

УДК 547.979.73

Н. В. Усольцева¹, А. И. Смирнова¹, А. В. Казак¹, М. И. Ковалева¹,
Н. Е. Галанин², Г. П. Шапошников², В. В. Боднарчук³, С. В. Яблонский³

ОПТИЧЕСКИЕ, МЕЗОМОРФНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГАНДОВ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ТИПА АЗВ

¹ НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

² НИИ Макрогетероциклических соединений,
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Ленинский пр-т, 59, 119333 Москва, Россия

Смешанной конденсацией 3,6-дигексадецилоксифталонитрила (компонент А) с 4,5-дихлор- или 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрилом (компонент В) синтезированы фталоцианины, содержащие различное количество и соотношение донорных и акцепторных заместителей в одной молекуле типа АЗВ. На основе синтезированных лигандов получены соответствующие комплексы с медью, цинком и индием. Исследованы спектральные свойства полученных лигандов и их металлокомплексов в растворе хлороформа. Показано, что положение полос поглощения и их интенсивность зависят от металла-комплексобразователя. Лиганд и цинковый комплекс фталоцианина с дихлорнитрильным фрагментом проявили флуоресцентные свойства, в то время как у аналогов с тетрахлорнитрильным фрагментом флуоресцирует только цинковый комплекс. Мезоморфные свойства синтезированных фталоцианинов изучены методами оптической поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Все исследуемые соединения, за исключением индиевого комплекса проявляют термотропную мезофазу, тип которой зависит от числа атомов хлора, введенных в молекулу фталоцианина. Исследованы фотоэлектрические свойства индивидуального лиганда с дихлорфталонитрильным фрагментом, а также его смеси с фуллереном (C₆₀).

Ключевые слова: смешанно-замещенные фталоцианины, металлокомплексы, синтез, мезоморфизм, спектры поглощения, флуоресценция, фотоэлектрические свойства.

DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.56

N. V. Usol'tseva¹, A. I. Smirnova¹, A. V. Kazak¹, M. I. Kovaleva¹,
N. E. Galanin², G. P. Shaposhnikov², V. V. Bodnarchuk³, S. V. Yablonskii³

**OPTICAL, MESOMORPHIC AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES
OF THE MIX-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE LIGANDS
AND THEIR METAL COMPLEXES OF THE A₃B TYPE**

¹ Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,

39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

² Research Institute of Macrocyclic compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
7 Sheremetievsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia. E-mail: nik-galanin@yandex.ru

³ Shubnikov Institute of Crystallography of the Russian Academy of Sciences,
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia

Phthalocyanines with different quantity and ratio of donor and acceptor substituents in one molecule of the A₃B type were synthesized by means of the mixed condensation of 3,6-dihexadecyloxyphthalonitrile (component A) with 4,5-dichloro- or 3,4,5,6-tetrachlorophthalonitrile (component B). On the basis of the synthesized ligands the corresponding complexes with copper, zinc and indium were obtained. The spectral properties of the ligands and their metal complexes in chloroform solution were studied. It is shown that the position and intensity of the absorption bands depends on the metal complexing agent. The ligand and zinc complex of phthalocyanine with dichloronitrile fragment showed fluorescence properties, while among the analogues with tetrachloronitrile fragment only zinc complex fluoresces. Mesomorphic properties of the synthesized phthalocyanines were studied by optical polarization microscopy and differential scanning calorimetry. All the studied compounds, except indium complex, exhibit thermotropic mesophase, the type of which depends on the number of chlorine atoms introduced into the phthalocyanine molecule. Photoelectric properties of the individual ligand having dichlorophthalonitrile fragment and mixture of this ligand with fullerene (C₆₀) were investigated.

Key words: mix-substituted phthalocyanines, metal complexes, synthesis, mesomorphism, absorption spectra, fluorescence, photoelectric properties.

Введение

В последнее время активно ведется исследование и разработка принципиально новых фотоанизотропных материалов на основе дискотических жидких кристаллов [1–3], перспективных для развития новых фототехнологий на их основе с высоким разрешением и оптически контролируемой анизотропией (в нано-, микро- и макро-масштабе). Также возрос интерес к применению красителей (как мезогенных, так и немезогенных) в фотовольтаических устройствах [4–6].

Известно, что фотовольтаическое преобразование солнечной энергии, наряду с преобразованием энергии ветра и потенциальной энергии воды также имеющих свое происхождение от термоядерных процессов внутри солнца (так называемых возобновляемых источников энергии) в настоящее время является одним из успешно внедряемых в практику способов генерации электрической энергии [4].

Развиваются новые подходы к решению старой, но от этого не менее актуальной проблемы фотосинтеза в рамках нового направления, так называемой нанофотоники – науки, связанной с разработкой архитектур и технологий производства наноструктурированных устройств. Особое место в развитии нанофотоники занимают производные порфина. И это не случайно. Хлорофилл, отобранный природой краситель для наиболее эффективного преобразования солнечной энергии, принимает участие во всех основных процессах, смоделированных в фотовольтаических ячейках: поглощение света, перенос энергии и перенос электронов [7]. За счет фотосинтеза создается даже в 2 раза больше энергии, чем используется на Земле человечеством [8].

Химики, создавая «искусственный фотосинтез», должны учиться брать определенные моменты из «натурального» фотосинтеза: как строение молекул, так и стратегические вопросы поглощения света при делокализации экситонов,

транспорт электронов за счет доноров и акцепторов с определенными уровнями энергии [9]. Поэтому не случайно, что многие исследователи при разработке красителей как сенсбилизаторов для ячеек солнечных батарей обращаются в своих исследованиях к порфиринам, фталоцианинам и другим родственным материалам.

При изучении нами ранее свойств смешанно-замещенных производных фталоцианина и их металлокомплексов с относительно короткими углеводородными фрагментами в латеральных заместителях (C_8), была установлена их низкая растворимость в органических растворителях [10]. Этот факт значительно усложнил как изучение, так и практическое применение таких соединений.

