

Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах металлофталоцианинов

© А.В. Зиминов[¶], С.М. Рамш, Е.И. Теруков⁺, И.Н. Трапезникова⁺,
В.В. Шаманин*, Т.А. Юрре

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
198013 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 января 2006 г. Принята к печати 25 января 2006 г.)

Получена серия металлофталоцианиновых комплексов (МРс) [CoPc, CuPc, CuPcCl₁₅₋₁₆, CuPc(4-NO₂-5-OPh)₄, CuPc(4-CH₂-phthalimide)₄, CuPc(4-NO₂-5-NHPhBr)₄, PdPc, MgPc, PbPc, EuOAcPc, SmOAcPc, SmPc₂, YOAcPc]. Проведено исследование МРс с помощью ИК спектроскопии. Выявлена корреляция сдвига максимума полос поглощения в области 1100–1600 см⁻¹ и величины атомного радиуса темплатного металла. Показано, что планарность макроцикла периферийно-замещенных CuPc можно оценить из характеристик ИК спектров.

PACS: 78.30.Jw, 78.66.Qn

1. Введение

Синтетические пигменты — металлофталоцианины (МРс) — являются органическими полупроводниками, обладающими дырочной проводимостью с подвижностью носителей заряда $\sim 10^{-3}$ см²/(В·с) и величиной запрещенной зоны 1–2 эВ [1,2], высоким квантовым выходом фотоэффекта и эффективной фотогенерацией заряда.

Кроме того, этот класс органических металлосодержащих макроциклов привлекателен своими химическими и оптическими свойствами. Представители этого ряда соединений отличаются исключительно высокой стабильностью, большой замкнутой системой π -электронов, возможностью достигать рекордных для органических продуктов степеней очистки (методом вакуумной сублимации). Среди прочих органических красителей именно красители тетрапиррольного ряда отличаются наибольшей экологической безопасностью [3,4]. Следует также отметить относительную простоту синтеза и обусловленную этим доступность как самих металлофталоцианинов, так и их производных.

Согласно сложившемуся в литературе мнению, адекватное объяснение полупроводниковых свойств органических соединений, исходя лишь из их структуры, бесперспективно [2], поскольку макросвойства органических соединений подвержены влиянию чрезвычайно многих и разнообразных химических и физических факторов. Тем не менее, учитывая большое количество работ, посвященных исследованию спектральных характеристик МРс [5–26], в качестве начального этапа поиска на качественном уровне взаимосвязи структура–

свойства представляется интересным выявить хотя бы некоторые корреляционные закономерности, связывающие спектральные характеристики МРс и их структурные особенности.

В частности, ИК-спектры в определенной мере должны отражать изменения в геометрии фталоцианиновых макроциклов, происходящие при введении или замене темплатного металла. Эти эффекты (выход металла из плоскости макроцикла, изгиб молекулы вследствие введения заместителей и др.) можно отследить при сравнении ИК-спектров металлофталоцианинов со спектром исходного безметалльного макроцикла, выступающего в роли естественного репера. Изменение в геометрии молекул должно в первую очередь влиять на способность к самоорганизации фталоцианиновых молекул, возникновению супрамолекулярных регулярных ансамблей, так называемых фталоцианиновых „стопок“ и „колонн“. В свою очередь самоорганизация способствует усилению подвижности носителей заряда и тем самым увеличению проводимости органических полупроводников.

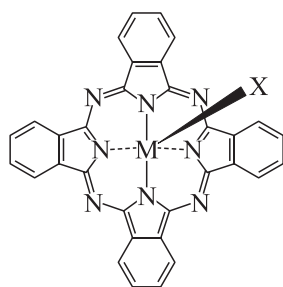
Цель данной работы — оценка на основе спектральных исследований серии металлофталоцианинов влияния периферийных заместителей и величины атомного радиуса металла-комплексобразователя на структурное состояние молекул исследуемых соединений.

