

**СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СТАБИЛЬНОСТИ ИТТЕРБИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА
МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ**

**В.Д. Румянцева^{1,@}, старший научный сотрудник, Р.Н. Можчи́ль^{2,3},
аспирант, В.С. Божко³, инженер, С.И. Божко², старший научный
сотрудник, А.П. Менушенков³, профессор, А.М. Ионов²,
ведущий научный сотрудник**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область,
142432 Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, 115409 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: vdrum@mail.ru

В данной работе синтезированы ацетилацетонат иттербия, иттербиевые комплексы тетрафенилпорфирина и октабромтетрафенилпорфирина и исследованы особенности электронной структуры основных уровней Yb4d, N1s, C1s, O1s, Br3d и валентной зоны металлопорфиринов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Обнаружено изменение электронной структуры при внедрении центрального атома иттербия в порфириновый макроцикл, а именно, более равномерное перераспределение электронной плотности между атомами азота пиррольной и аза-групп. РФЭС-спектры состояний Yb4d металлопорфирина продемонстрировали трёхвалентное состояние металла (Yb³⁺) в металлокомплексах. Фотоэлектронная спектроскопия показала разрушение связи иттербий – азот и углерод – бром в иттербиевом комплексе октабромтетрафенилпорфирина при нагреве до 150°C. На основании данных термогравиметрии по изменению скорости испарения и анализу РФЭС-спектров сделан вывод о разрушении иттербиевого комплекса октабромтетрафенилпорфирина и свободного основания октабромтетрафенилпорфирина при термическом воздействии.

Ключевые слова: тетрафенилпорфирин, иттербий, октабромтетрафенилпорфирин, термогравиметрия, фотоэлектронная спектроскопия, термическое осаждение.

**SYNTHESIS, ELECTRONIC STRUCTURE AND STUDY OF YTTERBIUM
TETRAPHENYLPORPHYRIN COMPLEXES STABILITY
BY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY AND THERMOGRAVIMETRY**

**V.D. Rumyantseva^{1,@}, R.N. Mozhchil^{2,3}, V.S. Bozhko³, S.I. Bozhko²,
A.P. Menushenkov³, A.M. Ionov²**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,
Moscow region, 142432 Russia

³National Research Nuclear University "Moscow Engineering Physics Institute",
Moscow, 115409 Russia

@Corresponding author e-mail: vdrum@mail.ru

Metalloorganic complexes of rare earth elements with porphyrins have attracted attention over the past years in view of potential applications as templates for biology, nanotechnology and

medicine. For deeper understanding and studying of their properties the knowledge of electronic structure and bonding in these compounds is required and should be investigated essentially by a photoelectron spectroscopy.

In present work the electronic structure and stability of tetrakis-porphyrins and its ytterbium complexes were studied experimentally by X-ray (XPS) photoemission spectroscopy. The X-ray photoemission data show the different atomic constituents in accordance with its states in molecules which can be related to the peaks of N1s, C1s, O1s, Yb4d appearing in the electronic spectra. In the tetraphenylporphyrin free base spectrum of the N1s state core levels there are two peaks of N1s which were assigned to sp^3 and sp^2 nitrogen respectively (pyrrol- and aza-states). In Yb metalloporphyrin charge distribution is more uniform for N1s spectra and thus wide single peak of N1s states reflects small difference between pyrrol- and aza-nitrogen. The analysis of Yb4d electronic states shows that spectra do not consist of the spin-orbit split doublet, but instead is composed of asymmetric peak with multiplet splitting. Divalent Yb has a filled 4f shell, i.e. a $4f^{14}$ configuration, and the 4d spectra shows the doublet with 3:2 ratio, while for trivalent Yb, $4f^3$, the 4d peaks consist of a multiplet. The spectrum analysis demonstrated the multiplet splitting of Yb 4d and trivalent state in Yb(acac)-5,10,15,20-tetrakis-porphyrins.

The research of thermal stability of tetraphenylporphyrin, octabrominetetraphenylporphyrin, ytterbium acetylacetonate octabrominetetraphenylporphyrin by X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetry measurements in the range of temperatures of 30–450°C (when heating in ultrahigh vacuum) has shown destruction of the octabrominetetraphenylporphyrin and ytterbium acetylacetonate octabrominetetraphenylporphyrin after warming up higher than 150°C while free base porphyrines (tetraphenylporphyrines) have shown thermal stability under vacuum conditions.

