np (I) и VOPcF₄-np (II). Обе имеют слоистую упаковку, при этом каждый слой состоит из обращенных друг к другу молекул VOPcF₄-np таким образом, что каждая молекула VOPcF₄-np имеет четыре соседних молекулы, развернутые атомом кислорода в противоположном направлении (Рисунок 1г).

Исследованы кристаллические структуры MPcCl₄-p (M = Co, Cu, Zn, Fe, VO, Pb) и ZnPcCl₄-np. Фталоцианины кобальта и меди изоструктурны друг другу, кристаллизуются в пр.гр. P2₁/c и имеют упаковку по типу паркетной кладки. Из-за объемных атомов хлора угол между двумя молекулами в соседних стопках заметно отличается от схожих по упаковке фаз незамещенных аналогов. FePcCl₄-p кристаллизуется в пр. гр. P-1 и изоструктурен FePcF₄-p: молекулы упакованы в параллельные стопки. Неплоские MPcCl₄-p представлены двумя примерами. PbPcCl₄-p изоструктурен PbPcF₄-p и кристаллизуется в пр. гр. I4/m, формируя вертикальные стопки вдоль оси тетрагональности. Молекулы полностью разупорядочены вдоль плоскости зеркального отражения и могут быть ориентированы атомом свинца либо вдоль оси, либо против неё. В случае VOPcCl₄-p удалось обнаружить две фазы: тетрагональную – VOPcCl₄-p (I) и триклинную – VOPcCl₄-p (II). Первая изоструктурна аналогичному фталоцианину свинца, а вторая образована слоями, в которых атом кислорода располагается между двумя молекулами соседнего слоя.

Упаковка неплоских $MPcCl_4-p$ показана на Рисунке 2. $ZnPcCl_4-p$ кристаллизуется в пр. гр. $I4_1/a$, образует наклонные стопки, отличающиеся от β -фазы незамещенного $ZnPc$. Его аналог $ZnPcCl_4-np$ образует упаковку, похожую на β - $ZnPc$, однако молекулы в стопках развернуты в плоскости относительно атома цинка из-за объемных атомов хлора. Необходимо отметить, что введение хлорзаместителей не приводит к искажению плоскостного строения молекул, а меняется исключительно упаковка, угол и расстояние между стопками.

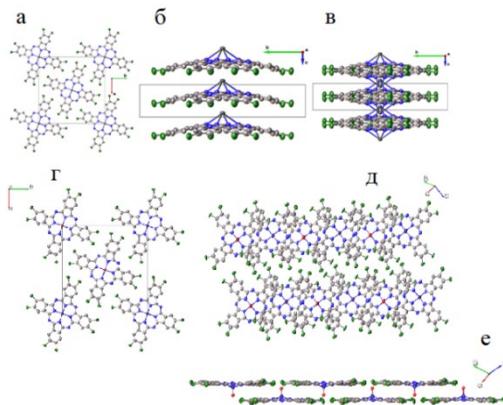


Рисунок 2. Упаковка молекул $PbPcCl_4-p$ (а, б, в), $VOPcCl_4-p$ (I) (г) и $VOPcCl_4-p$ (II) (д, е)

Вторая часть посвящена исследованию температурных

зависимостей давления насыщенных паров. Эффузионным методом Кнудсена измерены температурные зависимости давления насыщенных паров $MPcF_4-np$ ($M = Cu, Zn, Fe, Pb, VO$) (Рисунок 3). Экспериментальные данные представлены в виде зависимости $\lg(P_{нас. атм}) = -A/T + B$, где $A = \Delta H_T/R$ и $B = \Delta S^\circ_T/R$. Было показано, что наибольшими значениями давления насыщенного пара обладают фталоцианины ванадила, причем $VOPcF_4-np$ является менее летучим. Анализ близких контактов между молекулами методом поверхностей Хиршфельда показал, что оба тетрафторзамещенных $VOPc$ имеют тесные контакты между ароматическими макроциклами, однако $VOPcF_4-np$ обладает более короткими контактами $F \cdots H$ между соседними молекулами, что, по-видимому, вносит большой вклад в энергию кристаллической решетки. В

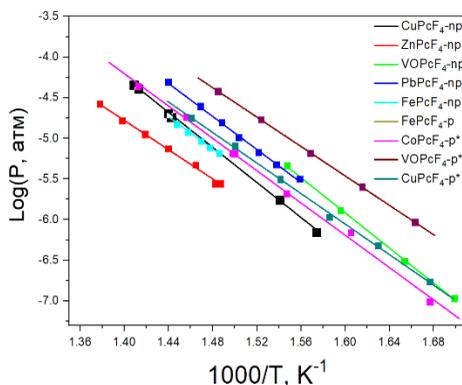


Рисунок 3. Температурная зависимость давления насыщенного пара $MPcF_4-np$ (Cu, Zn, Fe, VO, Pb) и $MPcF_4-p$ (Co, Cu, VO)

целом, при сравнении периферийно- и непериферийнозамещенных фталоцианинов с четырьмя атомами фтора, первые оказываются более летучими.