2. Объекты исследования

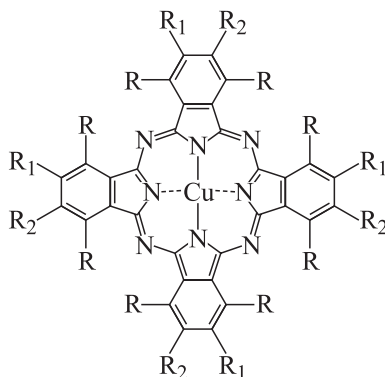
Для сравнительной оценки структурной индивидуальности металлофталоцианинов темплатным синтезом была специально получена серия соединений, отвечающих

[¶] E-mail: ziminov@yandex.ru

структурным формулам (I–III):



I M = Co, Cu, Pd, Mg, Pb,
Sm, Y, Eu; X = OAc

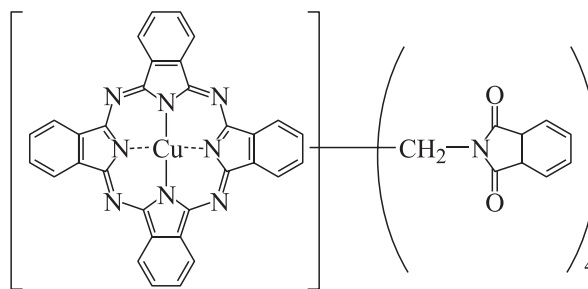


IIb–d

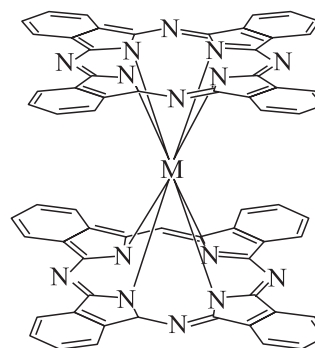
b: $R_1 = \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, $R_2 = \text{NO}_2$, R = H

c: $R_1 = \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})$, $R_2 = \text{NO}_2$, R = H

d: R, R_1 , R_2 , = Cl



IIIa



III M = Eu, Sm, Y

Синтез (I, III) проводили сплавлением избытка фталонитрила с ацетатами металлов в течение 2 ч при температуре 200–250°C. Соединения (IIb, IIc) получали сплавлением соответствующих замещенных фталонитрилов с ацетатом меди, а соединение (IIIa) взаимодействием CuPc с фталимидом в концентрированной серной кислоте в присутствии параформа при комнатной температуре [27].

Металлофталоцианины (I) выбирали исходя из различий в величине атомного радиуса темплатного металла: от легко входящих в полость макроцикла (Co, Cu, Pd — $r_{\text{at}} = 1.25\text{--}1.37 \text{ \AA}$) до металлов-комплексобразователей с атомными радиусами, значительно превышающими радиус полости Pc (1.35 Å). К последним относятся фталоцианины (I, III) редкоземельных (Sm, Eu, Y) элементов (РЗЭРс), которые химически отличаются от стабильных МРс с ковалентными связями. В РЗЭРс прослеживаются характеристики как стабильных координационных, так и солеобразных фталоцианинов, и по свойствам они занимают промежуточное положение между ковалентными и электровалентными металлофталоцианинами [28].

3. ИК-спектры металлофталоцианинов

ИК-спектры исследуемых МРс (табл. 1, 2) имеют достаточно большой набор валентных и деформационных колебаний, идентифицированных как в сопоставлении со спектрами родственных соединений [29,30], так и ранее описанных МРс [20–22,25,26]. Спектры всех МРс сняты в таблетках KBr на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

Ароматические конденсированные бензольные кольца металлофталоцианинов имеют в ИК-спектре наиболее обширный ряд полос валентных и деформационных колебаний [29]. Валентные колебания (C–H)-связей (3046–3060 cm^{-1}) относительно слабой интенсивности, скелетные (C–C)-колебания (1580–1610 cm^{-1}) с меняющейся интенсивностью: от средней до очень слабой. При этом частота 1580 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями (C–C)-связи, конденсированной с пиррольным циклом, иногда не проявляется. Интенсивные колебания в области 947 cm^{-1} относятся к полностью симметричным валентным колебаниям (C–C)-связей ароматического кольца [31]. Плоскостные де-