Keywords: tetraphenylporphyrin, ytterbium, octabrominetetraphenylporphyrin, thermogravimetric, photoelectron spectroscopy, thermal evaporation.

Введение

Металлопорфирины благодаря своим нелинейно-оптическим свойствам могут быть использованы в качестве активных сред для оптической коммуникации [1, 2], обработки оптических и электрических сигналов [3], хранения информации [4]. Порфирины, как низкоразмерные проводники [5, 6], вызывают интерес в области нанотехнологии и создания элементов и устройств на основе отдельных макромолекул, чувствительных к воздействию электрических, магнитных и электромагнитных полей [2–4]. Для углубленного изучения физико-химических свойств и особенностей электронной структуры валентной зоны макрогетероциклических соединений порфиринового ряда весьма перспективным направлением является исследование металлокомплексов с редкоземельными элементами.

Интерес к комплексам порфиринов с иттербием у ученых различных специальностей обусловлен тем, что эти вещества обладают уникальными биологическими и физико-химическими параметрами, а также возможностью применения при медицинских исследованиях, в качестве активных компонентов современных электронных и оптоэлектронных устройств [7].

Разработка новых устройств с применением металлокомплексов требует детального знания электронной структуры данных соединений и развития технологии создания тонкопленочных структур. Одними из ключевых аспектов работоспособности

устройств с металлокомплексами в качестве активной среды являются стабильность данных соединений при физико-химических воздействиях и возможность реализации тонкопленочных технологий.

Данная работа посвящена исследованию электронной структуры иттербиевых комплексов тетрафенилпорфирина и его октабромпроизводного методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), изучению стабильности данных соединений при термическом воздействии и возможности создания тонких пленок методом термического напыления.

Экспериментальная часть

В работе использовали 1,2,4-трихлорбензол, 1,2-дихлорбензол (Acros Organics), диметилформамид, хлороформ, этанол, метанол (Химмед), силикагель 60 (0.040–0.063 мм) (Merck, Германия). Синтез ацетилацетоната иттербия ($Yb(acac)_3$), тетрафенилпорфирина (TPP), октабромтетрафенилпорфирина ($TPPBr_8$) и иттербиевых комплексов порфиринов ($Yb(acac)TPP$ и $Yb(acac)TPPBr_8$) проводили согласно методикам, описанным в работе [8]. ЭСП измеряли на спектрофотометре Helios Alpha Local Control System «TermoSpectronic» (США) в хлороформе. Масс-спектры получали на спектрометре Ultraflex TOF/TOF («Bruker Daltonics», Германия) с использованием 2,5-дигидробензойной кислоты в качестве матрицы.

Получение тонкопленочных покрытий

Для получения тонкопленочных покрытий на ос-

нове порфиринов и их металлокомплексов применяли термическое испарение и осаждение на подложку в высоком вакууме. Напыление порфиринов проводили на вакуумном универсальном poste ВУП-5, давление в камере $4\cdot 5\cdot 10^{-6}$ торр. Порфириновые комплексы распылялись из испарителя (кварцевый тигель) с резистивным нагревом. Расстояние от тигля до подложки 10 см. Скорость напыления контролировалась по показаниям кварцевого толщиномера. Нагрев проводили до достижения постоянной скорости распыления, а затем перемещали подложку в область напыления и производили напыление порфирина, по истечении времени экспозиции подложку перемещали из области напыления и выключали нагрев. Контроль температуры испарителя производился хромель-алюмелевой термопарой. Анализ состава пленок производился методом РФЭС.

Исследования электронной структуры комплексов порфиринов с иттербием проводили в Институте физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН) на фотоэлектронном спектрометре «KRATOS AXIS ULTRA DLD» со сферическим секторным анализатором, с возможностью нагрева образца и ионными пушками, ультрафиолетовыми и рентгеновскими источниками. Эксперименты проводили в сверхвысоком вакууме $5\cdot 10^{-10}$ – $3\cdot 10^{-9}$ торр, с использованием монохроматизированного излучения $Al K_{\alpha}$ 1486.6 эВ (моно) (энергетическое разрешение 0.48 эВ, энергии связи калибровались по линии $Ag 3d_{5/2}$).