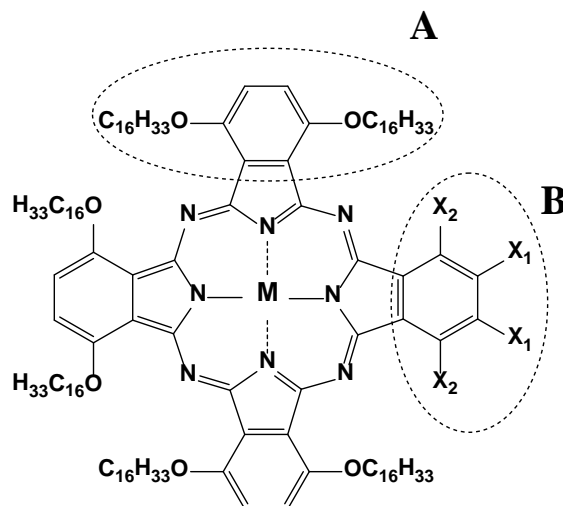
Целью настоящей работы является исследование оптических, мезоморфных и фотоэлектрических свойств новых оригинальных смешанно-замещенных производных фталоцианина типа A_3B и их металлокомплексов с более протяженными, по сравнению с ранее изученными [10], латеральными заместителями. Показано, что увеличение протяженности латеральных заместителей до C_{16} позволяет существенно улучшить растворимость данных соединений и повлиять на их мезоморфные и другие важные для практических применений свойства.

Материалы и методы

Для синтеза производных фталоцианина несимметричного строения наиболее часто используется метод смешанной конденсации двух различных замещенных фталонитрилов (компоненты **A** и **B**) [11, 12]. В качестве компонента **A** был выбран 3,6-дигексадецилоксифталодинитрил (**1**), а в качестве компонента **B** – соответственно 4,5-дихлор- или 3,4,5,6-тетрахлорфталодинитрилы (**2**). Соединения **2a** и **2b** (концентрация 98 %), а также 2,3-дицианогидрохинон (концентрация 98 %) были получены от фирмы *Sigma-Aldrich* и использовались без дополнительной очистки. Нитрил **1** синтезирован по известной методике [13].

Для подтверждения чистоты и структуры полученных продуктов были проведены спектральные исследования. Электронные спектры поглощения растворов полученных соединений измерены на спектрофотометре *Helios-Zeta*, ИК-спектры – на спектрофотометре *Avatar 360 FT-IR* в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в тонких пленках на стекле из ТП, спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 – на приборе *Bruker Avance-500*. Элементный анализ выполнен на приборе *FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer*.

В работе изучались лиганды смешанно-замещенных производных фталоцианина типа A_3B и их металлокомплексы (рис. 1).



Ia: $M = 2\text{H}^+$, $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{H}$
Ib: $M = \text{Cu}^{2+}$, $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{H}$
Ic: $M = \text{Zn}^{2+}$, $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{H}$
Id: $M = \text{InCl}$, $X_1 = \text{Cl}$, $X_2 = \text{H}$

IIa: $M = 2\text{H}^+$, $X_1 = X_2 = \text{Cl}$
IIb: $M = \text{Cu}^{2+}$, $X_1 = X_2 = \text{Cl}$
IIc: $M = \text{Zn}^{2+}$, $X_1 = X_2 = \text{Cl}$

Рис. 1. Структурная формула исследуемых смешанно-замещенных фталоцианинов типа A_3B

Мезоморфные свойства синтезированных фталоцианинов изучены методами оптической поляризационной микроскопии (микроскоп «Leitz LaborLux 12 Pol», оснащенный термосистемой фирмы «Mettler FP-82», предельная температура нагревания 300 °С; микрофотографии текстур были получены с помощью автоматической микрофотокамеры *Digital Camera for Microscope*), и дифференциальной сканирующей калориметрии (*DSC 200 PC/1/M/H Phox* фирмы *Netzsch*).

Спектры флуоресценции объемных образцов и пленок регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре *SOLAR CM 2203* (производства Беларусь) в Институте химии растворов РАН (Иваново).

Пленки получали методами Ленгмюра – Шеффера (ЛШ) и вакуумного напыления. Ленгмюровские слои формировали из растворов соединений **Ia** ($C = 0,014$ мас. %) и **IIa** ($C = 0,0113$ мас. %) в хлороформе, где C – массовая доля растворенного вещества. Скорость сжатия слоя составляла 55 см²/мин. Пленки Ленгмюра – Шеффера получали переносом слоев с поверхности воды на ориентированные стеклянные подложки с ИТО-электродами и на чистые стеклянные подложки при комнатной температуре (293–295 К) и поверхностном давлении $\pi = 0,15$ – $0,6$ мН/м. Перенос слоев с поверхности воды осуществлялся методом Ленгмюра – Шеффера (горизонтальный лифт), $n = 2$ – 50 слоев, где n – число переносов. Ориентацию стеклянных подложек проводили натиранием абразивным материалом (крокусом).

Полупроводниковые структуры получали методом вакуумного осаждения из кварцевой кюветы на стеклянные подложки с ИТО-электродами при комнатной температуре и уровне вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Распыляемые образцы фталоцианина или фуллерена находились на расстоянии 20 см от подложек. Далее через маску на полупроводниковую плёнку напыляли систему алюминиевых контактов ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) также при комнатной температуре. Отсутствие влияния Al на деградацию тонких пленок исследовалось в работе [14]. Геометрия электродов позволяла определять как оптические, так и фотоэлектрические свойства пленок.

Для изучения фототока органических структур использовались источники света на основе полупроводниковых светодиодов. Использовались Ga–Ag светодиоды с двумя фиксирован-

ными длинами волн, $\lambda_1 = 660$ нм и $\lambda_2 = 940$ нм. Пленочные образцы освещались прямоугольными импульсами света различной длительности. Фотоэлектрический сигнал регистрировали с помощью широкополосного запоминающего осциллографа. В эксперименте измерялся импульс тока через калиброванное сопротивление $R = 91$ кΩ, последовательно соединенное с фотоэлектрической ячейкой.

Синтез

В качестве объектов исследования были избраны фталоцианины, содержащие фрагменты 3,6-ди(гексадецилокси)фталонитрила (**1**, компонент **A**) и 4,5-дихлорфталонитрила (**2a**) или 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрила (**2b**) (компоненты **B**) и их комплексы с медью (II), цинком (II) и индием (III).

3,6-Ди(гексадецилокси)фталонитрил (**1**) был получен алкилированием 2,3-дицианогидрохинона 1-гексадецилбромидом в присутствии K₂CO₃ в среде ДМФА (схема 1).

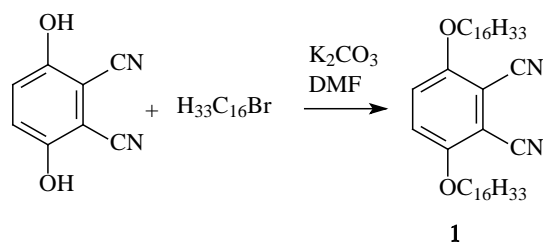


Схема 1

Соединение (**1**) представляет собой светло-желтый порошок, хорошо растворимый в бензоле и хлороформе, малорастворимый в ДМФА и ацетоне. Его состав и строение подтверждали элементным анализом, данными колебательной и ЯМР ¹H спектроскопии.

