

Сокристаллы и смешанные пленки на основе фталоцианина цинка и тетрафторофталоцианина кобальта

Д. В. Бонегардт,^a Е. П. Пинчукова,^b А. С. Сухих,^a Д. Д. Клямер,^a Т. В. Басова^{a@}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 6300900 Новосибирск, Россия

^bНовосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

@E-mail: bonegardt@niic.nsc.ru

Проведено исследование сокристаллов, порошков и пленок на основе $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и ZnPc , полученных совместной сублимацией при различных соотношениях компонентов. Реальное соотношение в продуктах (по данным ЭДА) отличалось от исходного. При соотношениях 6:6 и 2:10 образовывались однофазные кристаллы с упаковками, аналогичными исходным $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и $\alpha\text{-ZnPc}$ соответственно. В монокристаллах составов $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$ и $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$ распределение периферийных атомов фтора отличалось от исходного $\text{CoPcF}_4\text{-p}$. Анализ поверхностей Хиришфельда выявил усиление F...H-контактов и ослабление $\text{Co}\dots\text{N}_a$ взаимодействий в первом случае, а во втором – появление F...H-контактов, отсутствующих в $\beta\text{-ZnPc}$. Фазовый состав порошков и пленок также зависит от соотношения компонентов: преобладание ZnPc способствует образованию β -фазы, а $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ – α -фазы. Батохромный сдвиг Q-полосы в спектрах поглощения указывает на формирование гомогенных твердых растворов, а не механических смесей. Результаты расширяют представления о кристаллохимии галогензамещенных фталоцианинов и открывают возможности для целенаправленного дизайна функциональных органических материалов.

Ключевые слова: Фталоцианинаты металлов, смешанные пленки, сокристаллы, кристаллическая структура.

Cocrystals and Mixed Films Based on Zinc Phthalocyanine and Cobalt Tetrafluorophthalocyanine

Dmitry V. Bonegardt,^{a@} Ekaterina P. Pinchukova,^b Aleksandr S. Sukhikh,^a
Darya D. Klyamer^a and Tamara V. Basova^a

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

^bNovosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

@Corresponding author E-mail: bonegardt@niic.nsc.ru

A study of cocrystals, powders, and films based on $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ and ZnPc obtained by co-sublimation at different component ratios was carried out. The actual ratio in the products (according to EDX data) differed from the initial one. At ratios of 6:6 and 2:10, single-phase crystals were formed with packings similar to those of the initial $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ and $\alpha\text{-ZnPc}$, respectively. In single crystals of the compositions $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$ and $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$, the distribution of peripheral fluorine atoms differed from that of the initial $\text{CoPcF}_4\text{-p}$. Analysis of the Hirshfeld surfaces revealed strengthening of F...H contacts and weakening of $\text{Co}\dots\text{N}_a$ interactions in the former case, and the appearance of F...H contacts, absent in $\beta\text{-ZnPc}$, in the latter case. The phase composition of the powders and films also depends on the component ratio: the predominance of ZnPc promotes the formation of the β -phase, while $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ promotes the formation of the α -phase. A bathochromic shift of the Q-band in the absorption spectra indicates the formation of homogeneous solid solutions rather than mechanical mixtures. These results expand our understanding of the crystal chemistry of halogenated phthalocyanines and open up possibilities for the targeted design of functional organic materials.

Keywords: Metal phthalocyanines, mixed films, co-crystals, crystal structure.

Введение

Фталоцианины (Pc) и их металлокомплексы (MPc) относятся к числу наиболее изученных и функционально значимых макрогетероциклических соединений. Интерес к ним сохраняется на протяжении более чем столетия и продолжает расти, о чём свидетельствует устойчивый рост числа публикаций в каждом последующем десятилетии. Такая научная востребованность обусловлена уникальным сочетанием химической и термической устойчивости,^[1,2] интенсивного поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра,^[3] а также разнообразных электронных, оптических и каталитических свойств.^[4–7] Благодаря этому фталоцианины находят применение в широком спектре областей – от промышленных красителей^[8] и фотокатализаторов^[9] до компонентов органических полупроводниковых устройств,^[10] газовых сенсоров^[11,12] и агентов фотодинамической терапии.^[13]

Структурная модификация молекулы MPc открывает возможности для целенаправленной настройки её функциональных характеристик. Наиболее распространёнными способами являются замена центрального иона металла и функционализация периферийных позиций макроцикла. В то время как замена металла легко реализуется на стадии синтеза, периферийная модификация, хотя и требует более сложных синтетических подходов, позволяет существенно влиять на такие параметры, как энергетическое положение молекулярных орбиталей, растворимость, способность к самоорганизации и взаимодействие с внешними аналитами.^[14] Особенно перспективным в этом контексте является введение галогензаместителей – в первую очередь фтора и хлора – в периферийные позиции фталоцианинового кольца. Галогензамещённые MPc демонстрируют улучшенные характеристики в составе тонкоплёночных устройств: газовые сенсоры и органические полевые транзисторы на их основе показывают повышенную чувствительность, селективность и стабильность по сравнению с немодифицированными аналогами.^[15] Кроме того, такие соединения способны сублимироваться в вакууме без термического разложения, что позволяет получать однородные, воспроизводимые по свойствам плёнки методом физического осаждения из газовой фазы.^[16]

Перспективным направлением повышения функциональности фталоцианиновых материалов представляется стратегия co-crystal engineering – целенаправленного формирования сокристаллов на основе MPc и других полиароматических органических молекул.^[17,18] Сокристаллизация позволяет не только комбинировать свойства отдельных компонентов, но и генерировать новые кристаллические фазы с уникальными электронными и структурными характеристиками, управляемыми нековалентными взаимодействиями (π – π стэкинг, перенос заряда, галогеновые и водородные связи).^[19] Анализ литературы показывает, что если для органических соединений, таких как антрацен, перилен, тетрафлуорвален, 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, их галогензамещённые и некоторые другие органические производные,^[18,20] это направление достаточно широко

развито, то для фталоцианинов металлов такие работы немногочисленны. Так, был получен сокристалл на основе незамещённого фталоцианина цинка ZnPc в качестве полупроводника p-типа и гексадекафторзамещённого фталоцианина меди CuPcF₁₆ в качестве полупроводника n-типа соответственно.^[21] Авторы показали амбиполярный характер проводимости, с подвижностью носителей заряда равной 0.68 см²·В⁻¹·с⁻¹ и 1.64 см²·В⁻¹·с⁻¹ для электронов и дырок соответственно. Был также получен сокристалл CuPc с CuPcF₁₆, который образует новую фазу с соотношением компонентов 1:1, отличную от исходных фталоцианинов.^[22] В процессе совместного осаждения в вакууме были получены плёнки фталоцианинов с порфиринами без металла.^[23] Интересной также оказалась система ZnPcF₁₆ с FePc благодаря диамагнитным свойствам первого компонента и парамагнитным свойствам второго. Авторам удалось получить материал, демонстрирующий четкую петлю гистерезиса при 300 К на графике намагниченности от приложенного поля, что указывает на наличие ферромагнитных свойств при комнатной температуре. Такое явление само по себе редкое и демонстрирует перспективу развития химии сокристаллических систем на основе фталоцианиновых молекул.^[24] В литературе также имеются единичные работы по сокристаллизации фталоцианина с другими органическими полиароматическими молекулами, такими как антрацен^[25,26] и тетрацианохинодиметан (TCNQ).^[27]