Образцы для исследований электронной структуры приготавливали методом химического осаждения раствора металлокомплекса порфирина в хлорофор-

ме или четыреххлористом углероде на серебряную подложку, а также механического впрессовывания в индиевую подложку, что позволило минимизировать толщину нанесенного образца и, соответственно, процессы зарядки. Так как образцы приготавливались *ex situ*, то они могли содержать загрязнения из атмосферы (адсорбция), такие как пары воды, углекислый газ и другие газы, поэтому перед проведением исследований методом РФЭС поверхность образцов порфирина и металлопорфиринов могла дополнительно очищаться отжигом ($0.5\cdot 1$ ч) при $T=150^{\circ}C$ *in situ* в сверхвысоком вакууме (10^{-9} торр) электронного спектрометра.

Термогравиметрический анализ (ТГА) соединений проводили с помощью прибора Setaram Setsys EVO 16/18 производства Setaram (Франция). Прибор оснащен газовой системой с контроллерами расхода, позволяющей проводить исследования в атмосферах кислорода, воздуха, аргона, углекислого газа и в вакууме. Максимальная рабочая температура во время исследования составляла $450^{\circ}C$, погрешность прибора при диапазоне изменения массы ± 20 мг составляет 10 мкг.

Результаты и их обсуждение

Синтез комплексов порфиринов с иттербием

Целевые соединения получали в соответствии со схемами, представленными на рис. 1 и 2, кипячением 5-10-ти-кратного избытка ацетилацетоната иттербия, свободных оснований тетрафенилпорфирина или его октабромпроизводного в 1,2,4-трихлорбензоле в инертной атмосфере.

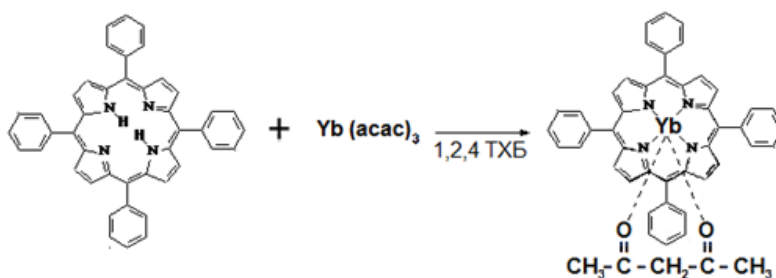


Рис. 1. Схема синтеза иттербиевого комплекса тетрафенилпорфирина $Yb(acac)TPP$.

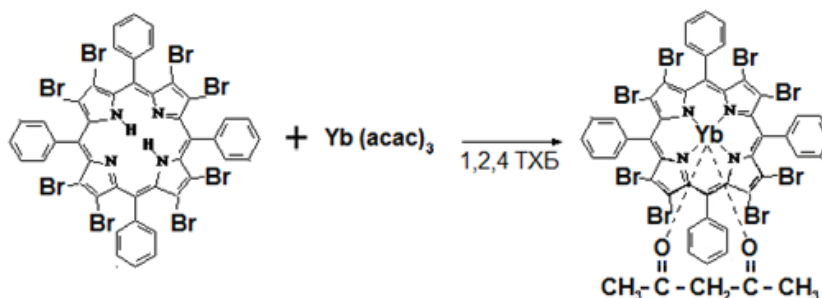


Рис. 2. Схема синтеза иттербиевого комплекса октабромтетрафенилпорфирина $Yb(acac)TPPB_8$.

Особенности электронной структуры комплексов порфиринов с иттербием

В РФЭС-спектрах исследованных соединений выделялись линии глубоких (остовных) уровней C1s, N1s, O1s, Yb4d, Br3d и Br3p. Присутствующие загрязнения на поверхности металлокомплексов после очистки (нагрев в вакууме до 100°C в течение 0.5-1.5 ч) незначительны, за исключением следов кремния (линия

Si2s при 150 эВ и Si2p при 100 эВ), которые, возможно, сохранились после синтеза. Относительные концентрации элементов, в первом приближении, соответствуют химическому составу соединений.

Особое внимание было уделено исследованию электронной структуры прекурсорных базовых соединений (TPP и TPPBr₈) (рис. 3, 4), на основе которых синтезировали иттербиевые комплексы порфиринов.