В ИК-спектре соединения (**1**) присутствуют полосы при 3085 и 2921 см⁻¹, характеризующие колебания связей C–H соответственно в арильных фрагментах и алкильных заместителях, полоса при 2223 см⁻¹ характеризует колебания цианогрупп, полосы при 1192 и 1071 см⁻¹ свидетельствуют о наличии связей C–O–C. В спектре ЯМР ¹H нитрила (**1**) (рис. 2) в наиболее сильном поле находится синглет при 7,15 м.д., соответствующий резонансу двух протонов бензольного кольца, триплет в области 4,07–4,05 м.д. характеризует резонанс четырех протонов в α-положениях алкильных

групп, триплет при 1,86–1,83 м.д. соответствует резонансу четырех протонов в β -положениях, триплет при 1,49–1,45 м.д. – четырех протонов в γ -положениях, мультиплет при 1,33–1,28 м.д. –

резонансу 48 протонов концевых метиленовых групп, а триплет при 0,91–0,89 м.д. характеризует резонанс шести протонов двух метильных групп.

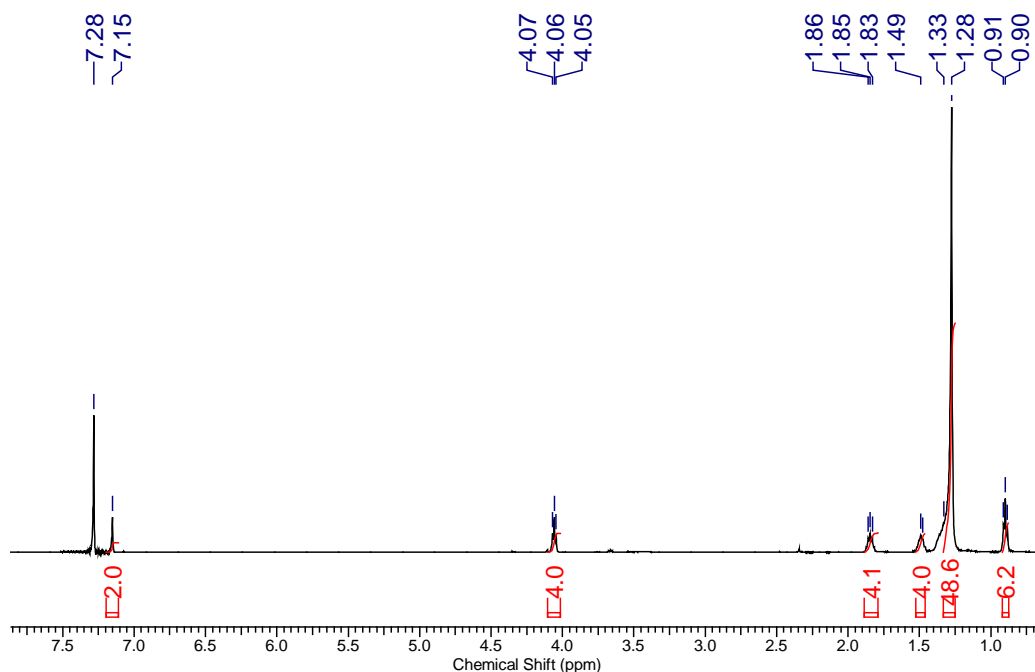
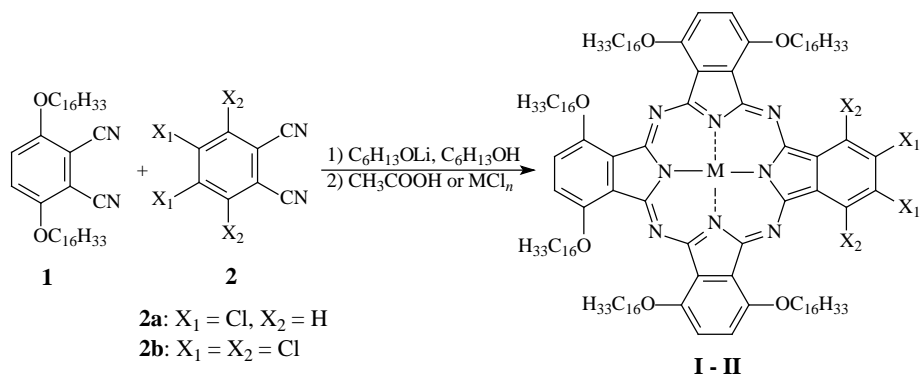


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H соединения (**1**) в CDCl_3

Хлорзамещенные фталонитрилы (**2a**, **2b**) являются коммерчески доступными соединениями и использовались без предварительной очистки.

Нагревание смеси нитрилов (**1**) и (**2a**) или (**2b**) в мольном соотношении 4:1 в кипящем 1-гексаноле в присутствии 1-гексанолата лития с

последующими обработкой уксусной кислотой или внесением солей металлов приводит к образованию смесей фталоцианинов (A_3B , ABAB , AABV , AB_3), из которых соединения типов A_3B были выделены методом колоночной хроматографии (схема 2).



2a: $\text{X}_1 = \text{Cl}, \text{X}_2 = \text{H}$
2b: $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{Cl}$

$\text{X}_1 = \text{Cl}, \text{X}_2 = \text{H}$ (**Ia-d**)
 $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{Cl}$ (**IIa-c**)
 $\text{M} = 2\text{H}$ (**Ia, IIa**),
 $\text{M} = \text{Cu}$ (**Ib, IIb**), $\text{M} = \text{Zn}$ (**Ic, IIc**), $n = 2$
 $\text{M} = \text{InCl}$ (**Id**), $n = 3$

Схема 2

Состав и строение полученных лигандов (**Ia**, **IIa**) и металлокомплексов (**Ib-d** и **IIb-c**) подтверждены данными элементного анализа, колебательной, ЯМР ^1H и электронной спектроскопии, а также масс-спектрометрии *MALDI-TOF*.

В ИК-спектрах фталоцианинов (**Ia**, **IIa**) присутствуют полосы в области $3285\text{--}3265\text{ см}^{-1}$, характеризующие колебания связей N–H внутрициклических иминогрупп, интенсивные полосы при $2958\text{--}2852\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей C–H алкильных остатков. Полосы в области $1140\text{--}1125\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей $\text{C}_{\text{Ar}}\text{--O}$, а в области $1061\text{--}1052\text{ см}^{-1}$ – колебаниям связей $\text{C}_{\text{Alk}}\text{--O}$. Колебания связей C–Cl проявляются в области $758\text{--}754\text{ см}^{-1}$.