Настоящая работа направлена на получение и исследование сокристаллов, порошков и смешанных плёнок на основе тетрафторзамещённого фталоцианина кобальта с F-заместителями в периферийном положении макрокольца (CoPcF₄-p) и незамещённого фталоцианина цинка (ZnPc) с целью исследования возможности управления фазовым составом порошков и плёнок путем варьирования содержания исходных компонентов. Выбор именно этих фталоцианинов был обусловлен, прежде всего, их схожими температурами сублимации. Кроме того, эти соединения имеют большой потенциал для применения в создании органических полевых транзисторов.^[21]

Экспериментальная часть

ZnPc и CoPcF₄-p синтезировали по реакции тетрацикломеризации из соответствующих фталонитрила и 4-фторфталонитрила и соли металла согласно ранее описанным методикам.^[28,29] Полученные фталоцианины очищали двукратной сублимацией в вакууме (5·10⁻⁵ мм рт.ст.). Для получения сокристаллов ZnPc и CoPcF₄-p в различных мольных соотношениях смешивали, помещали в ампулу из стекла и сублимировали в вакууме (5·10⁻⁵ мм рт.ст.) при температуре 460 °С. Начальные соотношения обоих компонентов приведены в Таблице 1.

Плёнки на подложках из стекла получали методом физического осаждения из газовой фазы на вакуумной установке ВУП-5М при давлении 5·10⁻⁵ мм.рт.ст. и температуре сублимации 460 °С. Скорость роста плёнок составляла около 15 Å/мин. Температура подложки составляла приблизительно 60 °С. Для получения смешанных плёнок в ячейку помещали смеси порошков ZnPc и CoPcF₄-p с тем же соотношением

компонентов, что и для сокристаллов (Таблица 1). Толщина полученных пленок составляла 80–100 нм.

Реальное соотношение фталоцианинов в полученных порошках и пленках определяли по соотношению содержания металлов методом ЭДА (энергодисперсионный анализатор химического состава Bruker Nano). Соотношение фталоцианинов в порошках и пленках было одинаковым.

Таблица 1. Начальное мольное соотношение порошков $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и ZnPc , соотношение $\text{Co}:\text{Zn}$ по данным энергодисперсионного анализа (ЭДА) в полученных порошках и пленках и обозначение образцов.

Начальное мольное соотношение порошков, $\text{CoPcF}_4\text{-p} : \text{ZnPc}$	Соотношение $\text{Co}:\text{Zn}$ по данным ЭДА, ат. %	Обозначение образцов
ZnPc	0:100	ZnPc
1:11	16:84	$\text{Co}_{16}\text{Zn}_{84}$
2:10	26:74	$\text{Co}_{26}\text{Zn}_{74}$
3:9	40:60	$\text{Co}_{40}\text{Zn}_{60}$
4:8	51:49	$\text{Co}_{51}\text{Zn}_{49}$
6:6	62:38	$\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$
$\text{CoPcF}_4\text{-p}$	100:0	$\text{CoPcF}_4\text{-p}$

Оптические спектры поглощения были зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне 400–1000 нм. Для съемки оптических спектров поглощения порошки предварительно гомогенизировали, перетирали в агатовой ступке, а затем небольшую порцию порошка натирали на стеклянную подложку до появления однородного сине-зеленого цвета слоя на стекле. Для регистрации оптических спектров пленок предварительно осаждали их на подложки из стекла. ИК-спектры порошков были зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 80 в таблетках KBr.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$ был проведен с использованием монокристалльного рентгеновского дифрактометра Bruker D8 VENTURE ($\text{CuK}\alpha$ микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoatec $\text{I}\mu\text{S}$ 3.0, SPAD детектор Photon III, трехкружный гониометр). Подходящие кристаллы в форме тонких иголок фиолетового цвета с металлическим отблеском были отобраны из продукта сублимации смеси порошков $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и ZnPc в соотношении 6:6 и 2:10 (Таблица 1). Стратегия съемки состояла из нескольких стандартных ω -сканов с шириной кадра 0.5° . Температура образца поддерживалась равной 250 К во время эксперимента при помощи потокового азотного термостата Oxford Cryosystems Cryostream 800 plus. Попытки охладить образцы кристаллов $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$ ниже 250 К приводили к размытию дифракционных рефлексов и значительному ухудшению качества дифракции, что, по-видимому, связано с механическими повреждениями кристалла (винтовой изгиб). Обработка первичных данных, уточнение параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) и введение поправки на поглощение были выполнены в пакете программ APEX3 v.2019.1-0.^[30] Массивы данных hklF были обработаны в программе Olex2 1.5^[31] с использованием SHELXT 2018/2^[32] и SHELXL 2019/3^[33] для расшифровки и уточнения модели кристаллической структуры соответственно. Все атомы кроме водорода уточнялись в анизотропном приближении. Заселенность разупорядоченных атомов фтора уточнялась исходя из того, что суммарная заселенность каждой пары альтернативных позиций атомов фтора должна быть равна заселенности позиции атома кобальта. Атомы водорода были расставлены геометрически и

уточнялись в модели «наездника». CIF файлы были загружены в базу данных Кембриджского кристаллографического дата центра (CCDC) под номерами 2505981 и 2512958 и доступны по ссылке www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Рентгенографический анализ (РФА) порошков и пленок $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$ был проведен с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ керамическая рентгеновская трубка, вертикальный θ - θ гониометр, многоканальный энергодисперсионный детектор LYNXEYE XE-T). Дифрактограммы были записаны в диапазоне 3° – 30° 2θ с шагом 0.02° . Образцы порошков перетирали в агатовой ступке с этанолом и наносили в виде тонкого слоя на плоскую поверхность стандартной кюветы.

Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$

Из продукта сублимации смеси порошков ($\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$) был отобран кристалл пригодный для рентгеноструктурного анализа. В результате расшифровки кристаллической структуры химический состав отобранного кристалла уточнился как $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$, т.е. кристалл на 62% состоит из молекул $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и на 38% из молекул ZnPc , что заметно отклоняется от изначально заложенного соотношения 6:6, однако соответствует содержанию металлов по данным ЭДА (Таблица 1). В Таблице 2 приведены ПЭЯ и детали уточнения кристаллической структуры. Кристалл $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ имеет триклинную сингонию с пространственной группой $P-1$ ($Z'=0.5$) и является изоструктурным α - CoPc ^[34] и другим тетрафторированным фталоцианинам с F-заместителями в периферийных положениях макрокольца, таким как $\text{CoPcF}_4\text{-p}$.^[35] В стопках молекулы ZnPc и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ чередуются хаотичным образом. На Рисунке 1a,b показана структура исходных молекул ZnPc и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$, а на Рисунке 1c – усредненная структура молекулы в $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$. Поскольку при синтезе $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ получается смесь из четырех региоизомеров с различным положением атомов фтора, каждый атом фтора в структуре $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ разупорядочен по двум позициям с суммарной заселенностью 0.62, равной процентному составу молекул $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ в структуре. Примечательно, что в структурах $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ распределение атомов фтора по альтернативным позициям близко к 0.5/0.5, максимальное отклонение наблюдается в структуре $\text{ZnPcF}_4\text{-p}$ с соотношением заселенностей 0.55/0.45. В то же время в структуре $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ соотношение заселенностей равно 0.413/0.207 для F1/F2 и 0.354/0.266 для F3/F4, т.е. в случае пары F1/F2 позиция F1 является в два раза более предпочтительной, чем позиция F2. Молекулы в $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ упаковываются стопками вдоль оси a , как показано на Рисунке 1e. Все стопки ориентированы в одном направлении с углом наклона молекул в стопке (угол между направлением упаковки молекул в стопке и нормалью к плоскости молекулы) равным $26.57(1)^\circ$ и расстоянием между соседними молекулами в стопке равным $3.349(1)\text{\AA}$. Значения длин связей в $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ приведены в Таблице 3 в сравнении с исходными $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и β - ZnPc .^[36]

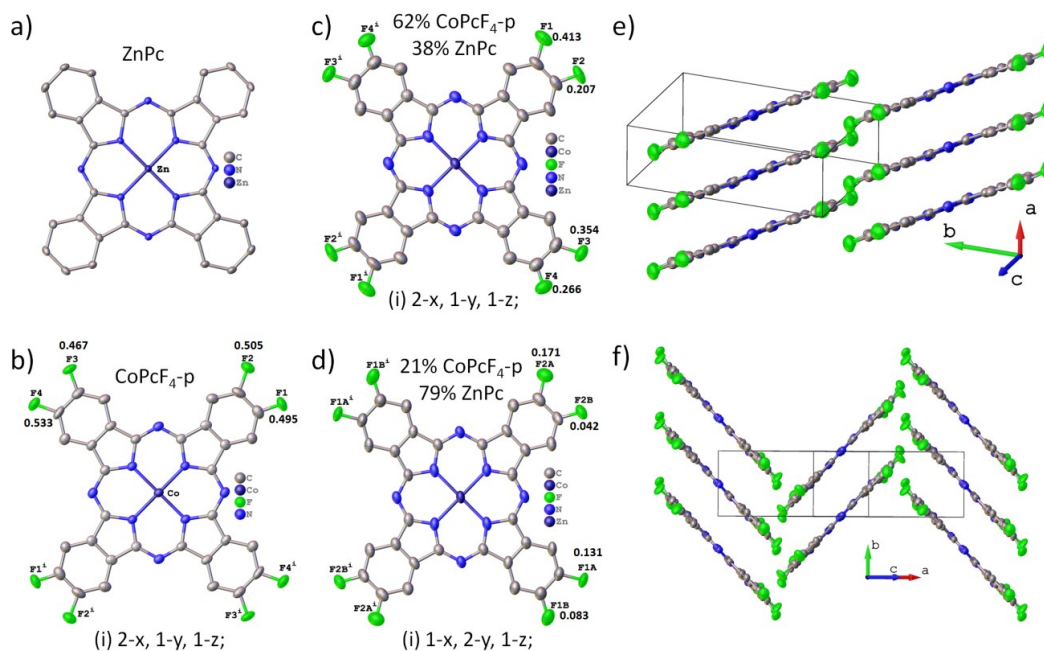


Рисунок 1. Структура молекул исходных ZnPc (a) и CoPcF₄-p (b), усредненная структура молекулы (CoPcF₄-p)_{0.62}(ZnPc)_{0.38} (c) и упаковка стопками вдоль оси *a* (e), усредненная структура молекулы (CoPcF₄-p)_{0.21}(ZnPc)_{0.79} (d) и упаковка «елочкой» вдоль оси *b* (f).

Таблица 2. ПЭЯ и детали уточнения кристаллической структуры (CoPcF₄-p)_{0.62}(ZnPc)_{0.38} и (CoPcF₄-p)_{0.21}(ZnPc)_{0.79}

Соединение	(CoPcF ₄ -p) _{0.62} (ZnPc) _{0.38}	(CoPcF ₄ -p) _{0.21} (ZnPc) _{0.79}
Формула	C ₃₂ H _{13.52} Co _{0.62} F _{2.48} N ₈ Zn _{0.38}	C ₃₂ H _{15.14} Co _{0.21} F _{0.85} N ₈ Zn _{0.79}
Молекулярный вес	618.50	591.91
Температура, К	250	250
Сингония	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P-1	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	3.7121(5)	14.634(4)
<i>b</i> /Å	12.196(3)	4.8373(16)
<i>c</i> /Å	13.172(2)	17.418(4)
α /°	89.136(10)	90
β /°	88.755(7)	106.138(14)
γ /°	84.838(11)	90
<i>V</i> , Å ³	593.72(18)	1184.5(6)
<i>Z</i>	1	2
Плотность (расчетная), г/см ³	1.730	1.660
Коэфф. поглощения, мм ⁻¹	4.609	2.745
Размеры кристалла, мм ³	0.2 × 0.02 × 0.01	0.5 × 0.03 × 0.03
Излучение	CuK α (λ = 1.54178)	CuK α (λ = 1.54178)
Диапазон сбора данных по 2 θ , °	6.712 - 140.03	6.998 - 139.92
Диапазон <i>h,k,l</i>	-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Число измеренных рефлексов	6254	8096
Число независимых рефлексов	2224	2213
<i>R</i> _{int}	0.0621	0.1297
Полнота сбора данных (θ = 67.7 °), %	98.8	99.5
Число рефл./огр. / пар.	2224/8/228	2213/32/228
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1.054	0.958
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0445, <i>wR</i> ₂ = 0.0940	<i>R</i> ₁ = 0.0557, <i>wR</i> ₂ = 0.1257
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0.0607, <i>wR</i> ₂ = 0.1010	<i>R</i> ₁ = 0.1145, <i>wR</i> ₂ = 0.1553
Макс. и мин. ост. эл. плотн., е/Å ³	0.24/-0.31	0.34/-0.58
CCDC №	2505981	2512958

Таблица 3. Основные длины связей и геометрические параметры в структурах $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$ и $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$ в сравнении с исходными $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и $\beta\text{-ZnPc}$.