Третья часть посвящена исследованию колебательных спектров тетрагалогензамещенных фталоцианинов. На примере фталоцианинов цинка $ZnPcF_4$ -p и $ZnPcF_4$ -np определено влияние замены положения атома фтора на положение характеристических полос колебаний в ИК- и КР-спектрах (Рисунок 4). Для отнесения данных полос к определенным колебательным модам был использован квантово-химический расчет методом DFT. КР-спектр $ZnPcF_4$ -np в диапазоне от 1350 до 1620 cm^{-1} очень похож на спектр $ZnPcF_4$ -p. Полосы в этом диапазоне могут быть отнесены к валентным колебаниям связей $C=C$ и $C=N$. Полоса при 1620 cm^{-1} , соответствующая $\nu(C=C)$, смещается в сторону более низких частот (1614 cm^{-1}) в спектре $ZnPcF_4$ -p. Положение полос в интервале 1200-1270 cm^{-1} в спектрах $ZnPcF_4$ -p и $ZnPcF_4$ -np также различается из-за вклада валентных колебаний $\nu(C_{\gamma}-F)$. Так, в ИК-спектре $ZnPcF_4$ -np полосы с максимальным вкладом валентных колебаний $\nu(C_{\gamma}-F)$ лежат при 1233 и 1251 cm^{-1} , а в спектре $ZnPcF_4$ -p полосы с вкладом $C_{\delta}-F$ расположены при

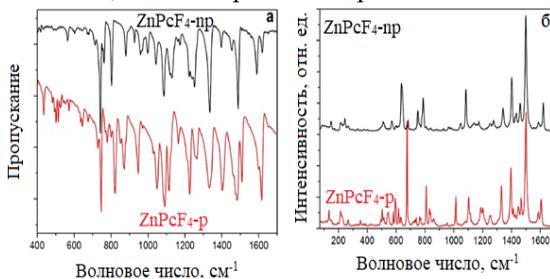


Рисунок 4. Сравнение ИК (а) и КР (б) спектров $ZnPcF_4$ -np и $ZnPcF_4$ -p

существенным вкладом $\nu(M-N_{\alpha})$ в ИК-спектрах $ZnPcF_4$ -np находятся при 499, 602, 671 и 712 cm^{-1} . В КР-спектрах эти полосы наблюдаются при 244, 265, 510, 603 и 674 cm^{-1} . Их интенсивность и положение также различаются из-за различного вклада $\delta(C_{\delta}C_{\delta}F)$, $\delta(C_{\gamma}C_{\delta}C_{\delta})$ и $\delta(C_{\delta}C_{\gamma}F)$.

Исследовано влияние иона центрального металла на колебательные спектры $MPcF_4$ -np и $MPcCl_4$ -p ($M=Zn, Co, Cu, Fe, VO, Pb$). Выделен ряд полос, наиболее чувствительных к замене центрального металла. В КР-спектрах $MPcF_4$ -np полоса, чувствительная к замене центрального металла, смещается от 1539 для $CoPcF_4$ -np до 1500 cm^{-1} для $PbPcF_4$ -np. Эта полоса характеризуется смещением атомов N_{α} и N_{β} , задействованных в образовании внутренней полости, а ее положение коррелирует с изменением размера внутренней полости (т.е. расстояния $N_{\alpha}-M-N_{\alpha}$).

В ИК-спектрах производных $\text{MPcF}_4\text{-np}$ также присутствуют две полосы, демонстрирующие значительный сдвиг при варьировании центральных катионов (Рисунок 5). Частота одной из них уменьшается с 1409 см^{-1} (для $\text{CoPcF}_4\text{-np}$) до 1392 см^{-1} (для $\text{PbPcF}_4\text{-np}$), вторая сдвигается от 1523 см^{-1} (для $\text{CoPcF}_4\text{-np}$) до 1473 см^{-1} (для $\text{PbPcF}_4\text{-np}$). Аналогичная зависимость наблюдается и в случае $\text{MPcCl}_4\text{-p}$. В КР-спектрах можно выделить полосу, которая смещается от 1499 см^{-1} для $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ до 1546 см^{-1} для $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$. Как и в случае F-замещенных фталоцианинов ее положение коррелирует с расстоянием $\text{N}_\alpha\text{-M-N}_\alpha$. В ИК-спектрах $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ также присутствуют три полосы в диапазонах $1389\text{-}1398\text{ см}^{-1}$, $1448\text{-}1456\text{ см}^{-1}$ и $1477\text{-}1523\text{ см}^{-1}$, чувствительные к изменению центрального металла-комплексобразователя.

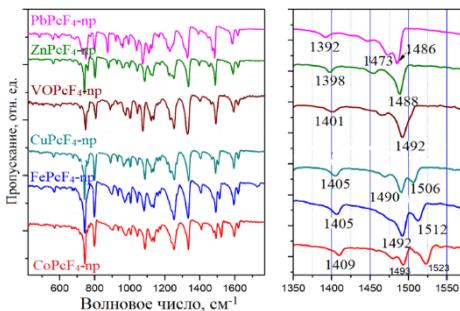


Рисунок 5. ИК-спектры фталоцианинов $\text{MPcF}_4\text{-np}$ ($\text{M}=\text{Co}$, Cu , Zn , Fe , Pb , VO)

Влияние природы галоген-заместителя на колебательные спектры тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов исследовали на примере соединений цинка $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{F}$, Cl , Br , I). Изменение галоген-заместителя приводит не только к сдвигу полос колебаний бензольных колец ($1400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$) и изменению их интенсивности, но и к соответствующим изменениям полос, соответствующих деформационным колебаниям макроцикла и изоиндольных фрагментов, лежащих в интервале от 800 до 1400 см^{-1} . Колебания с наибольшим вкладом $\nu(\text{C-F})$ наблюдаются в диапазоне $1225\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, с вкладом $\nu(\text{C-Cl})$ – в интервале $1090\text{-}850\text{ см}^{-1}$, а вкладом $\nu(\text{C-Br})$ и $\nu(\text{C-I})$ – в интервале $950\text{-}850\text{ см}^{-1}$.