Спектры ЯМР ^1H фталоцианинов (**Ia**, **IIa**) содержат сигналы протонов бензольных колец, алкоксильных заместителей и протонов внутрициклических групп N–H, причем эти сигналы уширены и плохо разрешены. Это может

свидетельствовать о процессах ассоциации фталоцианинов в растворах, что подтверждается лучшим разрешением сигналов при их разбавлении. В случае фталоцианина (**Ia**) мультиплет при 7,20–7,12 м.д. характеризует резонанс шести протонов бензольных колец изоиндольных фрагментов, мультиплет при 4,22–4,10 м.д. соответствует резонансу 12 протонов метиленовых групп в α -положениях шести алкоксильных заместителей, мультиплет при 1,89–1,82 м.д. соответствует резонансу 12 протонов в β -положениях, мультиплет при 1,32–1,22 м.д. – резонансу протонов остальных метиленовых групп, триплет при 0,89–0,87 м.д. характеризует резонанс 18 протонов метильных групп. Резонанс двух протонов внутрициклических иминогрупп зарегистрирован в виде уширенного синглета при 1,12 м.д.

Спектр ЯМР ^1H комплекса цинка (**Ic**) представлен на рис. 3.

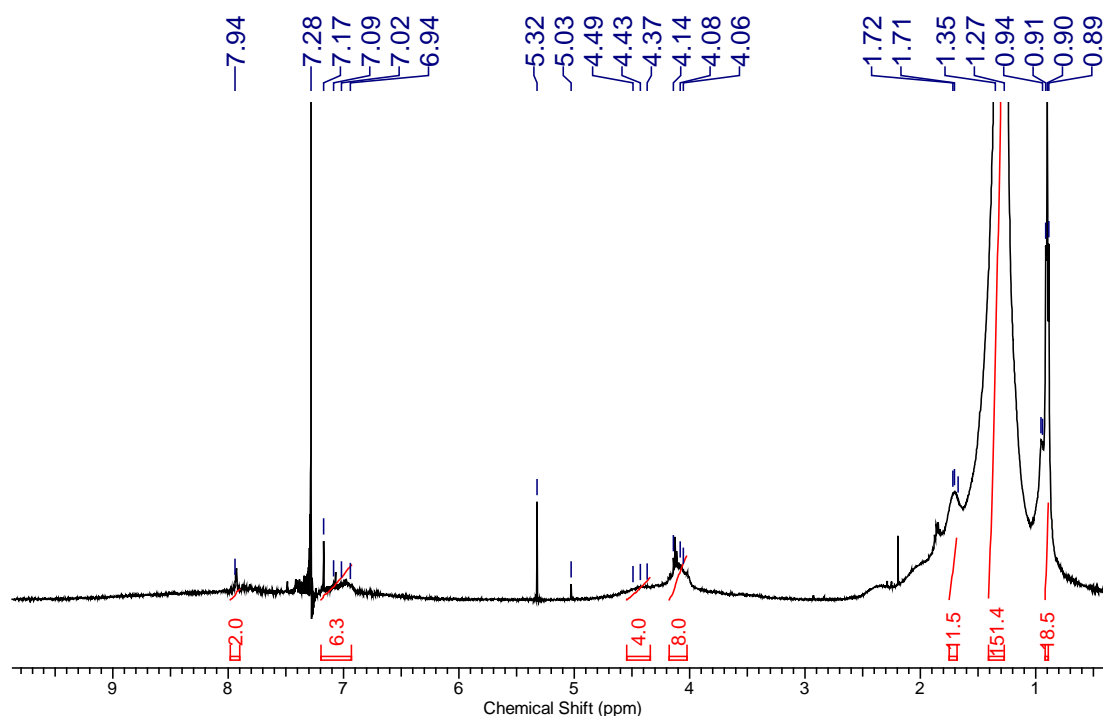


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H соединения (**Ic**) в CDCl_3

В спектре присутствует синглет при 7,94 м.д., соответствующий резонансу двух протонов хлорзамещенного бензольного кольца, мультиплет в области 7,17–6,94 м.д. характеризует резонанс шести протонов трех алкоксизамещенных бензольных колец. В области 4,49–

4,06 м.д. присутствуют два мультиплета, соответствующих резонансу протонов в α -положениях метиленовых групп, а в области слабого поля присутствуют сигналы, характеризующие резонанс протонов остальных метиленовых и метильных групп.

Следует отметить также присутствие двух сигналов при 5,32 и 5,03 м.д. Вероятно, их следует отнести к резонансу протонов молекул воды, присут-

ствующих в комплексе в качестве экстралигандов при атоме цинка. Несколько более разрешенным является спектр ЯМР ^1H комплекса с индием (**Id**) (рис. 4).