Параметр	$\text{CoPcF}_4\text{-p}$ [37]	$(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$	$(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$	$\beta\text{-ZnPc}$ [36]
M-N _α , Å	1.908(2) - 1.913(2)	1.939(3) - 1.943(2)	1.967(4) - 1.970(4)	1.977(2) - 1.980(2)
<M-N _α >, Å	1.911	1.941	1.969	1.979
C _α -N _α , Å	1.380(3) - 1.386(3)	1.372(4) - 1.391(4)	1.366(7) - 1.388(5)	1.362(3) - 1.378(3)
<C _α -N _α >, Å	1.383	1.380	1.375	1.371
C _α -N _β , Å	1.310(3) - 1.334(3)	1.320(4) - 1.330(3)	1.327(7) - 1.337(6)	1.328(3) - 1.339(3)
<C _α -N _β >, Å	1.321	1.325	1.332	1.334
C _α -C _β , Å	1.438(4) - 1.453(3)	1.446(4) - 1.459(4)	1.430(7) - 1.474(6)	1.453(4) - 1.463(4)
<C _α -C _β >, Å	1.446	1.455	1.453	1.459
C _β -C _β , Å	1.374(4) - 1.396(4)	1.379(4) - 1.396(4)	1.398(7) - 1.402(7)	1.393(4) - 1.398(4)
<C _β -C _β >, Å	1.385	1.388	1.400	1.396
C _β -C _γ , Å	1.383(4) - 1.400(4)	1.383(4) - 1.399(4)	1.375(7) - 1.410(6)	1.388(4) - 1.395(4)
<C _β -C _γ >, Å	1.393	1.394	1.392	1.390
C _γ -C _δ , Å	1.372(4) - 1.379(4)	1.367(5) - 1.383(4)	1.357(8) - 1.396(7)	1.381(4) - 1.386(4)
<C _γ -C _δ >, Å	1.375	1.374	1.379	1.384
C _δ -C _δ , Å	1.384(4) - 1.387(4)	1.387(5) - 1.391(5)	1.391(8) - 1.401(8)	1.395(4) - 1.399(4)
<C _δ -C _δ >, Å	1.386	1.389	1.396	1.397
Межмолек. расстояние, Å	3.318(1)	3.349(1)	3.325(1)	3.317(1)
Угол упаковки, °	24.71(1)	26.57(1)	46.59(1)	46.89(1)

Состав кристалла, отобранного из продукта сублимации смеси порошков $\text{Co}_{26}\text{Zn}_{74}$ был уточнен как $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$, т.е. кристалл на 21% состоит из молекул $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и на 79% из молекул ZnPc , что несколько отличается от соотношения 26:74 (Таблица 1). ПЭЯ и детали уточнения структуры приведены в Таблице 2. В отличие от описанного выше кристалла с 62% содержанием $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ кристалл $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$ имеет моноклинную сингонию с пространственной группой $\text{P2}_1/\text{n}$ ($Z' = 0.5$) и является изоструктурным β -полиморфу незамещенного ZnPc . На Рисунке 1d приведена усредненная структура молекулы $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$. Так же, как и в случае с $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$, атомы фтора занимают позиции неравномерно, для пары F1A/F1B соотношение заселенностей составляет 0.131/0.83, а для пары F2A/F2B – 0.171/0.042, таким образом, позиции F1B и F2B являются невыгодными с точки зрения упаковки молекул. Молекулы в $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$ упаковываются в стопки, ориентированные «елочкой» друг относительно друга (Рисунок 1f) с расстоянием между молекулами в стопке равным 3.325(1) Å и углом упаковки 46.59(1)°. Выбранные длины связей для молекул в $\text{Co}_{26}\text{Zn}_{74}$ приведены в Таблице 3. Из таблицы видно, что среднее расстояние металл-азот увеличивается по мере увеличения доли атомов цинка в кристалле, что приводит к изменению геометрии центрального макроцикла. Это в свою очередь выражается в постепенном уменьшении расстояния $\text{C}_\alpha\text{-N}_\alpha$ и увеличении расстояния $\text{C}_\alpha\text{-N}_\beta$. Примечательно, что межмолекулярное расстояние в кристаллах смешанного состава несколько больше, чем в кристаллах исходных $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и $\beta\text{-ZnPc}$. Такой эффект может быть связан с разупорядочением атомов фтора,

что может приводить к сильным межмолекулярным контактам и менее плотной упаковке молекул.

Исследование поверхностей Хиршвельда $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$

Для того, чтобы подробнее исследовать межмолекулярные контакты в сокристаллах $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$ и сравнить их с исходными $\beta\text{-ZnPc}$ и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$, был проведен анализ поверхностей Хиршвельда (ПХ), которые были сгенерированы в программе CrystalExplorer 21/5^[38] на основе кристаллоструктурных данных. На Рисунке 2 приведены ПХ $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$, $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$, $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и $\beta\text{-ZnPc}$, раскрашенные в соответствии с параметром d_{norm} в диапазоне от -0.2 до +1.3. Параметр d_{norm} (нормализованное контактное расстояние) показывает, насколько расстояние между парами атомов внутри и снаружи ПХ отличается от суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Области, раскрашенные красным цветом, указывают на расстояния меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, т.е. близкие межмолекулярные контакты.

Внешний вид ПХ для $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$ (Рисунок 2a) практически не отличается от ПХ $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ (Рисунок 2c). В центре ПХ расположены три красных пятна, которые соответствуют близким контактам $\text{Co}\dots\text{N}_\alpha$ и $\text{Co}\dots\text{Co}$. В $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ эти расстояния равны 3.299 Å и 3.690 Å соответственно, а в $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$ – 3.266 Å и 3.712 Å. На торцах ПХ $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ расположена пара близких контактов F...N с расстоянием 2.326 Å, в то время как для $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$ это расстояние равно 2.256 Å. Примечательно, что уча-

ствующий в этом близком контакте атом фтора F4 имеет заселенность 0.266, в то время как альтернативная позиция F3 имеет большую заселенность – 0.354. По-видимому, этот близкий контакт F...H не является выгодным для данной кристаллической структуры.