Четвертая часть посвящена исследованию тонких пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$, $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Co}$, Zn , Cu , Fe , Pb , VO), ZnPcF_8 и $\text{ZnPcCl}_4\text{-np}$, полученных методом PVD. Пленки $\text{ZnPcHal}_4\text{-p}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$, Br , I) также были получены методом центрифугирования их растворов. Толщина пленок составляла $80\text{-}100\text{ нм}$. Полученные пленки были исследованы методом РФА и АСМ. Рентгенограммы пленок всех исследованных $\text{MPcF}_4\text{-np}$ содержат один интенсивный и несколько слабоинтенсивных пиков (Рисунок 6). Такой вид дифракционной картины характерен для пленок с преимущественной ориентацией кристаллитов на поверхности подложки. Рентгенограмма тонкой пленки $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ содержит один дифракционный пик при $6.69^\circ 2\theta$, который соответствует плоскости (200) фазы $\text{CoPcF}_4\text{-np}$ (II). Рентгенограмма пленки $\text{PbPcF}_4\text{-np}$ содержит один

интенсивный дифракционный пик при $7.21\ 2\theta$ и один слабоинтенсивный пик при $12.64\ 2\theta$, ни один из которых не совпадает с данными монокристалла. Это означает, что пленка формируется в неизвестной фазе,

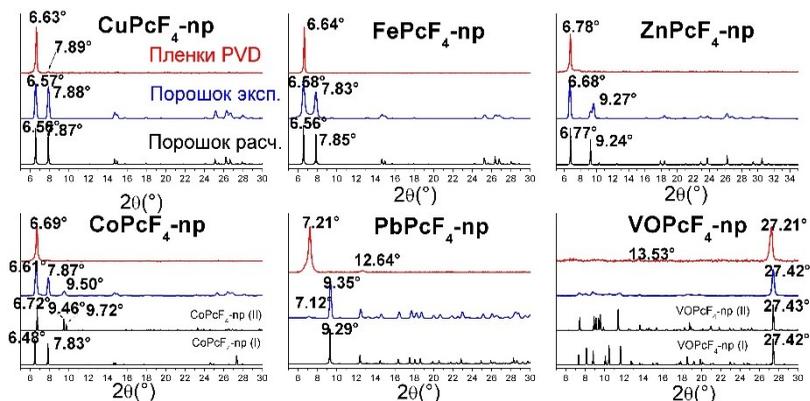


Рисунок 6. Дифрактограммы порошков и пленок $MPcF_4-np$ ($M = Cu, Fe, Co, Pb, VO, Zn$)

отличной от монокристалла. Рентгенограмма пленки $VOPCF_4-np$ содержит один интенсивный дифракционный пик при $27.21^\circ\ 2\theta$ ($3.278\ \text{\AA}$) и один слабый пик при $13.53^\circ\ 2\theta$ ($6.540\ \text{\AA}$), которые можно отнести либо к (-222) , либо к (-111) фазы $VOPCF_4-np$ (I) или (004) и (002) фазы $VOPCF_4-np$ (II). Известно, что нагрев пленок MPc ($M = Zn, Cu, Co$) при температуре $150-250\ ^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов приводит к фазовому переходу из α -модификации в β . В случае пленок $MPcF_4-np$ было показано, что нагрев при $200\ ^\circ\text{C}$ в течение 2 часов не приводит к фазовому переходу, а изменяется лишь морфология пленок (Рисунок 7). Пленки $MPcCl_4-np$ также были исследованы методом рентгеновской дифракции. На

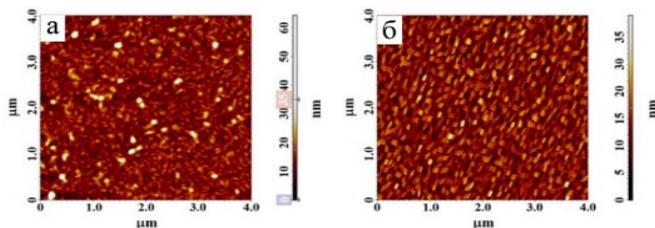


Рисунок 7. Морфология пленки $CoPcF_4-np$ после осаждения (а) и после нагрева при температуре $200\ ^\circ\text{C}$ в течение 2 часов (б)

дифрактограмме пленки $\text{CuPcCl}_4\text{-p}$ наблюдается один интенсивный дифракционный пик при 6.3° . Поскольку положение данного пика практически полностью совпадает с пиком (100) на расчетной дифрактограмме, можно заключить, что пленка, полученная в данных условиях, кристаллизуется в той же фазе, что и порошок, однако имеет сильную преимущественную ориентацию вдоль направления (100). Дифрактограммы пленок $\text{FePcCl}_4\text{-p}$ и $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ показаны на Рисунке 8.

На обеих дифрактограммах наблюдается один сильный

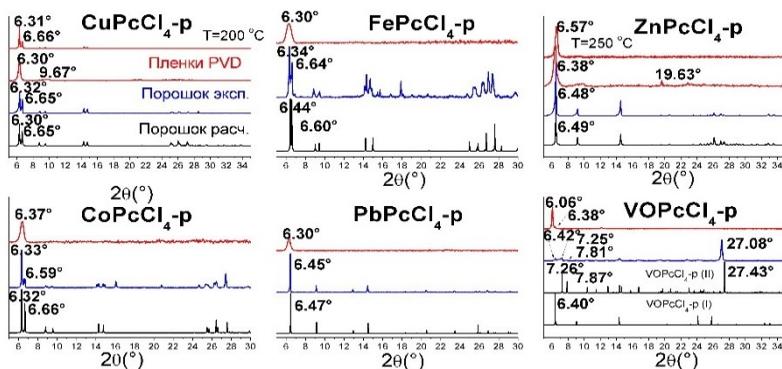


Рисунок 8. Дифрактограммы порошков и пленок $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($M = \text{Cu, Fe, Co, Pb, VO, Zn}$)