Таблица 1. Частоты колебаний (см^{-1}) и ИК-спектрах МРс*

CoPc	CuPc	H ₂ Pc	PdPc	MgPc	PbPc	SmOAcPc	SmPc ₂	YOAcPc	EuOAcPc	Отнесение
1.25	1.28	1.35**	1.37	1.60	1.74	1.80	1.80	1.81	2.02	Атомный радиус металла, Å
3056	3047	3287 3049	3050	3049	3046	3044	3060	3050	3049	ν (N–H)
–	–	–	1645	–	1639	–	1656	–	–	$\nu_{\text{C-H}}$ (аром.)
1610	1612	1607	1610	1807	1606	1605	1607	1607	1607	ν (C=C)
1567	1590	1596	1579	1579	1583	–	1578	1595	–	ν (C=C)
1523	1507	1502	1508	1518	1500	1529	1523	1500	1530	ν (–N=)
1470	1480	1477	1479	1482	1479	1478	1481	1485	1479	ν (изоиндол)
1426	1421	1437	1420	–	–	–	–	1423	–	То же
1457	1465	1459	1462	1454	–	1450	1444	1448	1445	» »
1396	–	–	1397	1406	1404	1406	1403	1406	1407	ν (пиррол+мезоатомы азота)
–	–	–	1354	1365	–	–	1365	1369	1365	То же
1332	1333	1334	1331	1330	1329	1328	1329	1321	1329	ν (пиррол)
–	–	1321	–	–	–	–	1318	–	1320	
1289	1287	1303	1289	1283	1281	1283	1283	1283	1283	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.)
1196	–	1188	–	–	–	–	1189	–	1187	δ (изоиндол)
1164	1165	1158	1167	1165	1161	1162	1162	1161	1161	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.+изоиндол)
1120	1119	1118	1122	1114	1112	1113	1113	1114	1113	Изоиндол полностью
1096	1091	1093	–	–	–	–	–	–	1093	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.)
1033	–	1044	1052	1059	1058	1058	1060	1061	1060	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.+изоиндол)
–	–	1005	–	–	–	–	–	–	1003	$\delta_{\text{N-H}}$ (плоск.)
946	947	–	953	–	951	–	–	944	945	Бензол. полностью
874	870	873	870	888	882	882	882	884	882	δ (изоиндол+мезоатомы азота)
781	770	750	772	767	772	771	764	779	765	$\delta_{\text{C-H}}$ (внеплоск.)
756	754	734	757	752	742	742	741	740	742	δ (Pc кольца)
731	725	716	729	732	725	727	730	726	729	$\delta_{\text{C-H}}$ (внеплоск.)

Примечания. * Используются сокращения: Pc — фталоцианин, МРс — металлофталоцианин, Ac — ацетил. См. также структурные формулы.

** Размер полости макроцикла.

формационные колебания $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ находятся в областях 1283–1289, 1158–1167, 1091–1096 и 1033–1060 см^{-1} , их интенсивность, как правило, меняется от средней до слабой. Внеплоскостные деформационные колебания (C–H)-связей металлофталоцианинов проявляются в области 720–770 см^{-1} .

Колебаниям мостиковых атомов азота (мезоатомов –N=) соответствует сильная полоса 1500–1530 см^{-1} . Валентные колебания изоиндольных фрагментов (вбирающие в себя колебания пиррольных и бензольных остатков) проявляются в области 1420–1480 см^{-1} , причем интенсивность полос меняется от слабой до очень сильной. Колебания группировки –C=C–N= (пиррольный фрагмент и мезоатомы азота) проявляются как слабая полоса при 1396–1407 см^{-1} и очень сильная, характеристичная для всех фталоцианинов, полоса 1320–1365 см^{-1} . Сильные полностью симметричные колебания изоиндольных фрагментов находятся в области 1112–1120 см^{-1} .

Частоты колебаний, принадлежащие валентным колебаниям бензольных фрагментов фталоцианинов, практически не зависят от размера атомного радиуса металлокомплексобразователя, так же как не зависят частоты

валентных и внеплоскостных деформационных колебаний ароматических водородов.