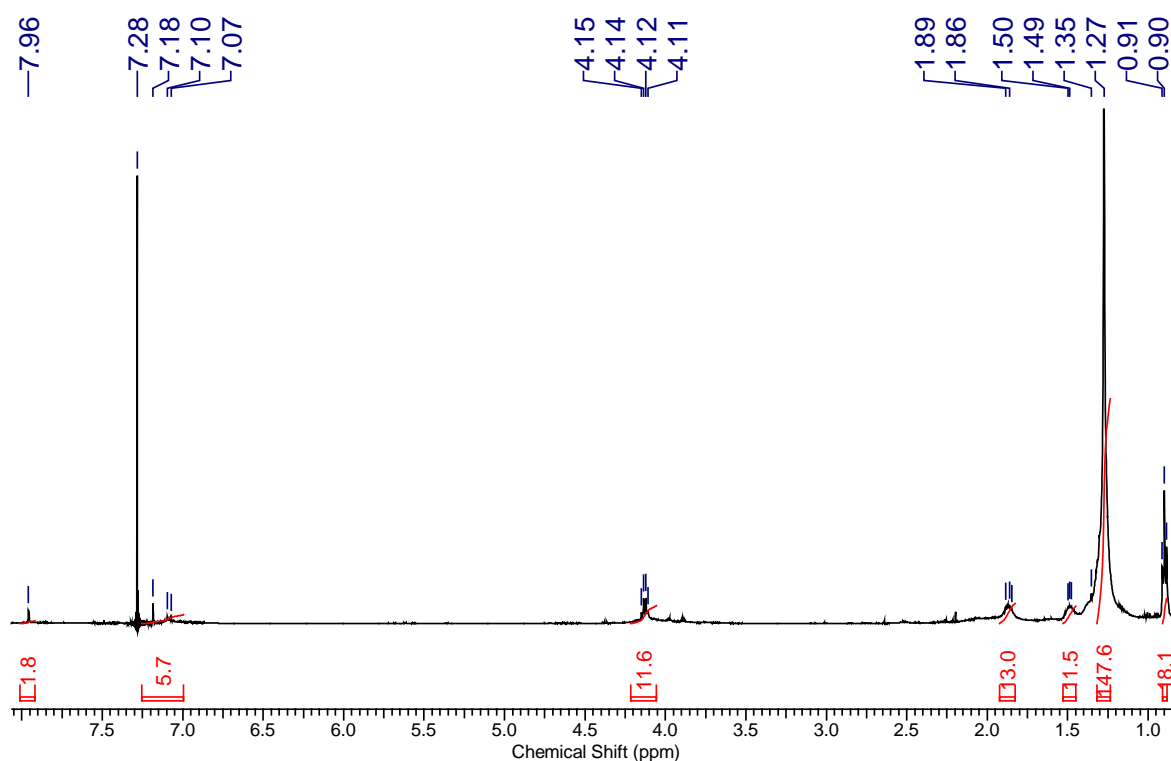


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H соединения (**Id**) в CDCl_3

Сигналы протонов в нем находятся в тех же областях, что и в спектре комплекса цинка (**IIc**), однако наличие хлоридного экстралиганда у атома индия препятствует ассоциации комплекса в растворе, что и определяет более высокое разрешение спектра.

Спектры ЯМР ^1H металлокомплексов на основе тетрахлорфталонитрила по характеру схожи со спектрами дихлорзамещенных фталоцианинов и отличаются только отсутствием резонанса в слабом поле в области 8 м.д.

Экспериментальная часть

3,6-Ди(гексадецилокси)фталонитрил (**1**).

Смесь 2,0 г (12,5 ммоль) 3,6-дигидрокси-фталонитрила, 8,4 г (27,5 ммоль) 1-бром-гексадекана, 6,9 г (50 ммоль) K_2CO_3 и 30 мл ДМФА перемешивали при 150 °С в течение 5 ч, после чего охлаждали, разбавляли 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали

20 мл 10 %-ного раствора HCl , 50 мл воды, 20 мл ацетона и высушивали. Выход 7,5 г (98 %), светло-желтый порошок, хорошо растворим в бензоле, хлороформе, плохо растворим в ацетоне. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3085, 2921, 2223, 1498, 1461, 1281, 1192, 1071, 836, 477. Найдено, %: С 79,91; Н 11,32; N 4,47. $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78,89; Н 11,25; N 4,60.

Конденсация 3,6-ди(гексадецилокси)фталонитрила (**1**) с 4,5-дихлорфталонитрилом (**2a**) или 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрилом (**2b**).

Общая методика. В кипящий раствор 1-гексаноля лития в 1-гексанол, приготовленный растворением 0,1 г лития в 20 мл безводного 1-гексаноля, вносили 1,0 г (1,6 ммоль) соединения (**1**), 0,08 г (0,4 ммоль) соединения (**2a**) или 0,10 г (0,4 ммоль) соединения (**2b**) и выдерживали 4 ч. Реакционную массу охлаждали, добавляли 50 мл ацетона и 5 мл уксусной кислоты, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 50 мл ацетона и высушивали. Остаток растворяли

в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 *Merck* (элюент – хлороформ), собирая первую зону. После удаления растворителя получили:

1,4,8,11,15,18-Гексакис(гексадецилокси)-23, 24-дихлорфталоцианин (Ia), выход 0,07 г (9 %), зеленое воскообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 744_{пл.}, 713 (0,55), 645 (0,70), 332 (1,00). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3285, 2953, 2922, 2852, 1471, 1275, 1138, 1059, 795, 758. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,92 с (2H), 7,22–7,13 м (6H); 4,25–4,10 м (12H); 1,85–1,81 м (12H); 1,33–1,21 м (156H); 1,00 с (2H); 0,89–0,86 т (18H). Найдено, %: С 75,96; Н 10,51; N 5,21. $\text{C}_{128}\text{H}_{208}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 75,88; Н 10,35; N 5,53.

1,4,8,11,15,18-Гексакис(гексадецилокси)-22, 23,24,25-тетрахлорфталоцианин (IIa), выход 0,08 г (10 %), зеленое воскообразное вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 725_{пл.}, 655 (1,00), 322 (1,00). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3285, 2953, 2922, 2852, 1471, 1275, 1138, 1059, 795, 758. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,20–7,12 м (6H); 4,22–4,10 м (12H); 1,89–1,82 м (12H); 1,32–1,22 м (156H); 1,12 с (2H); 0,89–0,87 т (18H). Найдено, %: С 74,13; Н 10,01; N 5,01. $\text{C}_{128}\text{H}_{206}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 73,39; Н 9,91; N 5,35.

Синтез металлокомплексов (Ib-d – IIb-c).

Общая методика. В кипящий раствор 1-гексаноля лития в 1-гексанол, приготовленный растворением 0,1 г лития в 20 мл безводного 1-гексанола, вносили 1,0 г (1,6 ммоль) соединения (1), 0,08 г (0,4 ммоль) соединения (2a) или 0,10 г (0,4 ммоль) соединения (2b), выдерживали 3 ч, затем добавляли 3 ммоль хлорида меди, цинка или индия и выдерживали еще 2 ч. Реакционную массу охлаждали, добавляли 50 мл ацетона и 5 мл уксусной кислоты, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 50 мл ацетона и высушивали. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 *Merck* (элюент – хлороформ), собирая первую зону. После удаления растворителя получили:

1,4,8,11,15,18-Гексакис(гексадецилокси)-23, 24-дихлорфталоцианин меди (Ib), выход 0,10 г (10 %), зеленое вещество, хорошо растворимое в

бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Масс-спектр, m/z : 2084 $[\text{M}]^+$. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 727 (1,00), 655 (0,71), 336 (0,89). Найдено, %: С 72,88; Н 10,01; N 5,24. $\text{C}_{128}\text{H}_{206}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 73,65; Н 9,95; N 5,37.

1,4,8,11,15,18-Гексакис(гексадецилокси)-22, 23,24,25-тетрахлорфталоцианин меди (IIb), выход 0,09 г (11 %), зеленое вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 727 (1,00), 657 (0,81), 332 (0,77). Найдено, %: С 71,33; Н 9,67; N 5,11. $\text{C}_{128}\text{H}_{204}\text{Cl}_4\text{CuN}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 71,29; Н 9,54; N 5,20.