дифракционный пик, что свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллитов на поверхности подложки. Для пленки $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ сложно определить ее принадлежность к той или иной кристаллической фазе из-за большой полуширины пика. То же самое можно сказать и про пленку $\text{FePcCl}_4\text{-p}$, однако пик, вероятнее всего, соответствует отражению от плоскости (100) моноклинной фазы. Рентгенограмма пленки $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ содержит два дифракционных пика при 6.38° и 19.63° , относящихся к плоскостям (220) и (660), которые принадлежат к одному и тому же набору кристаллографических плоскостей, что указывает на сильную преимущественную ориентацию кристаллитов вдоль плоскости (110), параллельной поверхности подложки. Наиболее интенсивный пик на дифрактограмме пленки $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$ расположен при $6.30^\circ 2\theta$, что на 0.15° меньше, чем положение пика (110) на порошковой дифрактограмме. Значения углового положения этих пиков соответствует межплоскостным расстояниям в 13.70 \AA и 14.03 \AA , что, вероятно, объясняется большей плотностью упаковки молекул при росте кристаллов методом сублимации из-за их роста в области ампулы, находящейся при более высокой температуре, чем в случае осаждения пленок. Однако нельзя исключить и образование другой,

низкотемпературной фазы в пленке $\text{PbPcCl}_4\text{-p}$. На дифрактограмме пленки $\text{VOPcCl}_4\text{-p}$ основной пик при 2θ 6.06° не совпадает ни с одним дифракционным пиком на расчетной дифрактограмме порошка триклинной и тетрагональной фазы. Пик при 2θ 6.06° соответствует межплоскостному расстоянию 14.58 \AA и близок к положению аналогичного пика на дифрактограммах пленок VOPcF_{16} , которые также осаждаются в неизвестной модификации, отличной от монокристаллов $\beta\text{-VOPcF}_{16}$ и $\gamma\text{-VOPcF}_{16}$.

На примере фталоцианинов цинка было проведено исследование влияния типа галоген-заместителя на структурные особенности их пленок. Пленки $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$, полученные обоими методами, как и пленки $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$, полученные методом центрифугирования, были аморфными как до, так и после нагревания при 150 и 100°C , соответственно. До более высоких температур пленки не нагревали, так как пленки $\text{ZnPcBr}_4\text{-p}$ начинали сублимироваться, а $\text{ZnPcI}_4\text{-p}$ – разлагаться.

Пятая часть включает в себя подробное исследование адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов на аммиак. Исследование влияния количества фтор-заместителей на сенсорный отклик пленок было проведено на примере пленок фталоцианинов цинка $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$, ZnPcF_8 и ZnPcF_{16} в интервале концентраций аммиака $10\text{-}50 \text{ ppm}$. В более ранних исследованиях нашей научной группы было показано, что при введении аммиака в проточную ячейку сопротивление пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ увеличивалось, а в случае пленок ZnPcF_{16} уменьшалось. В текущей работе ряд фталоцианинов цинка был дополнен октафторзамещенным производным ZnPcF_8 , пленка которого также демонстрирует увеличение значений сопротивления при введении аммиака. Такой характер изменения сопротивления указывает на то, что пленки $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и ZnPcF_8 ведут себя как полупроводники p-типа, а пленки ZnPcF_{16} – как полупроводники

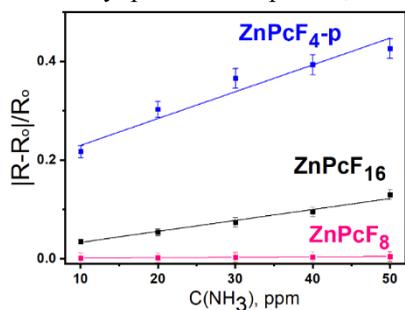


Рисунок 9. Зависимость сенсорного отклика пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$, ZnPcF_8 и ZnPcF_{16} от концентрации NH_3

n-типа. Графики зависимости сенсорного отклика пленок $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$, ZnPcF_8 и ZnPcF_{16} от концентрации аммиака показаны на Рисунке 9. Как видно из графика, сенсорный отклик уменьшается в ряду $\text{ZnPcF}_4\text{-p} > \text{ZnPcF}_{16} > \text{ZnPcF}_8$. В данном ряду пленки ZnPcF_8 демонстрируют самые низкие значения сенсорного отклика на аммиак, что может быть связано с различной морфологией поверхности образцов: пленки $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ обладают высокой

кристалличностью и имеют самую высокую шероховатость, а пленки $ZnPcF_8$ обладают низкой кристалличностью. Таким образом, среди пленок $ZnPcF_n$ ($n=4, 8, 16$) наибольший сенсорный отклик был обнаружен у $ZnPcF_4$ -p, поэтому для более детальных исследований были выбраны пленки тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов.

Исследование влияния положения галоген-заместителя было проведено на примере пленок $ZnPcF_4$ -p, $ZnPcF_4$ -np, $ZnPcCl_4$ -p и $ZnPcCl_4$ -np. Все сенсорные слои показали заметный рост сопротивления при вводе аммиака в проточную ячейку. После прекращения подачи аммиака сопротивление восстанавливалось до исходного значения, что свидетельствовало об обратимости сенсорного отклика при комнатной температуре. Зависимость сенсорного отклика исследованных слоев от

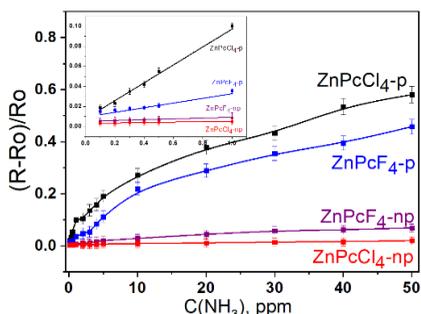


Рисунок 10. Зависимость сенсорного отклика пленок $ZnPcF_4$ -p, $ZnPcF_4$ -np, $ZnPcCl_4$ -p и $ZnPcCl_4$ -np от концентрации NH_3

изготовленную газовую ячейку ИК-спектрометра с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения на кристалл из селенида цинка наносили пленку $CoPcCl_4$ -p из раствора в ТГФ. Затем в ячейку напускали сухой аммиак в течение нескольких минут и регистрировали ИК-спектр пленки в атмосфере аммиака, который затем сравнивали со спектром исходной пленки. В результате проведенных экспериментов был выявлен ряд полос, наиболее чувствительных к введению аммиака, их положение проиллюстрировано на Рисунке 11. Так, после взаимодействия с аммиаком наблюдался сдвиг полос при 1408 и 1358 cm^{-1} на 4 cm^{-1} в область меньших волновых чисел. Согласно проведенным расчетам, эти полосы соответствуют валентным колебаниям связи $C=C$ в изоиндольном фрагменте, а также деформационным колебаниям $C_{\delta}-C_{\delta}-H$ и $C_{\beta}-C_{\gamma}-H$.