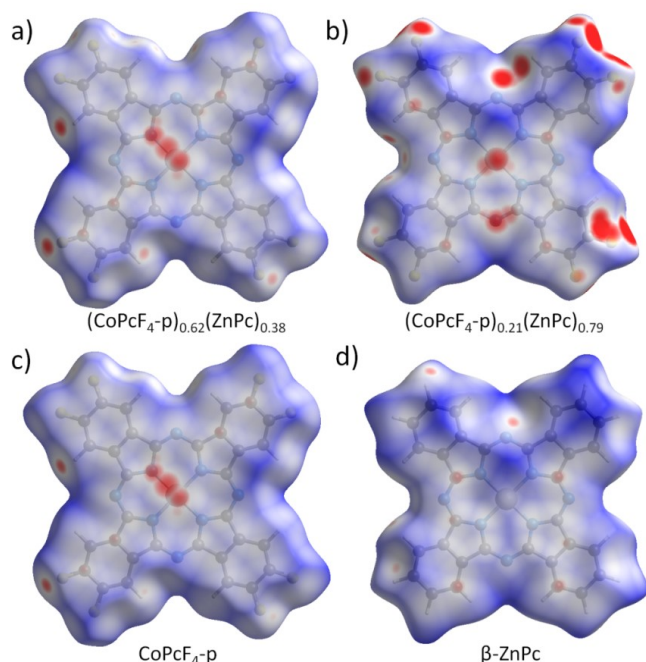


Рисунок 2. Поверхности Хиршвельда для $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.62}(\text{ZnPc})_{0.38}$ (a), $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$ (b), $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ (c) и $\beta\text{-ZnPc}$ (d), раскрашенные в соответствии с параметром d_{norm} в диапазоне $(-0.2) - (+1.3)$.

На ПХ $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$ присутствуют обширные красные пятна, обусловленные близкими контактами 2.198 Å F1A...F2A, 2.605 Å F1A...F1A, 2.634 Å F1B...F2A и 2.639 Å F1A...F2A. Такие близкие контакты, очевидно, будут приводить к значительным напряжениям в кристаллической решетке, однако поскольку заселенности позиций атомов фтора не превышают 0.171, эти близкие контакты, скорее всего, не существуют в реальном кристалле. Тем не менее, в структуре $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$ также наблюдаются близкие контакты F...H, самый короткий из которых с участием атома F2B имеет расстояние 2.298 Å. Примечательно, что атом F2B имеет самую низкую заселенность (0.042) среди всех атомов фтора в $(\text{CoPcF}_4\text{-p})_{0.21}(\text{ZnPc})_{0.79}$, что указывает на то, что такие близкие контакты F...H также не являются энергетически выгодными для данной кристаллической структуры.

Исследование порошков и пленок ZnPc-CoPcF_4

Спектральное исследование

На Рисунке 3 показаны ИК-спектры порошков $\text{Co}_{16}\text{Zn}_{84}$, $\text{Co}_{26}\text{Zn}_{74}$, $\text{Co}_{40}\text{Zn}_{60}$, $\text{Co}_{51}\text{Zn}_{49}$, $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ (Таблица 1) в таблетках KBr в сравнении с порошками ZnPc и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$. Детальное исследование ИК-спектров с от-

несением полос колебаний MPc и MPcF_4 по данным DFT расчетов представлено в работах [28,39–42]. В ИК-спектрах $\text{Co}_{16}\text{Zn}_{84}$, $\text{Co}_{26}\text{Zn}_{74}$, $\text{Co}_{40}\text{Zn}_{60}$, $\text{Co}_{51}\text{Zn}_{49}$ и $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ присутствуют полосы, принадлежащие как ZnPc , так и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$. Закономерно, что интенсивность полос, обусловленных колебаниями $\text{CoPcF}_4\text{-p}$, растет с увеличением доли $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ от образца $\text{Co}_{16}\text{Zn}_{84}$ к образцу $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$. Например, это хорошо заметно по росту интенсивности полосы при 1526 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}_\alpha\text{-N}_\alpha)$, которая имеет гораздо меньшую интенсивность и практически не видна в спектре ZnPc (Рисунок 3a). Также необходимо отметить, что в спектрах порошков $\text{Co}_{16}\text{Zn}_{84}$, $\text{Co}_{26}\text{Zn}_{74}$, $\text{Co}_{40}\text{Zn}_{60}$, $\text{Co}_{51}\text{Zn}_{49}$ и $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ некоторые полосы, обусловленные колебаниями в молекуле ZnPc , сдвинуты относительно соответствующих полос чистого ZnPc . То же касается и некоторых полос, обусловленных колебаниями $\text{CoPcF}_4\text{-p}$. Так, например, полосы при 493, 625 и 1279 cm^{-1} , наблюдаемые в спектре ZnPc сдвинуты до 500, 635 и 1284 cm^{-1} в спектрах сокристаллов. Первые две полосы в основном обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями бензольного фрагмента в ZnPc , а третья полоса – деформационными колебаниями C-C-H. Также сдвиг на 5–10 cm^{-1} наблюдается для тех полос, существенный вклад в которые дают деформационные колебания C-C-H и C-C-F. Это может быть связано с изменением межмолекулярного взаимодействия в сокристаллах, например, с наличием близких контактов F...F и F...H, как показал анализ ПХ. То есть наиболее чувствительными к изменению межмолекулярных взаимодействий являются те колебания, вклад в которые дают атомы или фрагменты, находящиеся на периферии молекулы. Сдвиг полосы, соответствующей валентным колебаниям C-H хорошо заметен на Рисунке 3b, на котором эта область представлена отдельно. Полоса $\nu(\text{C-H})$ в спектрах сокристаллов (3044 cm^{-1}) сдвинута в сторону более низких частот по сравнению с соответствующей полосой в спектре ZnPc (3048 cm^{-1}). Такое смещение в низкочастотную область спектра характерно для образования водородных связей.

На Рисунке 4a показаны электронные спектры поглощения слоев $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$ в сравнении со слоями исходных ZnPc и $\text{CoPcF}_4\text{-p}$. Слои получали растиранием небольшого количества однородных порошков на подложки из стекла до появления однородного синезеленого цвета слоя. Такой метод получения слоев использовался, чтобы избежать изменения фазового состава смешанных систем. Также были изучены спектры поглощения пленок $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$, полученных методом PVD из смеси порошков в соотношениях, указанных в Таблице 1. На Рисунке 4b показаны электронные спектры поглощения PVD пленок ZnPc , $\text{CoPcF}_4\text{-p}$ и $\text{ZnPc-CoPcF}_4\text{-p}$. В видимой области спектров всех образцов присутствует характерная Q полоса, отвечающая электронному $\pi\text{-}\pi^*$ переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) (орбиталь a_{1u}) на дважды вырожденную низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) (орбиталь e_g) молекулы. [43,44] Эта Q полоса расщеплена на Q_x и Q_y компоненты. Экситонная модель, разработанная применительно к молекулярным кристаллам ароматических соединений, позволяет делать выводы об изменении сил межмолекулярного взаимодействия в элементарной ячейке и

упорядочении молекул друг относительно друга по изменению степени расщепления и/или по смещению максимума Q-полосы в спектрах поглощения пленок.^[45] Спектр поглощения слоя ZnPc характеризуется широкими полосами с максимумами при $Q_x = 641$ нм и $Q_y = 696$ нм, при этом интенсивность компоненты Q_y выше, чем Q_x . Такой вид спектров типичен для пленок β -MPc.^[46,47] В спектре поглощения пленки ZnPc наблюдается большее количество полос (584, 624 и 722 нм), что, по-видимому, связано, с наличием в пленке двух фаз α -ZnPc и β -ZnPc, как было показано методом РФА (Рисунок 5).