1,4,8,11,15,18-Гексакис(гексадецилокси)-23, 24-дихлорфталоцианин цинка (Ic), выход 0,15 г (13 %), зеленое вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 703 (1,00), 644 (0,67), 342 (0,98). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,94 с (2H); 7,1–6,94 м (6H); 4,49–4,06 м (12H); 1,72–1,70 м (12H); 1,35–1,27 м (156H); 0,94–0,89 м (18H). Найдено, %: С 73,99; Н 9,87; N 5,11. $\text{C}_{128}\text{H}_{206}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{Zn}$. Вычислено, %: С 73,58; Н 9,94; N 5,36.

1,4,8,11,15,18-Гексакис(гексадецилокси)-22, 23,24,25-тетрахлорфталоцианин цинка (IIc), выход 0,14 г (12 %), зеленое вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Масс-спектр, m/z : 2154 $[\text{M}]^+$. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 712 (1,00), 650 (0,52), 343 (0,75). Найдено, %: С 71,39; Н 9,71; N 5,10. $\text{C}_{128}\text{H}_{204}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_6\text{Zn}$. Вычислено, %: С 71,23; Н 9,53; N 5,19.

1,4,8,11,15,18-Гексакис(гексадецилокси)-23, 24-дихлорфталоцианин хлориндия (Id), выход 0,12 г (11 %), зеленое вещество, хорошо растворимое в бензоле, хлороформе, мало растворимое в ацетоне. Масс-спектр, m/z : 2174 $[\text{M}]^+$. Электронный спектр поглощения (CHCl_3), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм ($D/D_{\text{макс.}}$): 748 (1,00), 677 (0,70), 359 (0,71). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,96 с (2H); 7,18–7,07 м (6H); 4,15–4,11 м (12H); 1,89–1,86 м (12H); 1,50–1,49 м (12H), 1,35–1,27 м (144H); 0,91–0,90 м (18H). Найдено, %: С 71,21; Н 9,63; N 5,00. $\text{C}_{128}\text{H}_{206}\text{Cl}_2\text{InN}_8\text{O}_6$. Вычислено, %: С 70,71; Н 9,55; N 5,15.

Спектральные свойства объемных образцов

Электронный спектр поглощения тетра-хлорзамещенного лиганда (**IIa**) (рис. 5, 1) в хлороформе в длинноволновой области содержит уширенную полосу Q с максимумом при 655 нм, на длинноволновом спаде которой присутствует плечо в области 725 нм. Такой характер спектра свидетельствует об ассоциации соединения (**IIa**) в растворе, очевидно, по типу диполь-дипольного взаимодействия. В спектре поглощения дихлорзамещенного соединения (**Ia**) (рис. 5, 2) наблюдается гипсохромное смещение максимума полосы Q на 10 нм и ее более выраженное расщепление на три компоненты, что свидетельствует о несколько меньшей полярности и, соответственно, меньшей агрегации фталоцианина (**Ia**) в растворе.

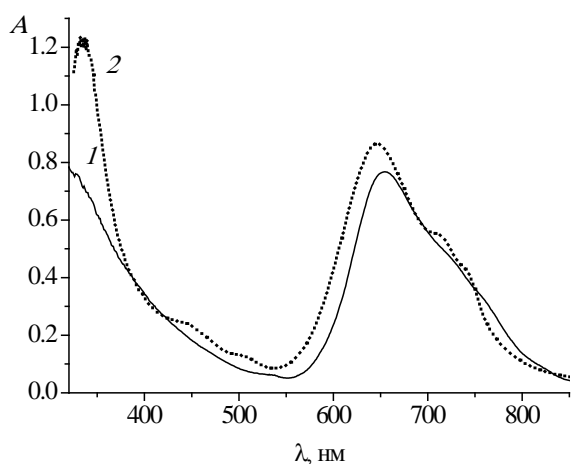


Рис. 5. Электронные спектры поглощения лигандов в CHCl_3 :

1 – соединение (**IIa**), 2 – соединение (**Ia**)

Спектры поглощения комплексов меди (**Ib**, **IIb**) представлены на рис. 6. Можно видеть, что в отличие от спектров поглощения лигандов (**Ia**, **IIa**), спектры комплексов содержат полосы Q , расщепленные на две компоненты, с максимумами при 727 и 657 нм, причем коротковолновые компоненты полос Q характеризуют поглощение ассоциатов. Характер спектров мало зависит от природы лигандов, следует лишь отметить несколько большую относительную интенсивность коротковолновой компоненты полосы Q в спектре тетрахлорзамещенного комплекса (**IIb**) (рис. 6, 1) по сравнению с комплексом (**Ib**) (рис. 6, 2) (соотношения интенсивностей длинноволновых и коротковолновых компонент соответственно

равны 1:0,81 и 1:0,71). Это свидетельствует о большей склонности к ассоциации комплекса (**IIb**).

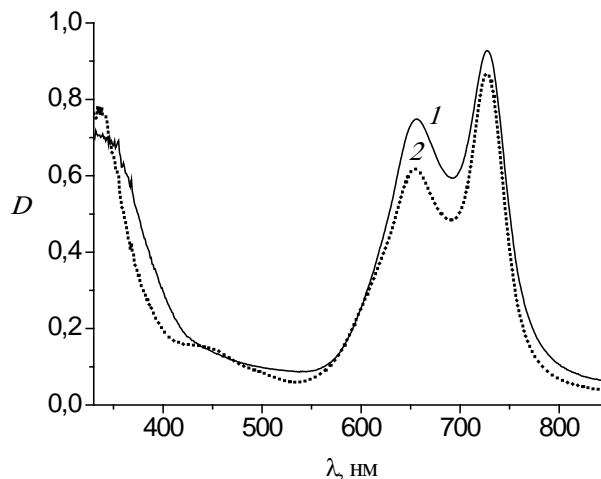


Рис. 6. Электронные спектры поглощения медных комплексов в CHCl_3 :

1 – соединение (**IIb**), 2 – соединение (**Ib**)

В электронных спектрах поглощения комплексов цинка (**Ic**, **IIc**) (рис. 7) полосы Q также расщеплены на две компоненты с максимумами соответственно при 712 и 703 нм и при 650 и 644 нм. Меньшие относительные интенсивности коротковолновых компонент свидетельствуют о значительно меньшей склонности к агрегации фталоцианинатов цинка по сравнению с медными комплексами, очевидно, из-за экстраординации молекул воды.