концентрации аммиака в диапазоне $0.1-50$ ppm представлена на Рисунке 10. Показано, что сенсорный отклик возрастает в ряду $ZnPcCl_4$ -np < $ZnPcF_4$ -np < $ZnPcF_4$ -p < $ZnPcCl_4$ -p. Так, величина отклика пленки $ZnPcCl_4$ -p при концентрации 1 ppm NH_3 в 2 раза выше, чем $ZnPcF_4$ -np и в 17 раз выше, чем пленки $ZnPcCl_4$ -np.

Для исследования природы взаимодействия был проведен сравнительный анализ ИК-спектров пленки $CoPcCl_4$ -p до и после введения аммиака. Для этого в самостоятельно

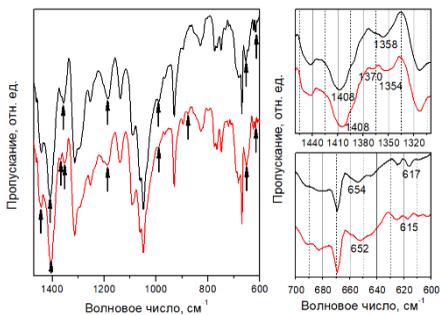


Рисунок 11. ИК-спектры пленки $\text{CoPcCl}_4\text{-p}$ (черная линия) и той же пленки в атмосфере аммиака (красная линия)

Также наблюдается изменение интенсивности полос при 1186 и 878 см^{-1} и смещение полосы с 990 до 992 см^{-1} , которые относятся к деформационным колебаниям макрокольца кольца с наибольшим вкладом внеплоскостных деформационных колебаний, связанных с выходом из плоскости атомов водорода при C_γ и C_δ . Кроме того, был зафиксирован небольшой сдвиг на 2 см^{-1} в коротковолновую область полос при 654 и 615 см^{-1} , которые соответствуют деформационным колебаниям бензольного фрагмента

с заметным вкладом валентных колебаний $\text{C}_8\text{-Cl}$. При этом сдвиг и изменение интенсивности полос, соответствующих колебаниям внутреннего макроцикла или металл-азот зафиксированы не были. Полученные результаты согласуются с данными проведенных DFT расчетов и позволяют с большей уверенностью говорить о вовлечении периферийных атомов в молекуле фталоцианина во взаимодействие с аммиаком.

Исследование влияния центрального металла на сенсорный отклик было проведено на примере пленок $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{MPcCl}_4\text{-p}$. Во всех случаях пленки демонстрировали увеличение сопротивления при введении в ячейку аммиака, что характерно для полупроводников р-типа. После продувки сопротивление возвращалось к исходному значению, что свидетельствовало об обратимости сенсорного отклика на аммиак в диапазоне концентраций 1-50 ppm при комнатной температуре. Зависимость величины отклика пленок $\text{MPcF}_4\text{-p}$ и $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{VO}, \text{Co}$) от концентрации аммиака представлена на Рисунке 12. На графиках видно, что в случае $\text{MPcF}_4\text{-p}$ отклик увеличивается в ряду $\text{FePcF}_4\text{-p} < \text{CuPcF}_4\text{-p} < \text{PbPcF}_4\text{-p} \sim \text{ZnPcF}_4\text{-p} < \text{VOPcF}_4\text{-p} < \text{CoPcF}_4\text{-p}$, тогда как в случае $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ порядок несколько отличается: $\text{FePcCl}_4\text{-p} < \text{PbPcCl}_4\text{-p} < \text{CuPcCl}_4\text{-p} \sim \text{ZnPcCl}_4\text{-p} < \text{VOPcCl}_4\text{-p} < \text{CoPcCl}_4\text{-p}$. Для обоих производных пленки фталоцианинов кобальта демонстрировали наибольшие значения отклика на аммиак. Если сравнивать фталоцианины с одинаковым центральным металлом, но с разным положением F-заместителей, то пленки $\text{MPcF}_4\text{-p}$ демонстрируют значительно более высокие значения сенсорного отклика.

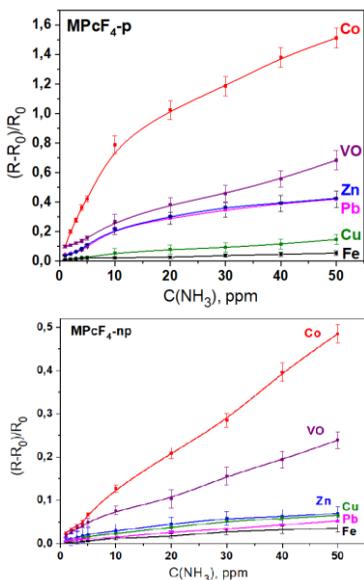


Рисунок 12. Зависимость сенсорного отклика пленок MPcF₄-p и MPcF₄-np от концентрации NH₃ (1-50 ppm) при комнатной температуре

при введении аммиака.