Для исследования влияния различных заместителей на ИК-спектры были изучены замещенные фталоцианины меди (**IIa–d**) (табл. 2). Спектр незамещенного фталоцианина меди имеет характеристичные полосы поглощения, положение которых мало отличается от положения полос других фталоцианинов двухвалентных металлов (Co, Pd). Спектры замещенных фталоцианинов меди, помимо характеристичных полос, имеют полосы поглощения, приписываемые боковым заместителям (табл. 2). Кроме того, объемные периферические заместители нарушают планарность макроцикла. В то же время замещение атомов водорода во фталоцианиновом цикле на периферийные заместители через компактные мостиковые группы (–CH₂–, –O–, –NH–) будет меньше сказываться на деформации макроциклов. Следует также учитывать, что введение, например, в качестве периферийного заместителя в бензольные кольца нитрогруппы способствует мезомерным переходам во фталоцианине [32].

Слабые полосы 2858 и 2926 см^{-1} у тетразамещенного фталоцианина меди (**IIa**) соответствуют асимметричным

Таблица 2. Частоты колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах периферийно-замещенных CuPc*

CuPc	CuPc($-\text{CH}_2-\text{Pht}$) ₄ IIa	CuPc(R_1R_2) ₄ IIb	CuPc(R_1R_2) ₄ IIc	CuPcCl ₁₆ IId	Отнесение
—	—	—	3320	—	ν (NH)
3047	3046	—	3092	—	ν (C—H)
—	2926	—	—	—	ν (CH ₂)
—	2858	—	—	—	
—	1774	—	—	—	ν_{as} (CO)
—	1729	—	—	—	ν_{s} (CO)
1612	1611	1620	1624	1621	ν (C=C)
—	—	1604	—	—	
1590	—	1589	1584	—	ν (C=C)
—	—	1535	1562	1555	ν ($-\text{N}=\text{+}$ пиррол)
1507	1507	1509	1491	1497	ν ($-\text{N}=\text{}$)
1465	1464	1449	—	—	ν (изоиндол)
1421	1420	—	—	—	То же
—	—	1396	—	1390	ν (пиррол+мезоатомы азота)
1333	1332	1340	1335	1320	ν (пиррол)
—	—	1316	—	1305	
1287	1287	1251	1271	1276	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.)
—	1211	1194	—	1210	δ (изоиндол)
1165	1165	1135	1164	1152	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.+изоиндол)
1119	1119	—	1106	—	Изоиндол полносим.
1091	1091	1086	—	1094	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.)
1068	1068	1054	1071	—	$\delta_{\text{C-H}}$ (плоск.+изоиндол)
947	949	—	—	949	Бензол. полносим.
900	900	920	—	—	δ (изоиндол+мезоатомы азота)
870	—	884	—	—	То же
—	—	822	824	—	ν (C—NO ₂)
770	774	—	—	778	$\delta_{\text{C-H}}$ (внеплоск.)
754	754	765	—	769	δ (Pc кольца)
725	725	745	747	747	$\delta_{\text{C-H}}$ (внеплоск.)

Примечание. * CuPc — фталоцианин меди, Pht — фталимид, R₁, R₂ — см. структурные формулы.

и симметричным валентным колебаниям метиленовой группы. Сильные полосы 1729 и 1774 см^{-1} принадлежат колебаниям карбонильной группы C=O фталимидных фрагментов. Колебания (CH₂—N)-связи проявляют себя слабой полосой 1211 см^{-1} .

Полосы 1316 и 1535 см^{-1} в спектре соединения (IIb) соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям нитрогруппы NO₂. Полоса 822 см^{-1} отвечает валентным колебаниям (C—NO₂)-связи. Кроме того, наличие нитрогруппы сказывается на колебаниях соседних групп. Например, в области 730–770 см^{-1} происходит наложение внеплоскостных деформационных колебаний NO₂- и (C_{ar}—H)-связей [30].

У соединения (IIc) полоса 3320 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями (N—H)-связи. Деформационные колебания этой же связи соответствуют полосе 1562 см^{-1} .