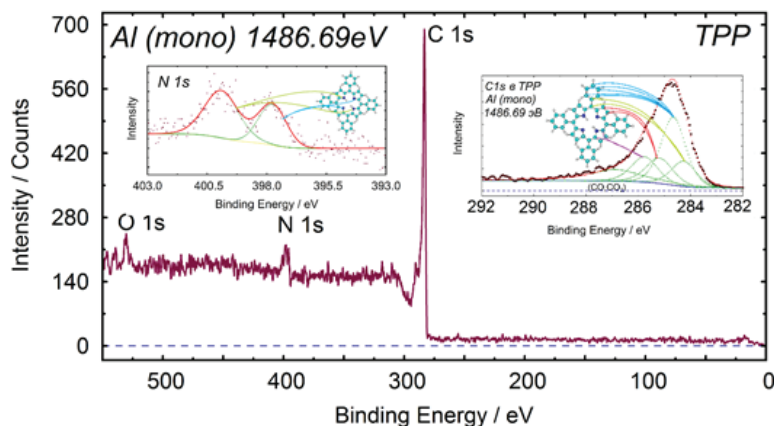


Рис. 3. Обзорный РФЭС-спектр тетрафенилпорфирина и разложение спектров областей N1s и C1s.

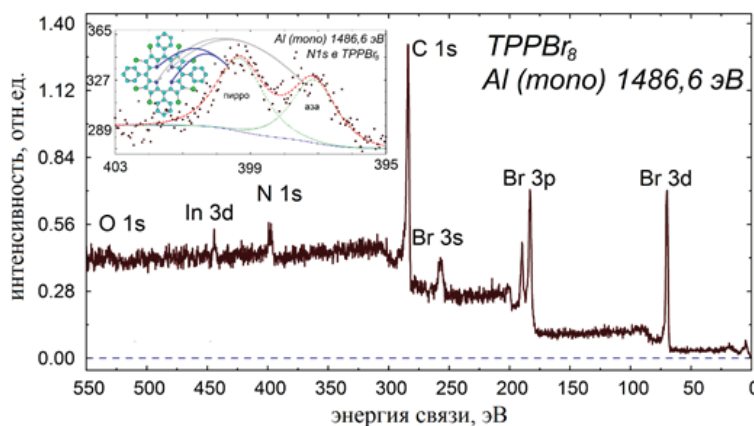


Рис. 4. Обзорный РФЭС-спектр октабромтетрафенилпорфирина и разложение спектра области N1s.

В РФЭС-спектрах остовных уровней N1s состояний тетрафенилпорфирина (рис. 3) и TPPBr₈ (рис. 4) отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура с энергиями связи 399.4 и 397.2 эВ для TPP, 399.3 и 397.1 эВ для TPPBr₈, отвечающая азоту в пиррольной группе (конфигурация связи sp³) и аза-группе (sp²) соответственно. Это хорошо согласуется с результатами для тиолпорфиринов [9] и родственных им фталоцианиновых соединений [10].

В РФЭС-спектрах основного C1s-уровня исследованных соединений наблюдается широкий пик, обусловленный фотоэмиссией различных состояний углерода, находящихся в неэквивалентных положениях в молекуле (ароматическое, пирро- и аза-;

анализ неэквивалентных положений углерода в макроцикле приведен на рис. 3). Аналогичные значения C1s-состояний для различных порфиринов были получены ранее методом РФЭС и для родственных пиридил-порфиринов [11]. Отношение количества атомов эквивалентных состояний углерода к общему количеству атомов углерода оказалось близким к значениям относительной площади смоделированных пиков.

На обзорных фотоэлектронных спектрах исследованных иттербиевых металлокомплексов присутствуют линии всех элементов (C, N, O, Yb, Br), входящих в состав соединений.

В РФЭС-спектрах исследованных металлопорфиринов (рис. 5) наблюдается один уширенный пик

N1s-состояний (на который накладывается линия Yb4p), демонстрирующий выравнивание электронной плотности между пирро- и аза-N, что находится в хорошем согласии с данными [9], полученными для металлопорфиринов ($M = Fe, Co, Mn, Ni$) и фталоцианинов Cu [12, 13]. Для учета вклада линии Yb4p_{1/2} в спектр уровня N1s было дополнительно разложено и учтено расщепление основного уровня Yb4p для оксида иттербия(III).