Из графика видно, что сенсорный отклик на аммиак увеличивается в ряду $PbPcCl_4-p < FePcCl_4-p < ZnPcCl_4-p < CuPcCl_4-p \sim VO PcCl_4-p < CoPcCl_4-p$. При замене атомов фтора на хлор, наибольшей величиной отклика также обладают фталоцианины кобальта и ванадила. Большинство MPcCl₄-p имеют большие значения сенсорного отклика по сравнению с MPcF₄-p. Необходимо отметить, что среди MPcCl₄-p наименьшим расчетным пределом обнаружения также обладает фталоцианин цинка (0.01 ppm).

Для успешного использования датчиков на различные газы-аналиты важно изучить целый ряд таких

Тем не менее, наименьшие значения расчетного предела обнаружения ($3\sigma/m$, где m – тангенс угла наклона градуировочного графика на линейном участке, s – стандартное отклонение величины сенсорного отклика по данным для пяти образцов) среди всех тетрафторзамещенных фталоцианинов были получены для комплексов цинка (0.01 ppm для ZnPcF₄-p и 0.08 ppm для ZnPcF₄-np).

Также были проведены исследования сенсорного отклика на аммиак пленок тетрахлорзамещенных фталоцианинов MPcCl₄-p (M = Cu, Co, Fe, Zn, Pb, VO) в тех же условиях эксперимента, что и для MPcF₄-p и MPcF₄-np. Зависимости сенсорного отклика пленок MPcCl₄-p от концентрации аммиака показаны на Рисунке 13.

Сопротивление пленок всех исследованных MPcCl₄-p, как и в случае фторированных аналогов, возросло

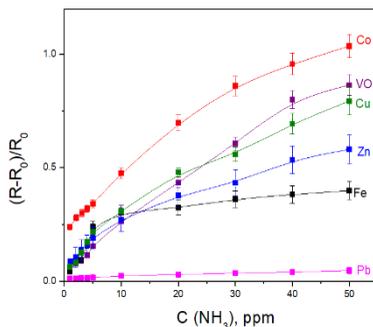


Рисунок 13. Зависимость сенсорного отклика пленок MPcCl₄-p от концентрации аммиака (1-50 ppm) при

параметров, как селективность, воспроизводимость результатов измерения, время жизни, рабочие температуры, а также возможность работы во влажной атмосфере. Данные были изучены на примере пленок $ZnPcCl_4$ -р и $ZnPcF_4$ -р, которые демонстрируют самый низкий расчетный предел обнаружения. Долговременная стабильность чувствительных слоев была проверена в эксперименте с напуском 0.4 ppm NH_3 через определенное количество дней на временном промежутке 50 дней. На Рисунке 14 видно, что через 50 суток наблюдается лишь незначительное снижение величины отклика $ZnPcCl_4$ -р не более, чем на 6%, что свидетельствует о высокой стабильности полученного сенсора.

Другим важным параметром химических сенсоров является селективность. Для исследования селективности был измерен сенсорный отклик пленок $ZnPcF_4$ -р и $ZnPcCl_4$ -р на различные аналиты, такие как углекислый газ, дихлорметан, ацетон, толуол и этанол. На Рисунке 15 показано, что отклик на аммиак обеих пленок значительно выше, чем на CO_2 и пары летучих органических растворителей, несмотря на их существенно более высокие концентрации.

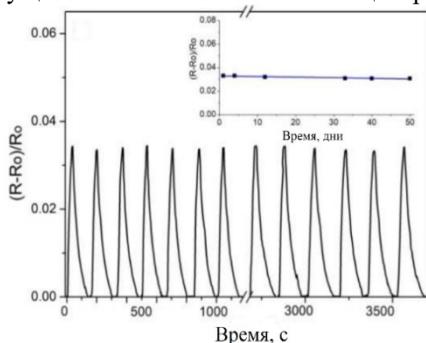


Рисунок 14. Воспроизводимость и стабильность сенсорного отклика пленки $ZnPcCl_4$ -р при введении 0.4 ppm аммиака в течение длительного периода времени

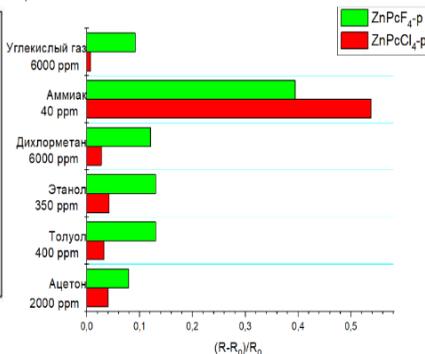


Рисунок 15. Адсорбционно-резистивный сенсорный отклик пленок $ZnPcF_4$ -р и $ZnPcCl_4$ -р на различные газы

Для исследования влияния влаги воздуха сенсорный отклик пленок $ZnPcCl_4$ -р и $ZnPcF_4$ -р был измерен при различных значениях относительной влажности. Было показано, что для пленок $ZnPcF_4$ -р повышение относительной влажности до 40% не приводит к существенному изменению величины отклика, однако при увеличении значения до 70% наблюдается уменьшение отклика в 1.5 раза. Такое изменение может быть объяснено конкурентной адсорбцией молекул воды на поверхности пленки $ZnPcF_4$ -р. Пленки $ZnPcCl_4$ -р, в свою очередь,

оказались более чувствительными к влажности, увеличение влажности до 40% приводило к увеличению их сенсорного отклика в 1.5 раза, а при 70% – в 1.8 раза.