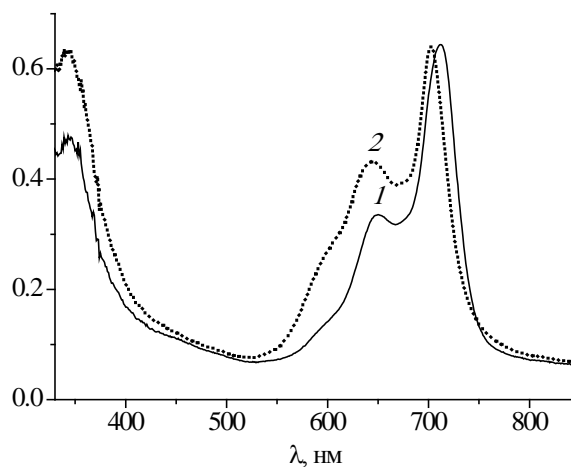


Рис. 7. Электронные спектры поглощения цинковых комплексов в CHCl_3 :

1 – соединение (**IIc**), 2 – соединение (**Ic**)

Что касается спектра поглощения комплекса с индием (**Id**) (рис. 8), то в длинноволновой области он характеризуется интенсивной узкой полосой Q с максимумом при 748 нм, сопровождаемой малоинтенсивным колебательным спутником при 677 нм. Такой вид спектра позволяет утверждать, что комплекс с индием, за счет присутствия хлоридного экстралиганда не ассоциирован в растворе хлороформа.

Таким образом, характер электронных спектров поглощения синтезированных соединений позволяет предположить, что наибольшей склонностью к ассоциации в растворах обладают безметалльные соединения и комплексы меди, а наименьшей – комплекс индия.

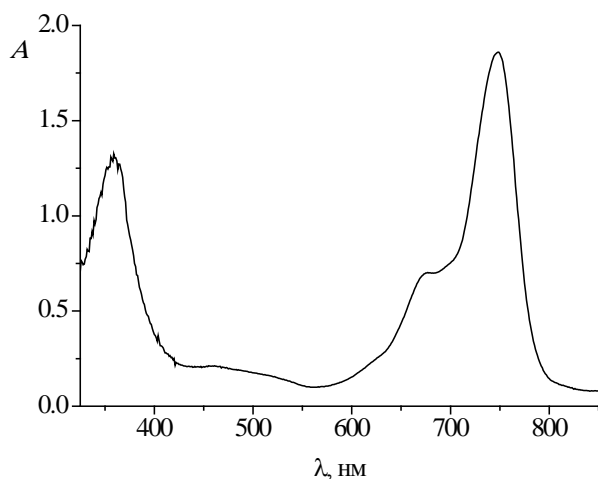


Рис. 8. Электронный спектр поглощения индиевого комплекса в CHCl_3 соединения (**Id**)

Флуоресцентные свойства лигандов и металлокомплексов в растворе хлороформа

Все полученные соединения были исследованы с точки зрения их способности к флуоресценции. Установлено, что лиганд **Ia** с 4,5-дихлорнитрильным фрагментом при облучении лазером с длиной волны 343 нм флуоресцирует при 754 нм. (рис. 9). Цинковый комплекс **Ic** при возбуждении в тех же условиях имеет две полосы флуоресценции: 1) менее интенсивная, но широкая с максимумом при 424 нм и 2) более узкая, но

более интенсивная – при 719 нм. Аналогичный медный комплекс **Ib** практически не флуоресцирует при облучении с длиной волны 340 нм, а возбуждение при других длинах волн (650 и 720 нм) не дало вообще какого-либо отклика. Индиевый комплекс **Ie** при облучении длиной волны 357 нм слабо флуоресцирует в низковолновой области с максимумом сигнала при 429 нм. Таким образом, лиганд и его цинковый комплекс проявили флуоресцентные свойства.

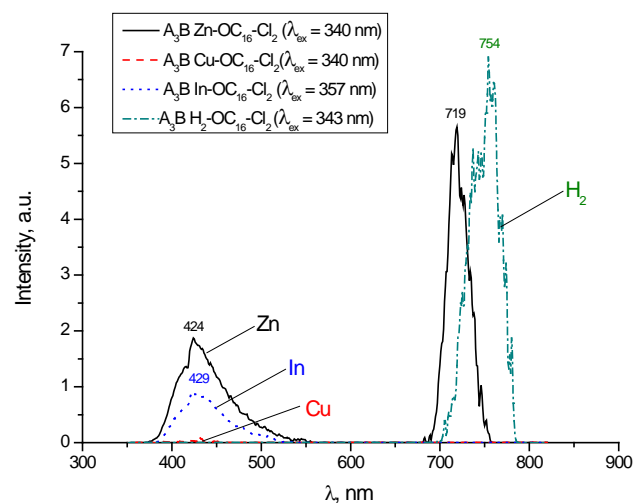


Рис. 9. Спектры флуоресценции в хлороформе фталоцианинов типа A_3B с 4,5-дихлорнитрильным фрагментом: лиганда $\text{H}_2\text{-Pc-OC}_{16}\text{-Cl}_2$ (**Ia**) и его металлокомплексов с Zn (**Ic**), Cu (**Ib**), In (**Id**)

В случае фталоцианинов с 3,4,5,6-тетрахлорнитрильным фрагментом оказалось, что лиганд **Ia** вообще не флуоресцирует при возбуждении длинами волн 315, 655 и 740 нм. У медного комплекса **Ib** наблюдался очень слабый отклик с максимумом 434 нм, в то время как цинковый комплекс **Ic** проявил флуоресценцию при облучении раствора длинами волн 690 и 700 нм, при этом максимум флуоресценции наблюдается при ~705–707 нм (рис. 10).

Таким образом, изменение соотношения донорных и акцепторных групп у соединений A_3B «push-pull» типа существенно влияет на их флуоресцентные свойства.