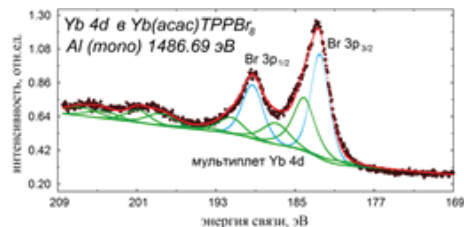
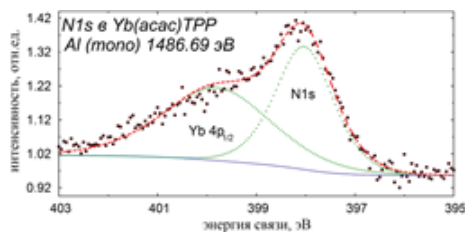


Рис. 5. Разложение спектральной линии N1s: слева – в Yb(acac)TPP, справа – в Yb(acac)TPPBr₈.

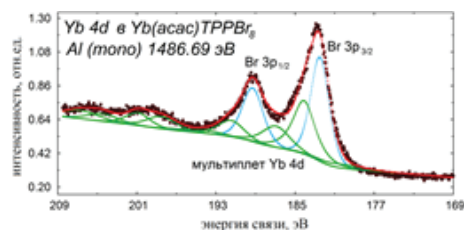
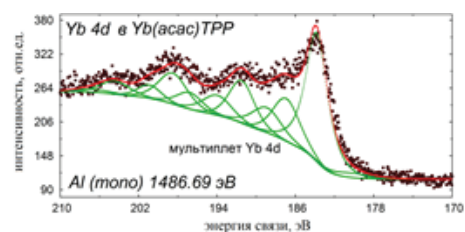


Рис. 6. Разложение спектральной линии Yb4d: слева – в Yb(acac)TPP, справа – в Yb(acac)TPPBr₈.

В спектре уровней Yb4d для Yb(acac)TPPBr₈ (рис. 6) наблюдалось наложение линий Yb4d и Br3p, для корректного разложения предварительно был снят спектр уровня Br3p в порфирине TPPBr₈, который представляет собой дублет с отношением площадей 1:2. Используя параметры разложения уровня Br3p в порфирине TPPBr₈, был корректно описан дублет Br3p в спектре уровня Yb4d для Yb(acac)TPPBr₈.

В РФЭС-спектре уровня Br3d в TPPBr₈ (рис. 7) отчетливо наблюдается дублет линий Br3d_{5/2} и Br3d_{3/2}, площади под компонентами которого соотносятся как 3:2, что указывает на единственное состояние брома в молекуле TPPBr₈.

В РФЭС-спектре основного уровня Br3d для Yb(acac)TPPBr₈ (рис. 7) наблюдается спектрально неразрешаемый широкий пик, который может быть представлен двумя дублетами линий Br3d_{5/2} и Br3d_{3/2} с соотношением площадей 3:2. Это свидетельствует о наличии двух состояний брома в соединении, что может говорить о наличии примесей, образующихся в ходе синтеза.

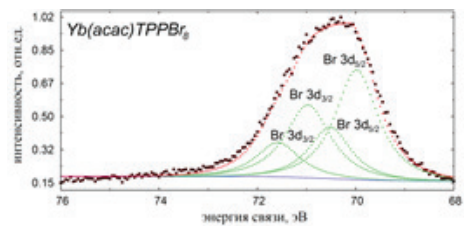
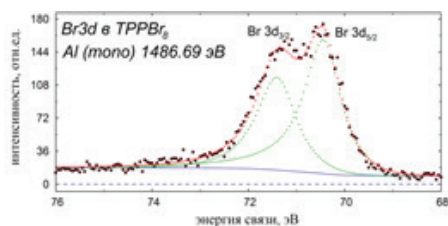


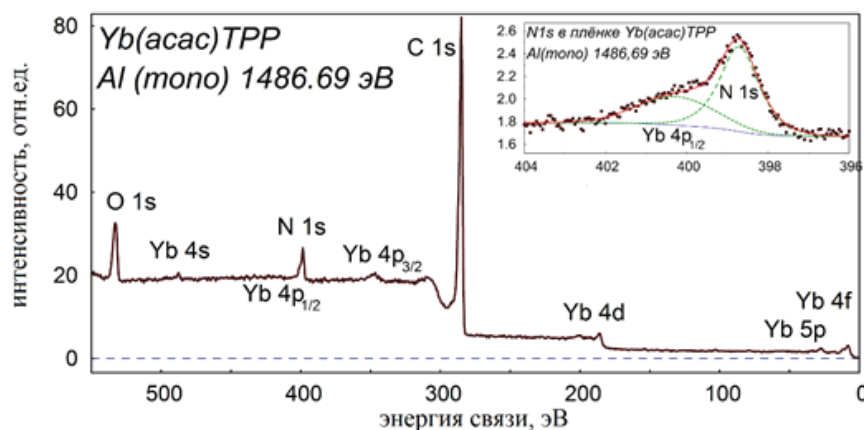
Рис. 7. Разложение спектральной линии Br3d: слева – в TPPBr₈, справа – в Yb(acac)TPPBr₈.