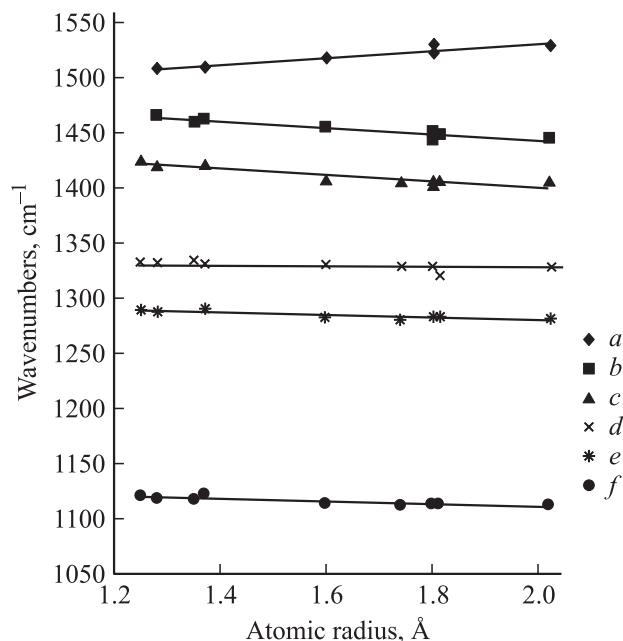
Известно, что электроотрицательность заместителей может сильно влиять на частоты и интенсивности полос поглощения и ИК-спектрах. Полученные данные для замещенных MPc (табл. 2) иллюстрируют эту закономерность. Так, метиленовая группа, связывающая фталоцианиновый макроцикл с фталимидным фрагмен-

том (IIa), почти не оказывает влияния на частоты и интенсивности колебательных полос фталоцианиновых фрагментов, спектр которых практически не отличается от спектра незамещенного CuPc. В то же время при введении сильных электронодонорных (IIb, IIc) либо электроноакцепторных заместителей (NO₂ в IIb) изменяются как частоты, так и интенсивности полос поглощения замещенных фрагментов.

4. Обсуждение результатов

Варьирование металла-комплексообразователя влияет в основном на параметры колебаний изоиндолных и пиррольных остатков. Интенсивная полоса валентных колебаний мезоатомов азота и пиррольных остатков (1500–1520 см^{-1}) линейно смещается в область больших частот, симбатно с ростом атомного радиуса металла (см. рисунок, а).

Зависимость частоты валентных колебаний изоиндолных фрагментов при 1440–1460 см^{-1} от величины атомного радиуса темплатного металла имеет линейный антибатный характер (см. рисунок, б).



Зависимость положения частот различных колебаний металлофталочининов (см^{-1}) в ИК-спектрах от величины атомного радиуса (Å) темплатного металла: *a* — колебания мостиковых атомов азота; *b, c* — валентные колебания изоиндольных фрагментов; *d* — валентные колебания пиррольных остатков; *e* — плоскостные деформационные колебания C–H_{ар}; *f* — изоиндольные полностью симметричные колебания.

Валентным колебаниям изоиндольных фрагментов металлофталочининов, у которых атомный радиус металла (r_{at}) приблизительно равен радиусу внутренней полости фталочинина ($r_{\text{cav}} = 1.35 \text{ Å}$), соответствует полоса в области 1420 см^{-1} . Соединения, у которых $r_{\text{at}} > r_{\text{cav}}$, характеризуются стабильной полосой при 1406 см^{-1} (см. рисунок, *c*). Таким образом, в этом случае корреляционная зависимость носит монотонный, но нелинейный характер.

Полоса в области $1318\text{--}1330 \text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям пиррольного остатка, так же обнаруживает (правда, более слабую) симбатную корреляционную зависимость частоты от величины атомного радиуса металла (см. рисунок, *d*).

В области $1283\text{--}1289 \text{ см}^{-1}$ (полоса плоскостных деформационных колебаний C_{ар}–H) наблюдается еще более слабая антибатная корреляция (см. рисунок, *e*). Для соединений, у которых $r_{\text{at}} \geq 1.80 \text{ Å} > r_{\text{cav}}$ (Sm, Y, Eu), частота полосы стабильна и соответствует 1283 см^{-1} . Вероятно, в этом случае макроцикл настолько деформируется (известно, что такие соединения имеют форму вогнутой линзы [24]), что дальнейшее увеличение атомного радиуса уже не приводит к изменению частоты деформационных колебаний (ср. в рисунком, *c*).