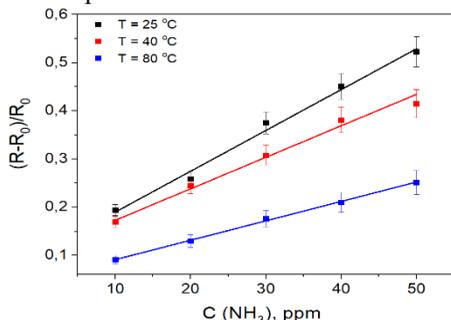


Рисунок 16. Зависимость сенсорного отклика пленки ZnPcCl₄-p от концентрации NH₃ при температурах 25, 40 и 80 °C

Показано, что сенсоры на основе фталоцианинов можно применять при повышенных температурах. График зависимости сенсорного отклика пленки ZnPcCl₄-p от концентрации аммиака при разных температурах эксперимента показан на Рисунке 16. Так, при 40 °C сенсорный отклик пленки на 30 ppm аммиака снижается на 18% по сравнению с откликом, измеренным при комнатной температуре, а при 80 °C его

значения оказываются ниже более чем в 2 раза. Такая разница, вероятно, связана с увеличением скорости десорбции аммиака с поверхности пленки с ростом температуры.

При сравнении с другими сенсорами показано что активные слои на основе изученных фталоцианинов металлов по ряду параметров сопоставимы, а часто даже превосходят сенсоры на основе полупроводниковых оксидов и их композитных материалов с наночастицами металлов.

Основные результаты и выводы

1) Синтезированы и охарактеризованы ранее неизученные тетрагалогензамещенные фталоцианины MPcF₄-np (M = Co, Cu, Fe, Zn, Pb, VO), MPcCl₄-p (M = Co, Cu, Fe, Zn, Pb, VO), ZnPcHal₄-p (Br, I) и октафторзамещенный фталоцианин цинка ZnPcF₈. Исследованы кристаллические структуры MPcF₄-np (M = Co, Cu, Fe, Pb, VO) и MPcCl₄-p (M = Co, Fe, Zn, Pb, VO). Показано, что в зависимости от положения и типа галоген-заместителя молекулы могут упаковываться в слои, иметь паркетную укладку, либо формировать параллельные стопки.

2) Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы впервые измерены температурные зависимости давления насыщенных паров тетрафторзамещенных фталоцианинов MPcF₄-np (M = Cu, Zn, Fe, VO, Pb). Показано, что фталоцианины с F-заместителями в непериферийных положениях

макрокольца обладают меньшей летучестью по сравнению с их аналогами с F-заместителями в периферийных положениях.

3) Детальный анализ колебательных спектров исследованных соединений, выполненный на основании квантовохимических расчетов, позволил сделать отнесение наиболее интенсивных полос в спектрах фталоцианинов металлов. Показано, что изменение положения F-заместителей в $ZnPcF_4$ -p и $ZnPcF_4$ -np и тип атома галогена в $ZnPcHal_4$ -p ($Hal = F, Cl, Br, I$) приводит к заметному изменению частоты и интенсивности характеристических полос колебаний бензольных колец ($1400-1600\text{ см}^{-1}$) и изоиндольных фрагментов ($800-1400\text{ см}^{-1}$). Установлено, что в спектрах $MPcF_4$ -np и $MPcCl_4$ -p колебания в области $1390-1550\text{ см}^{-1}$ являются чувствительными к замене центрального металла, а их частота увеличивается с увеличением расстояния $N_\alpha-M-N_\alpha$. Также определены полосы колебаний, чувствительные к адсорбции аммиака на поверхность пленки фталоцианина металла.

4) Методом физического осаждения из газовой фазы были получены тонкие пленки фталоцианинов $MPcF_4$ -np, $MPcCl_4$ -p ($M = Co, Zn, Cu, Fe, Pb, VO$), $ZnPcB_4$ -p и $ZnPcF_8$, пленки $ZnPcHal_4$ -p ($Hal = Cl, Br, I$) также были получены методом центрифугирования их растворов. Методом рентгенофазового анализа показано, что при осаждении из газовой фазы, как правило, образуются однофазные пленки с преимущественной ориентацией кристаллитов относительно поверхности подложки. Последующее нагревание пленок при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов приводит к изменению их морфологии и увеличению кристалличности, но не приводит к изменению их фазового состава.

5) Исследован адсорбционно-резистивный сенсорный отклик пленок $MPcF_4$ -np, $MPcCl_4$ -p ($M = Co, Zn, Cu, Fe, Pb, VO$), $ZnPcCl_4$ -np, $ZnPcHal_4$ -p ($Hal = Br, I$) и $ZnPcF_8$ на аммиак. Показано, что все исследованные пленки проявляют обратимый сенсорный отклик на аммиак при комнатной температуре. Изучено влияние количества, положения и типа галоген-заместителей на величину сенсорного отклика пленок. Установлено, что в ряду $ZnPcF_4$ -p, $ZnPcF_8$, $ZnPcF_{16}$ наибольшим откликом обладает тетрафторзамещенный фталоцианин цинка. На примере тетрафтор- и тетрахлорзамещенных фталоцианинов цинка показано, что фталоцианины с галоген-заместителями в периферийных положениях фталоцианинового кольца обладают большим откликом и низким расчетным пределом обнаружения аммиака по сравнению с непериферийно-замещенными фталоцианинами. В свою очередь, хлорзамещенные фталоцианины обладают более высоким сенсорным откликом на аммиак по сравнению с фторзамещенными фталоцианинами.

6) Исследовано влияние центрального металла в $MPcF_4$ -np и $MPcCl_4$ -p ($M = Co, Zn, Cu, Fe, Pb, VO$) на величину сенсорного отклика их

пленок на аммиак. Показано, что отклик пленок $\text{MPcF}_4\text{-np}$ увеличивается в следующем ряду: $\text{FePcF}_4\text{-np} < \text{PbPcF}_4\text{-np} < \text{CuPcF}_4\text{-np} \sim \text{ZnPcF}_4\text{-np} < \text{VOPcF}_4\text{-np} < \text{CoPcF}_4\text{-np}$, а пленок $\text{MPcCl}_4\text{-p}$ – в ряду $\text{PbPcCl}_4\text{-p} < \text{FePcCl}_4\text{-p} < \text{ZnPcCl}_4\text{-p} < \text{CuPcCl}_4\text{-p} \sim \text{VOPcCl}_4\text{-p} < \text{CoPcCl}_4\text{-p}$. Среди тетрагалогензамещенных фталоцианинов наибольшим откликом обладают производные кобальта, тогда как наименьшим расчетным пределом обнаружения аммиака, достигающим 0.01 ppm, обладают пленки фталоцианина цинка.