Используя параметры предварительного разложения основного уровня Yb4d оксида иттербия(III) и металлического иттербия (рис. 6), было проведено разложение спектра состояний Yb4d для Yb(acac)TPP и Yb(acac)TPPBr₈. В разложении спектров основного уровня Yb4d металлопорфиринов иттербия отчетливо наблюдается мультиплетное расщепление, что указывает на трехвалентное состояние иттербия в соединениях.

В спектрах соединений, в состав которых входит кислород, линия O1s отвечает кислороду в ацетилацетонатной группе, соединенной с макроциклом.

Стабильность порфириновых комплексов при термическом воздействии в вакууме

Анализ элементного состава нанесенных пленок методом фотоэлектронной спектроскопии продемонстрировал, что TPP и Yb(acac)TPP испаряются конгруэнтно. В РФЭС-спектре термически напыленной пленки Yb(acac)TPP присутствуют линии всех элементов, входящих в состав соединения, и наблюдаются особенности, связанные с тетрафенилпорфиринами иттербия, такие как одиноковая структура области N1s, широкий пик линии углерода, обусловленный несколькими неэквивалентными состояниями углерода в соединении, и мультиплетное расщепление линии Yb4d (рис. 8). В то время как для октабромпроизводного данный метод показал изменение элементного состава, что предполагает разложение или неконгруэнтное испарение данных соединений.

Рис. 8. РФЭС-спектр $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ после термического напыления.

Предварительные исследования показали, что при термическом воздействии на $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ происходит частичное разрушение соединения. РФЭС-спектры основного уровня $\text{Br}3d$ в $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, исследованные на Российско-германской фотоэлектронной линии в BESSY-II (энергия фотона 600 эВ) (рис. 9), демонстрируют изменение линии $\text{Br}3d$ при нагреве от комнатной температуры до 150°C. На полученных спектрах отчетливо наблюдается два состояния брома, первое состояние отвечает бром в соединении, а

второе, видимо, атомарному состоянию брома. Дальнейший нагрев образца (рис. 9) приводит к увеличению пика, отвечающего за свободное состояние, что говорит о термическом разрушении соединения [14].

Для анализа поведения металлопорфиринов и тетрафенилпорфиринов при нагреве были исследованы TPP и его комплексы, такие как TPPBr_8 , $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ методом термогравиметрии (рис. 10). В процессе измерения образцы нагревались от 20-25 до 450°C, после чего охлаждались до 50°C с контролируемой скоростью.

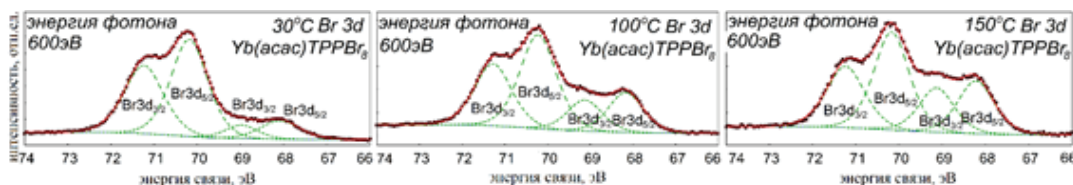
Рис. 9. РФЭС-спектр области $\text{Br}3d$ соединения $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ при 30, 100 и 150°C *in situ*.

Рис. 10. Зависимости относительной скорости испарения (изменения массы образца) от температуры для TPP (верхняя кривая), TPPBr_8 (нижняя кривая) (слева) и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ (верхняя кривая), $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ (нижняя кривая) (справа).

Поскольку по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии из всех исследованных образцов только TPP и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ испаряются в вакууме конгруэнтно, а остальные комплексы нет, можно предположить, что при нагреве происходит разрушение бромированных соединений TPPBr_8 и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$.

Отметим, что для октабромпроизводных TPPBr_8 и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ при температуре выше 300°C наблюдается резкий скачок относительной скорости испарения и дальнейшее ее уменьшение, что, возможно, связано с

разрушением соединения. Принимая во внимания тот факт, что кривая для TPPBr_8 при температурах выше 350°C отличается от кривой для TPP, можно предположить, что имело место разрушение макроцикла, а не частичное или полное отщепление атомов брома.