В области $1112\text{--}1122 \text{ см}^{-1}$, отвечающей изоиндольным полностью симметричным колебаниям (см. рисунок, *f*), влияние атомного радиуса металла-комплексобразователя на частоту соответствующей полосы также

имеет слабую антибатную зависимость. Для РЗЭРс ($M = \text{Sm, Y, Eu}$), как и в случае колебаний пиррольных фрагментов (см. рисунок, *c*), также происходит отклонение корреляционной зависимости от прямой (см. рисунок, *f*). При увеличении атомного радиуса металла происходит общее уменьшение частоты рассматриваемых колебаний, что, вероятно, определяется тем, что деформация макроцикла, обусловленная введением металла, увеличивает „податливость“ скелета изоиндольного фрагмента [33].

При сопоставлении положения определенных полос в ИК-спектре изучаемого металлофталочинина с рисунком можно судить о степени напряжения и деформации связей и в целом макроцикла исследуемого соединения.

Представляется, что на основе рисунка качественно можно оценить влияние не только центрального атома, но и соответствующих заместителей (**IIa–d**) на деформацию фталочининового макроцикла. Например, сдвиг частот колебаний мезоатомов азота в высокочастотную область (до 15 см^{-1}) наблюдается для замещенных фталочининов меди (**IIb, IId**), что, вероятно, как раз и обусловлено влиянием заместителей. Следует отметить, что как электроноакцепторный хлор, так и электронодонорный броманилин вызывают примерно одинаковые частотные сдвиги как колебаний пиррольного фрагмента, так и деформационных колебаний (C_{ар}–H)-связей. Наименьшее влияние на конформационное состояние фталочинина меди и положение полос в ИК-спектрах проявляется в структурах (**IIa, III**), сохраняющих планарность макроцикла.

5. Заключение

Синтезирована серия металлофталочининов МРс ($M = \text{Co, Cu, Pd, Mg, Pb, Eu, Sm, Y}$), отличающихся размером атомного радиуса координирующего металла, периферийными заместителями в бензольных кольцах фталочининового макроцикла. Методом ИК-спектроскопии проведено их сравнительное исследование. При соразмерности атомных радиусов темплатных металлов ($M = \text{Co, Cu, Pd}$) и внутренней полости фталочининового лиганда молекула МРс планарна, с увеличением атомного радиуса ($M = \text{Mg, Pb}$) происходит деформация Рс-макроцикла, вызывающая сдвиг частот колебаний азомостиковых, пиррольных и изоиндольных фрагментов. Выявлены корреляционные зависимости между частотными характеристиками ряда колебательных полос и размером атомного радиуса металла-комплексобразователя.

Для периферийно-тетразамещенных CuРс оценено влияние заместителей: фенила (**IIb**), *para*-бромфенила (**IIc**) и фталимидного цикла (**IIa**), связанных –O–, –NH–, –CH₂– мостиковыми группами с Рс-макроциклом. Показано сохранение планарности Рс-макроцикла в случае тетрафталимидных заместителей (**IIa**).

Авторы выражают благодарность Л.И. Рудой и Н.Н. Климовой за бескорыстную помощь в работе и особенно за любезное предоставление фталоцианиновых производных **Па–с**.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32823).