7) На примере пленок фталоцианинов цинка $\text{ZnPcCl}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ показано, что сенсоры на их основе обладают высокой стабильностью и воспроизводимостью сенсорного отклика (систематическая погрешность не превышает 6 %), а также высокой селективностью к аммиаку в присутствии диоксида углерода и паров некоторых органических растворителей. Продемонстрирована возможность определения аммиака при повышении относительной влажности до 70 % и температуры до 80 °C.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Sukhikh A.S., Bonegardt D.V., Klyamer D.D., Krasnov P.O. Chlorosubstituted copper phthalocyanines: Spectral study and structure of thin films // *Molecules*. – 2020. – V. 25. – №. 7. – 1620.
2. Bonegardt D.V., Klyamer D.D., Krasnov P.O., Sukhikh A.S., Basova T.V. Effect of the position of fluorine substituents in tetrasubstituted metal phthalocyanines on their vibrational spectra // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2021. – V. 246. – 109780.
3. Klyamer D.D., Bonegardt D.V., Basova T.V. Fluoro-Substituted Metal Phthalocyanines for Active Layers of Chemical Sensors // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9. – №. 6. – 133.
4. Bonegardt D.V., Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Popovetskiy P.S., Basova T.V. Fluorination vs. Chlorination: Effect on the Sensor Response of Tetrasubstituted Zinc Phthalocyanine Films to Ammonia // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9. – №. 6. – 137.
5. Sukhikh A.S., Bonegardt D.V., Klyamer D.D., Basova T.V. Effect of non-peripheral fluorosubstitution on the structure of metal phthalocyanines and their films // *Dyes and Pigments*. – 2021. – V. 192. – 109442.
6. Klyamer D., Bonegardt D., Krasnov P., Sukhikh A., Popovetskiy P., Khezami K., Durmus M., Basova T. Halogen-substituted zinc (II) phthalocyanines: Spectral properties and structure of thin films // *Thin Solid Films*. – 2022. – V. 754. – 139301.
7. Bonegardt D.V., Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Popovetskiy P.S., Basova T.V. A study of structural features and charge carrier mobility in tetrafluoro-substituted cobalt phthalocyanine films // *Journal of Structural Chemistry*. – 2022. – V. 63. – 1390.
8. Klyamer D., Bonegardt D., Krasnov P., Sukhikh A., Popovetskiy P., Basova T. Tetrafluorosubstituted metal phthalocyanines: Study of the Effect of the Position of fluorine substituents on the Chemiresistive sensor response to ammonia. // *Chemosensors* – 2022. – V. 10. – 515.
9. Bonegardt D.V., Klyamer D.D., Basova T.V. Hybrid materials of substituted zinc phthalocyanines as active layers of chemiresistive sensors // International Conference ORGEL-2019 Organic Electronics. 23-29 September 2019. – Novosibirsk, 2019. С. 60.
10. Бонегардт Д.В., Сухих А.С., Басова Т.В. Галоген-замещенные фталоцианины цинка: кристаллическая структура и сенсорные свойства // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»). 26–30 октября 2020 г. – Новосибирск, 2020. С 76.

11. Bonegardt D.V., Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Basova T.V. Investigation of the effect of halogen substitution on the structural features and sensor properties of metal phthalocyanines // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021". 7-10 September 2021. – Saint-Petersburg, 2021. С 192.
12. Бонегардт Д.В., Сухих А.С., Басова Т.В. Исследование влияния введения атомов хлора на структурные особенности и сенсорные свойства пленок фталоцианинов металлов // Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021». 12-16 Октября 2021. – Сочи, 2021. С 174.
13. Д.В. Бонегардт, Д.Д. Клямер, А.С. Сухих, Т.В. Басова Исследование тетрагалогензамещенных фталоцианинов металлов: структура, морфология и сенсорные свойства// Кузнецовские чтения-2022. 11-13 июля, Новосибирск, 2022. С. 61
14. Бонегардт Д.В., Клямер Д.Д., Сухих А.С., Басова Т.В. Галогензамещенные фталоцианины металлов: кристаллическая структура и сенсорные свойства// ICFM-2022. 27-30 сентября, Новосибирск, 2022. С. 39
15. D.V. Bonegardt, D.D. Klyamer, A.S. Sukhikh, T.V. Basova Investigation of the crystal structure and saturated vapor pressure of tetrafluorosubstituted metal phthalocyanines MPcF4-np (M = Zn, VO)// XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022). 22-27 августа, Казань, 2022. С. 191.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность и глубокую признательность научному руководителю д.х.н. Басовой Т.В. за помощь в постановке целей и задач исследования, развитие профессиональных навыков, терпение и доброту. Автор благодарит к.ф.-м.н. А.С. Сухих за проведение РСА, И.В. Юшину, А.А. Шаповалову и д.х.н. Б.А. Колесова за спектральный анализ образцов, С.В. Трубина за проведение МС исследований, к.х.н. П.С. Поповецкого за исследования образцов АСМ, к.ф.-м.н. П.О. Краснова за проведение квантово-химических расчетов, а также весь коллектив ЦКП ИНХ СО РАН. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Д.Д. Клямер за помощь и поддержку в работе, а также всему коллективу лаборатории 313 за приобретенный годами. Автор от души благодарит своих родителей, супругу и семью за всестороннюю поддержку.

БОНЕГАРДТ Дмитрий Владимирович

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