К сожалению, анализ графика термогравиметрии для $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ не позволяет сделать аналогичные выводы, с этой целью был исследован методом РФЭС остаток соединения (из тигля) после нагрева до 450°C и последующего охлаждения (рис. 11).

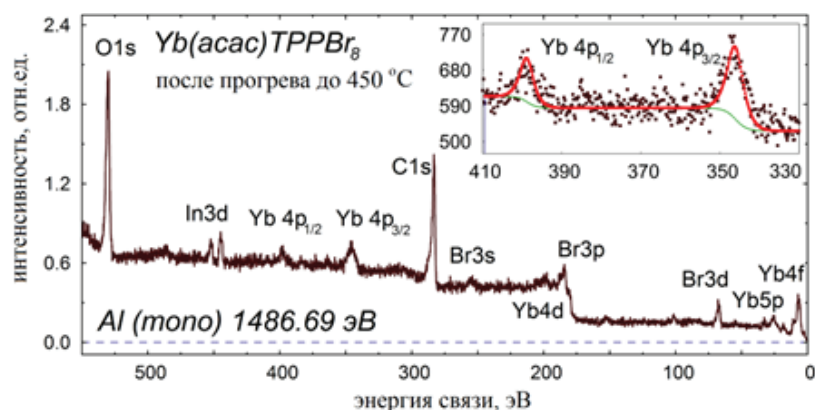


Рис. 11. РФЭС-спектр соединения Yb(asac)TPPBr_8 после термогравиметрии (прогрев до 450°C).

Из анализа РФЭС-спектра соединения Yb(asac)TPPBr_8 после термогравиметрии (рис. 11) можно сделать вывод о разрушении молекулы на компоненты. На это указывает слабый сигнал азота, линия которого не превышает 5% от пика при энергии в диапазоне 390–400 эВ, в то время как нормальный вклад составляет 55–60%. Поскольку центральная «азотная полость» является характерной чертой порфириновых соединений, через которую ацетилацетонат иттербия соединен с макроциклом, можно предположить разрушение металлокомплекса.

Заключение

Синтезированы ацетилацетонат иттербия, свободные основания тетрафенилпорфирина и его октабромпроизводного и иттербиевые комплексы на их основе.

В фотоэлектронных спектрах основного уровня N1s-состояния исходного TPP и TPPBr_8 отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp^3) и аза-группе (sp^2). Наличие центрального атома иттербия в металлопорфирине приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между азотными группами. В РФЭС-спектрах исследованных

металлопорфиринов иттербия наблюдается один уширенный пик N1s-состояний, отражающий малую разность энергии связи пиррольного и аза-азота.

В спектрах состояний Yb4d металлопорфирина наблюдается электронная структура с мультиплетным расщеплением и близкими энергиями связи с оксидом иттербия(III), что указывает на схожие состояния иона иттербия, подтверждая трехвалентное состояние металла (Yb^{3+}) в соединениях Yb(asac)TPP и Yb(asac) .

Исследования термической устойчивости TPP, TPPBr_8 , Yb(asac)TPP и Yb(asac)TPPBr_8 методом РФЭС и термогравиметрии в интервале температур 30– 450°C при нагреве в сверхвысоком вакууме продемонстрировали разрушение соединений TPPBr_8 и Yb(asac)TPPBr_8 после прогрева выше 150°C и стабильность базовых тетрафенилпорфиринов.

Благодарности

Данная работа была выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 4.128.2014/К. Выражаем глубокую благодарность за помощь в проведении экспериментов сотрудникам Берлинского центра синхротронных исследований и «Российско-германской лаборатории на BESSY» за техническую помощь.

Список литературы:

1. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Zimin M., Rodgers M.A.J., Matsumoto S., Ono N., Chimica D., Sauro V.N. // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 19. P. 6609–6622.
2. Ray P.C., Leszczynski J. // *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 419. № 4. P. 578–583.
3. Balzani V., Credi A., Venturi M. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 1. P. 26–39.
4. Li C., Ly J., Lei B., Fan W., Zhang D., Han J., Meyyappan M., Thompson M., Zhou C. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 28. P. 9646–9649.
5. Lovett J.E., Hoffmann M., Cnossen A., Shutter A.T.J., Hogben H.J., Warren J.E., Pascu S.I., Kay C.W.M., Timmel C.R., Anderson H.L. // *J. Am. Chem.*