В спектре поглощения слоя CoPcF₄-р, полученного растиранием порошка, присутствуют компоненты $Q_x = 614$ нм и $Q_y = 676$ нм, а интенсивность Q_x выше, чем Q_y . Аналогичный спектр наблюдается и для пленки

CoPcF₄-р, полученной методом PVD, однако Q_x и Q_y сдвинуты до 608 и 677 нм соответственно.

Важно отметить, что оптические спектры поглощения ZnPc-CoPcF₄ не являются простой суперпозицией полос поглощения исходных ZnPc и CoPcF₄-р, а имеют Q-полосы с максимумами поглощения, которые характеризуются постепенным батохромным сдвигом с ростом доли фталоцианина цинка. Так, например, Q_x компонента сдвигается от 621 до 637 нм при переходе от образца Co₆₂Zn₃₈ к Co₁₆Zn₈₄ в спектрах слоев, полученных растиранием образцов, и от 610 до 617 нм в спектрах пленок, полученных методом PVD. Такое поведение свидетельствует об образовании твердых растворов при совместной сублимации различных фталоцианинов, а не просто их механической смеси.

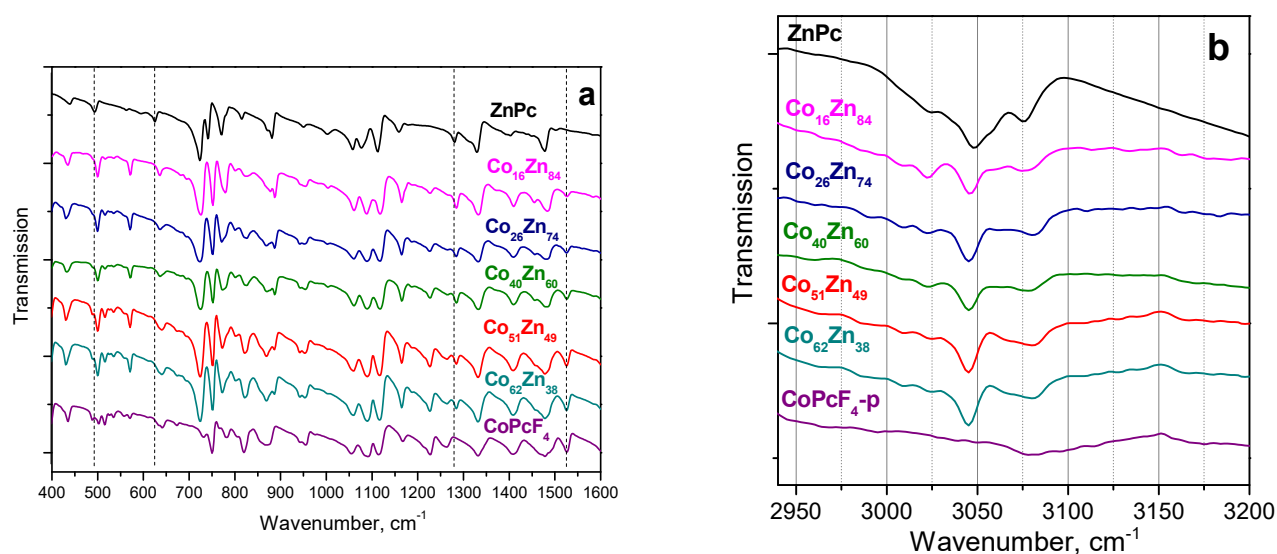


Рисунок 3. ИК-спектры порошков ZnPc, Co₁₆Zn₈₄, Co₂₆Zn₇₄, Co₄₀Zn₆₀, Co₅₁Zn₄₉, Co₆₂Zn₃₈ и CoPcF₄-р в таблетках КВг в диапазоне 400–1600 см⁻¹ (а) и 2940–3200 см⁻¹ (б).

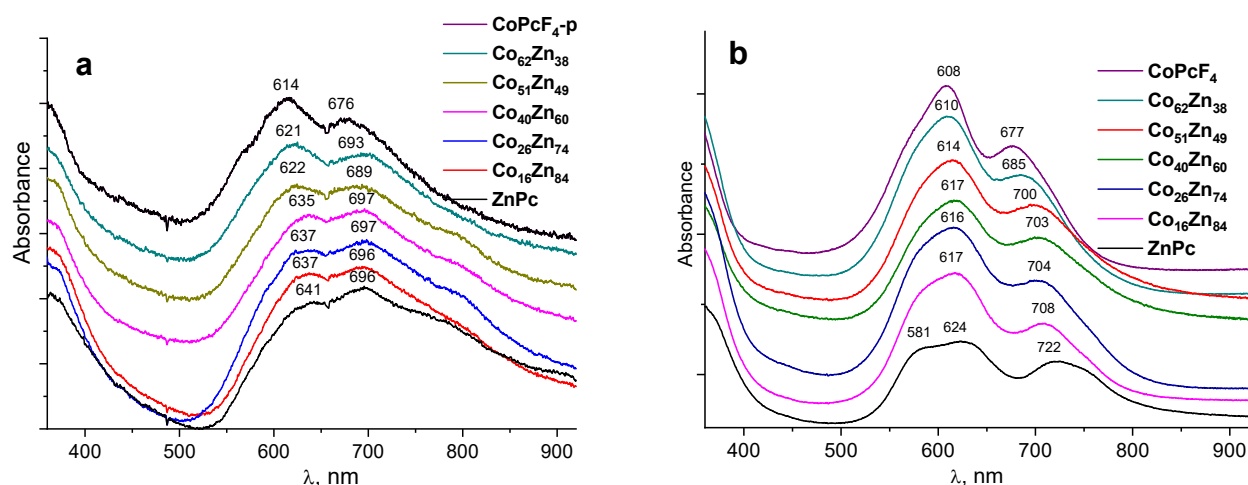


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения ZnPc, Co₁₆Zn₈₄, Co₂₆Zn₇₄, Co₄₀Zn₆₀, Co₅₁Zn₄₉, Co₆₂Zn₃₈ и CoPcF₄-р: слоев, полученных растиранием порошков на стеклянные подложки (а) и пленок, полученных методом PVD (б).