Список литературы

- [1] И.Ю. Денисюк, Н.В. Каманина. *Опт. и спектр.*, **96**, 269 (2004).
- [2] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники* (М., Мир, 1988).
- [3] Б.Д. Березин, М.Б. Березин, А.Н. Морыганов, С.В. Румянцева, Н.С. Дымников. *ЖПХ*, **76**, 2008 (2003).
- [4] Б.Д. Березин. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов* (М., Наука, 1978) с. 52.
- [5] M. Stillman, J. Mack, N. Kobayashi. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **6**, 296 (2002).
- [6] D. Frackowiak, R.-M. Jon, A. Waszkowiak. *J. Phys. Chem. B*, **106** (51), 13 154 (2002).
- [7] K.M. Unni, G.S. Menon. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1207 (2001).
- [8] Н.Л. Улицкий, Е.П. Снегирев, П.Л. Персонов. *Опт. и спектр.*, **92**, 859 (2002).
- [9] J. Mack, M. Stillman. *Porphyrine Handbook*, **16**, 43 (2003).
- [10] T. Schwieger, H. Peisert, M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink. *Phys. Rev. B*, **66** (15), 155207/1 (2002).
- [11] A. Ogunsipe, D. Marel, T. Nyokong. *J. Molecul. Struct.*, **650** (1–3), 131 (2003).
- [12] О.Г. Луценко, В.П. Кулинич, Г.Г. Шапошников. *ЖОХ*, **73**, 1463 (2003).
- [13] M. Calvete, G.J. Jang, M. Hanack. *Synth. Met.*, **14**, 231 (2004).
- [14] H. Abramczyk, Z. Szymczyk, G. Walieszews, A. Zibioda. *J. Phys. Chem.*, **108**, 2646 (2004).
- [15] Н.В. Каманина, И.Ю. Денисюк. *Опт. и спектр.*, **96**, 77 (2004).
- [16] G.A. Kumar. *Mater. Lett.*, **55**, 364 (2002).
- [17] J. Naoto, K. Youkon. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **3**, 514 (1999).
- [18] M. Patel, R. Vaidya, M. Dave, S.G. Patel, A.T. Oza. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **42** (2), 79 (2004).
- [19] В.Н. Немыкин, С.В. Волков. *Координац. химия*, **26**, 465 (2000).
- [20] A.T. Davidson. *J. Chem. Phys.*, **77**, 168 (1982).
- [21] J. Jiang, D.P. Arnold, H. Yu. *Polyhedron*, **18**, 2129 (1999).
- [22] J. Jiang, R.C.W. Ziu, T.C.W. Mak, T.W.D. Chan, D.K.P. Ng. *Polyhedron*, **16**, 515 (1997).
- [23] L.T. Lin, H.S. Kwok, A.B. Djuršić. *J. Phys. D*, **37**, 678 (2004).
- [24] J. Veksimakha. *Synth. Met.*, **109**, 287 (2000).
- [25] X. Zhang, Y. Zhang, J. Jiang. *Spectrochim. Acta, Pt A*, **60**, 2195 (2004).
- [26] F. Lu, M. Bao, C. Ma, X. Zhang, D.P. Arnold, J. Jiang. *Spectrochim. Acta, Pt A*, **59**, 3273 (2003).
- [27] Е.Н. Ткачева, А.В. Зиминов, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, Т.А. Юрре, В.В. Шаманин, Е.И. Теруков, Ю.А. Николаев. *Тр. IV Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., 2004) с. 190.
- [28] Л.П. Шкловер, В.Е. Плющев. *ЖНХ*, **9** (2), 340 (1964).
- [29] Л.А. Козицина, Н.Б. Куплетская. *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии* (М., Высш. шк., 1971).
- [30] Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул* (М., Изд-во иностр. лит., 1963).
- [31] Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. *Спектрометрическая идентификация органических соединений* (М., Мир, 1977).
- [32] В.Е. Майзлиш. Автореф. докт. дис. (ИГХТУ, Иваново, 2001).
- [33] Б.Ф. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. *Физические методы определения строения органических молекул* (Л., Изд-во ЛГУ, 1976).

Редактор Л.В. Беляков

Correlation dependences in infrared spectra of metal-phthalocyanines

A.V. Ziminov, S.M. Ramsh, E.I. Terukov⁺,
I.N. Trapeznikova⁺, V.V. Shamanin*, T.A. Yourre

St. Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
198013 St. Petersburg, Russia

* Institute for Macro Molecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199044 St. Petersburg, Russia

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A set of metallophthalocyanine complexes (MPc) [CoPc, CuPc, CuPcCl_{15–16}, CuPc(4–NO₂–5–OPh)₄, CuPc(4–CH₂–phthalimide)₄, CuPc(4–NO₂–5–NHPhBr)₄, PdPc, MgPc, PbPc, EuOAcPc, SmOAcPc, SmPc₂, YOAcPc] have been obtained. The spectral properties of MPc have been studied by means of IR-spectroscopy. The linear correlation of the shift of absorption bands maximum in the range of 1100–1600 cm^{–1} with the template metal's nuclear radius sizes was found. It has been shown that the planarity of a macrocycle in the peripheral substituted CuPc can be estimated by IR-spectra characteristics.