References:

1. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Zimin M., Rodgers M.A.J., Matsumoto S., Ono N., Chimica D., Sauro V.N. *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. № 19. P. 6609–6622.
2. Ray P.C., Leszczynski J. *Chem. Phys. Lett.* 2006. V. 419. № 4. P. 578–583.
3. Balzani V., Credi A., Venturi M. *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. № 1. P. 26–39.
4. Li C., Ly J., Lei B., Fan W., Zhang D., Han J., Meyyappan M., Thompson M., Zhou C. *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. № 28. P. 9646–9649.
5. Lovett J.E., Hoffmann M., Cnossen A., Shutter A.T.J., Hogben H.J., Warren J.E., Pascu S.I., Kay C.W.M., Timmel C.R., Anderson H.L. *J. Am. Chem.*

Soc. 2009. V. 131. № 38. P. 13852–13859.

6. Sedghi G., Sawada K., Esdaile L.J., Hoffmann M., Anderson H.L., Bethell D., Haiss W., Higgins S.J., Nichols R.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 13. № 27. P. 8582–8583.

7. Ениколопан Н.С. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.

8. Gorshkova A.S., Gorbachev S.V., Kopylova E.V., Rumyantseva V.D., Mozhchil R.N., Ionov A.M. / In: *Chemical and Biochemical Technology: Materials, Processing and Reliability*, Ch. 10 (Varfolomeev S.D., Ed.). Toronto; New Jersey: Apple Academic Press, 2014. P. 129–152.

9. Nishimura N., Ooi M., Shimazu K., Fujii H., Uosaki K. // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 473 P. 75–84.

10. Ghosh A., Moulder J., Bröring M., Vogel E. // *Angew Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 2. P. 431–434.

11. Можчиль Р.Н., Менушенков А.П., Ионов А.М., Миронов А.Ф., Румянцева В.Д. // *Macroheterocycles*. 2015. V. 8(3). P. 252–258. DOI: 10.6060/mhc141244m

12. Peisert H., Knupfer M., Fink J. // *Surface Sci.* 2002. V. 515. P. 491–498.

13. Kenneth T.P., Miller A., Klier K., Opila R. L., Rowe J. E. // *Surface Sci.* 2003. V. 529. P. L285–L292.

14. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P. Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D. Electronic structure of rare-earth metalloporphyrins by electron spectroscopy // *X Int. Conf. "Spectroscopy of coordination compounds": The book of abstracts*. September 2013. Tuapse, Russia. P. 63–64.

Soc. 2009. V. 131. № 38. P. 13852–13859.

6. Sedghi G., Sawada K., Esdaile L.J., Hoffmann M., Anderson H.L., Bethell D., Haiss W., Higgins S.J., Nichols R.J. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 13. № 27. P. 8582–8583.

7. Enikolopyan N.S. *Porphyrins: Structure, properties and synthesis*. M.: Nauka, 1985. 333 p. (in Russ.).

8. Gorshkova A.S., Gorbachev S.V., Kopylova E.V., Rumyantseva V.D., Mozhchil R.N., Ionov A.M. / In: *Chemical and Biochemical Technology: Materials, Processing and Reliability*, Ch. 10 (Varfolomeev S.D., Ed.). Toronto; New Jersey: Apple Academic Press, 2014. P. 129–152.

9. Nishimura N., Ooi M., Shimazu K., Fujii H., Uosaki K. *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 473 P. 75–84.

10. Ghosh A., Moulder J., Bröring M., Vogel E. *Angew Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 2. P. 431–434.

11. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P., Ionov A.M., Mironov A.F., Rumyantseva V.D. *Macroheterocycles*. 2015. V. 8 (3). P. 252–258. (in Russ.). DOI: 10.6060/mhc141244m

12. Peisert H., Knupfer M., Fink J. *Surface Sci.* 2002. V. 515. P. 491–498.

13. Kenneth T.P., Miller A., Klier K., Opila R. L., Rowe J. E. *Surface Sci.* 2003. V. 529. P. L285–L292.

14. Mozhchil R.N., Menushenkov A.P. Ionov A.M., Bozhko S.I., Rumyantseva V.D. Electronic structure of rare-earth metalloporphyrins by electron spectroscopy / *X Int. Conf. "Spectroscopy of coordination compounds": The book of abstracts*. September 2013. Tuapse, Russia. P. 63–64.