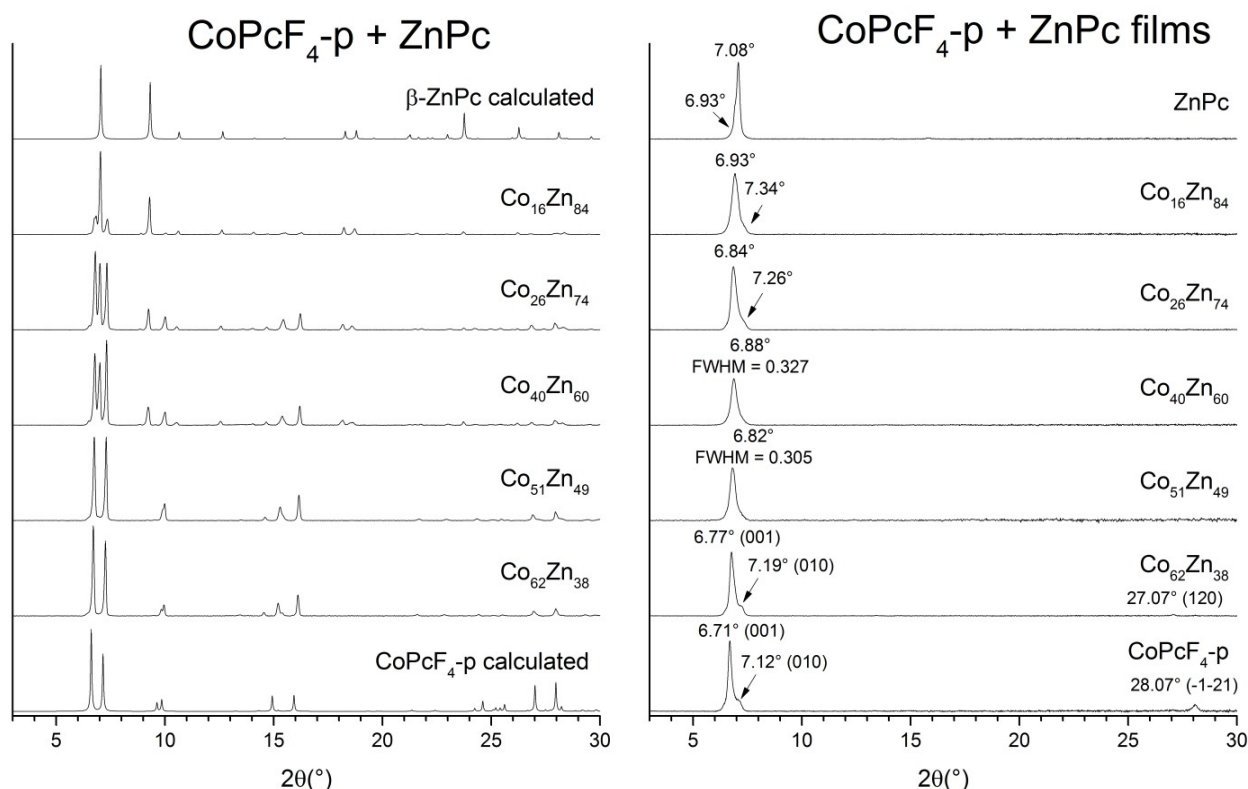


Рисунок 5. Дифрактограммы порошков и пленок ZnPc-CoPcF₄-p.

Рентгенофазовое исследование

Для более детального изучения структурных особенностей порошков и пленок ZnPc-CoPcF₄ было проведено их исследование методом РФА. На Рисунке 5 приведены дифрактограммы порошков и пленок Co₁₆Zn₈₄, Co₂₆Zn₇₄, Co₄₀Zn₆₀, Co₅₁Zn₄₉ и Co₆₂Zn₃₈. В целях сравнения также приведены расчетные дифрактограммы для порошков и экспериментальные дифрактограммы для пленок чистых ZnPc и CoPcF₄-p. Из порошковых дифрактограмм видно, что для Co₁₆Zn₈₄, Co₂₆Zn₇₄ и Co₄₀Zn₆₀ продукт сублимации состоит из смеси триклинной α-фазы и моноклинной β-фазы, в то время как продукт сублимации порошков в соотношениях Co₅₁Zn₄₉ и Co₆₂Zn₃₈ представляет собой чистую α-фазу. Фазовый состав пленок отличается от порошков: на дифрактограмме пленки чистого ZnPc наблюдается одиночный сильный пик на 7.08° 2θ который принадлежит β-фазе, с небольшим «плечом» слева на 6.93° 2θ, которое принадлежит α-фазе.^[48] Для Co₁₆Zn₈₄ ситуация кардинально меняется, и на дифрактограмме присутствует одиночный сильный пик на 6.93° 2θ с «плечом» справа на 7.34° 2θ, оба этих пика принадлежат α-фазе. Аналогичная ситуация наблюдается и при дальнейшем увеличении доли CoPcF₄-p в пленке, при этом для соотношений Co₄₀Zn₆₀ и Co₅₁Zn₄₉ на дифрактограмме наблюдается только один дифракционный пик, что указывает на более сильную преимущественную ориентацию по сравнению с другими пленками. При этом положение наблюдаемого дифракционного пика монотонно смещается в область меньших углов (и больших межплос-

костных расстояний), что согласуется с увеличением среднего объема молекулы в структуре ZnPc-CoPcF₄ при увеличении процентного содержания CoPcF₄-p.

Выводы

Проведено исследование сокристаллов, порошков и смешанных пленок, полученных совместной сублимацией CoPcF₄-p и ZnPc с различным соотношением компонентов. Реальное соотношение фталоцианинов в полученных порошках и пленках, определенное методом ЭДА, отличалось от исходного соотношения фталоцианинов. Исследование монокристаллов состава (CoPcF₄-p)_{0.62}(ZnPc)_{0.38} и (CoPcF₄-p)_{0.21}(ZnPc)_{0.79}, отобранных из продуктов сублимации порошков в мольных соотношениях 6:6 и 2:10 соответственно, показало, что в отличие от чистого CoPcF₄-p периферийные атомы фтора в этих структурах распределены неравномерно и имеют явные предпочтительные позиции. Анализ поверхностей Хиршвельда показал, что в кристалле (CoPcF₄-p)_{0.62}(ZnPc)_{0.38} по сравнению с изоструктурным CoPcF₄-p более выражены близкие контакты F...H и слабее выражены контакты Co...N_a, в то время как в кристалле (CoPcF₄-p)_{0.21}(ZnPc)_{0.79} наблюдаются близкие контакты F...H, которых нет в изоструктурном ему β-ZnPc.

Установлено, что фазовый состав порошков и пленок также зависит от начального соотношения компонентов. В порошках при доминировании ZnPc наблюдается смесь из α и β-фазы, тогда как увеличение доли CoPcF₄-p способствует формированию α-фазы. При мольном соотношении исходных компо-

нентов 6:6 и 4:8 (образцы $\text{Co}_{62}\text{Zn}_{38}$ и $\text{Co}_{51}\text{Zn}_{49}$) в результате совместной сублимации были получены однофазные образцы с кристаллической структурой аналогичной исходному CoPcF_4 -р. В пленках добавление даже небольшой доли CoPcF_4 -р (как, например, в образце $\text{Co}_{16}\text{Zn}_{84}$) приводит к образованию α -фазы. Оптические спектры поглощения демонстрируют постепенный батохромный сдвиг Q-полос с ростом содержания ZnPc, что указывает на формирование гомогенных твердых растворов, а не механических смесей. ИК-спектроскопия подтверждает изменение межмолекулярного окружения молекул в смешанных системах. Полученные результаты расширяют представления о кристаллохимии галогензамещенных фталоцианинов и открывают перспективы для целенаправленного дизайна функциональных органических материалов на их основе. В частности, подобные системы могут быть использованы для прецизионной настройки оптических свойств материалов, а также для создания органических полевых транзисторов.

Финансирование. Исследование финансировалось Российским научным фондом (проект № 25-73-00134).

Благодарности. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за доступ к базе данных кристаллических структур.

Литература

References

- Bonderman D.P., Cater E.D., Bennett W.E. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, 15, 396–400.
- Bonegardt D.V., Trubin S.V., Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Basova T.V. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2024**, 28, 618–625.
- Seoudi R., El-Bahy G.S., El Sayed Z.A. *Opt. Mater.* **2006**, 29, 304–312.
- a) Martynov A.G., Gorbunova Yu.G. *Macroheterocycles* **2023**, 16, 5–18; b) Vashurin A.S., Boborov A.V., Botnar A.A., Bychkova A.N., Gornukhina O.V., et al. *ChemChemTech* **2023**, 66(7), 76–97, doi: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j
- Kuzmina E.A., Dubinina T.V., Tomilova L.G. *New J. Chem.* **2019**, 43, 9314–9327.
- Kazak A.V., Usoltseva N.V., Smirnova A.I., Dyakova Y.A., Marchenkova M.A., Nabatov B.V., Tereschenko E.Yu., Kholodkov I.V. *Macroheterocycles* **2015**, 8, 284–289.
- Basova T.V., Belykh D.V., Vashurin A.S., Klyamer D.D., Koifman O.I., Krasnov P.O., Lomova T.N., Loukhina I.V., Motorina E.V., Pakhomov G.L., Polyakov M.S., Semeikin A.S., Stuzhin P.A., Sukhikh A.S., Travkin V.V. *J. Struct. Chem.* **2023**, 64, 766–852.
- Christie R., Abel A. *Phys. Sci. Rev.* **2021**, 6, 671–677.
- Kuznetsova N.A., Fedorova T.M., Solovyova L.I., Shevchenko E.N., Bordaev E.B., Bulgakov R.A., Kaliya O.L., Lukyanets E.A. *Macroheterocycles* **2018**, 11, 21–28.
- Ling M.-M., Bao Z., Erk P. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 163516.
- Chani M.T.S., Karimov K.S., Ahmad Khalid F., Raza K., Umer Farooq M., Zafar Q. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2012**, 45, 77–81.
- Duan, X., Zhang Y., Wang H., Dai F., Yang G., Chen Y. *New J. Chem.* **2020**, 44, 13240–13248.
- Miller J.D., Baron E.D., Scull H., Hsia A., Berlin J.C., McCormick T., Colussi V., Kenney M.E., Cooper K.D., Oleinick N.L. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2007**, 224, 290–299.
- Bonegardt D., Klyamer D., Sukhikh A., Krasnov P., Popovetskiy P., Basova T. *Chemosensors* **2021**, 9, 137.
- Klyamer D., Sukhikh A., Gromilov S., Krasnov P., Basova T. *Sensors* **2018**, 18, 1–13.
- Semyannikov P.P., Basova, T.V., Grankin V.M., Igumenov I.K. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 271–277.
- Sun L., Zhu W., Zhang X., Li L., Dong H., Hu W. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 19243–19256.
- Sun L., Wang Y., Yang F., Zhang X., Hu W. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1902328.
- Wang Y., Zhu W., Dong H., Zhang X., Li R., Hu W. *Mol. Electron. Curr. Status Perspect.* **2017**, 229–262.
- Park S.K., Cho I., Gierschner J., Kim J.H., Kim J.H., Kwon J.E., Kwon O.K., Whang D.R., Park J., An B. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, 55, 203–207.
- Li S., Zheng L., Chan Y., Li B., Sun Y., Sun L., Zhen C., Zhang X., Hu W. *J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 9596–9601.
- Zou T., Chang J., Chen Q., Nie Z., Duan L., Guo T., Song Y., Wu W., Wang H. *ACS omega* **2020**, 5, 12067–12072.
- Petre G., Socol M., Preda N., Breazu C., Rasoga O., Stanculescu F., Costas A., Antohe S., Iftimie S., Socol G. *Thin Solid Films* **2023**, 787, 140140.
- Dhara B., Tarafder K., Jha P.K., Panja S.N., Nair S., Oppeneer P.M., Ballav N. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 4988–4995.
- Hassan A., Basova T., Gürek A.G., Ahsen V. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2013**, 17, 454–459.
- Selvaraj S.L., Xavier F.P. *J. Cryst. Growth* **2001**, 225, 168–172.
- Sánchez-Vergara M.E., Rios C., Jiménez-Sandoval O., Salcedo R. *Molecules* **2020**, 25, 5800.
- Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 372, 79–86.
- Sukhikh A.S., Klyamer D.D., Parkhomenko R.G., Krasnov P.O., Gromilov S.A., Hassan A.K., Basova T.V. *Dyes Pigm.* **2018**, 149, 348–355.
- APEX3 (v.2019.1-0), Bruker AXS Inc 2019.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, 71, 3–8.
- Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- Ballirán P., Gaminiti R., Ercolani C., Maras A., Orru M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12798.
- Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Trubin S. V., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V., Hassan A.K. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 1016–1024.
- Zhao Y., Zou K.-Q., Zheng W.-X., Huang C.-C., Zheng B.-Y., Ke M.-R., Huang J.-D. *Dyes Pigm.* **2022**, 199, 110037.
- Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Trubin S. V., Gromilov S.A., Morozova N.B., Basova T.V., Hassan A.K. *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 1016–1024.
- Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, 54, 1006–1011.
- Tackley D.R., Dent G., Smith W.E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3949–3955.
- Liu Z., Zhang X., Zhang Y., Jiang J. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, 67, 1232–1246.

41. Klyamer D.D., Basova T.V., Krasnov P.O., Sukhikh A.S. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1189*, 73–80.
42. Kuprikova N.M., Klyamer D.D., Sukhikh A.S., Krasnov P.O., Mrsic I., Basova T.V. *Dyes Pigm.* **2020**, *173*, 107939.
43. Davidson A.T. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 168–172.
44. Liao M.-S., Scheiner S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9780–9791.
45. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
46. Kozlik M., Paulke S., Gruenewald M., Forker R., Fritz T. *Org. Electron.* **2012**, *13*, 3291–3295.
47. El-Nahass M.M., Abd-El-Rahman K.F., Darwish A.A.A. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *92*, 185–189.
48. Kobayashi T., Uyeda N., Suito E. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2446–2456.

Received 23.12.2025

Accepted 12.01.2026