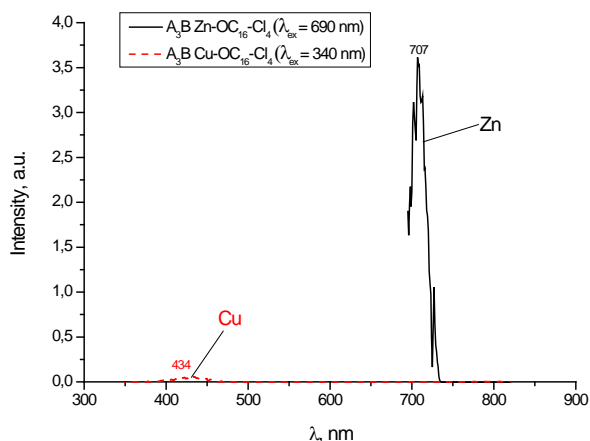


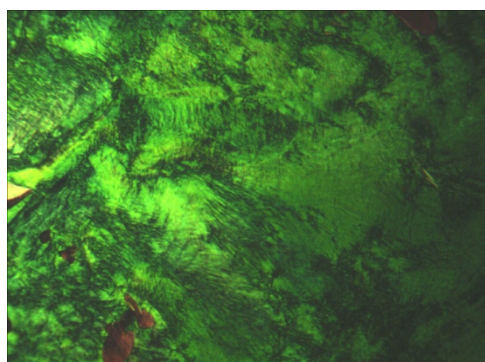
Рис. 10. Спектры флуоресценции в хлороформе фталоцианинов типа A_3B 3,4,5,6-тетрахлорнитрильным: лиганда $H_2-Pc-OC_{16}-Cl_4$ (**IIa**) и его металлокомплексов с Zn (**IIc**), Cu (**IIb**)

Мезоморфные свойства

Исследование мезоморфизма лигандов **Ia** и **IIa** и их металлокомплексов показало, что все

образцы, за исключением индиевого комплекса **Id**, обладают мезоморфными свойствами. Отсутствие мезоморфизма у **Id** может быть связано с наличием хлоридного экстралиганда у атома индия, который нарушает самосборку молекул в колонны, являющиеся основной структурной единицей колончатой мезофазы. Мезоморфные свойства (текстурные характеристики, температурный диапазон мезофазы) зависят как от числа атомов хлора, введенного в молекулу фталоцианина, так и от металла-комплексобразователя.

Следует отметить, что у фталоцианинов с тетрахлорнитрильным фрагментом наблюдалась мезофаза с нитеобразными дефектами (рис. 12, 14, 15), которые типичны для нематической мезофазы. Мезогенные фталоцианины с дихлорнитрильным фрагментом проявляли типичную для колончатой двумерно-упорядоченной мезофазы негеометрическую или *herring-bone* текстуру (рис. 11, 13).

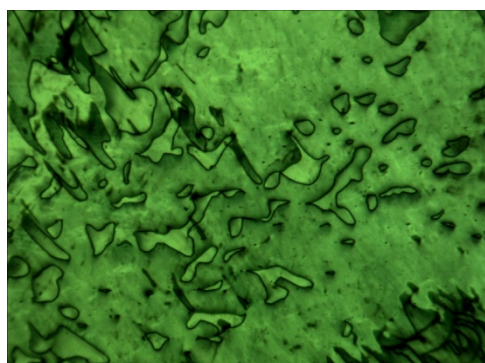


a

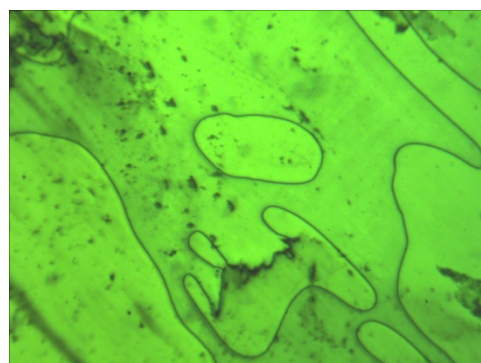


б

Рис. 11. Микрофотографии текстуры колончатой двумерно-упорядоченной мезофазы лиганда **Ia** $H_2-Pc(OC_{16}H_{33})_6-Cl_2$ (**A3B**): *a* – при нагреве, $T = 140\text{ °C}$, x100; *б* – при охлаждении, $T = 110\text{ °C}$, x100

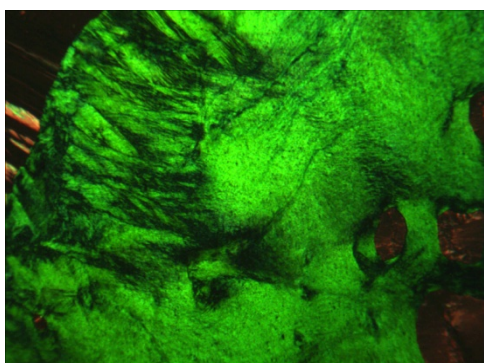


a

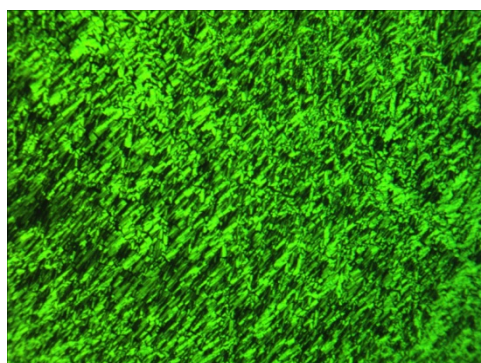


б

Рис. 12. Микрофотография шпирен-текстуры мезофазы лиганда **IIa** $H_2-Pc(OC_{16}H_{33})_6-Cl_4$ (**A3B**): *a* – при нагреве, $T = 145\text{ °C}$, x100; *б* – при охлаждении, $T = 45\text{ °C}$, x100

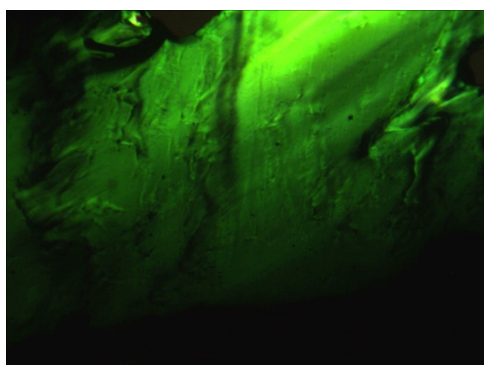


a

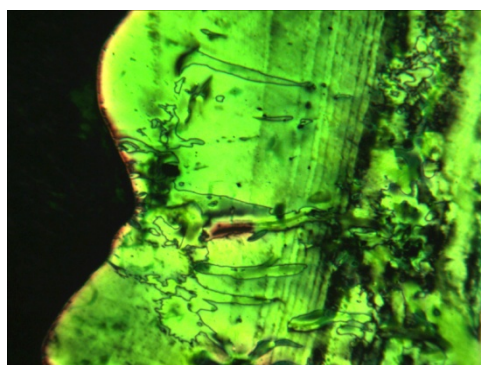


б

Рис. 13. Микрофотография текстуры мезофазы медного комплекса **Иб**:
a – при нагреве, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$; *б* – при охлаждении, $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$

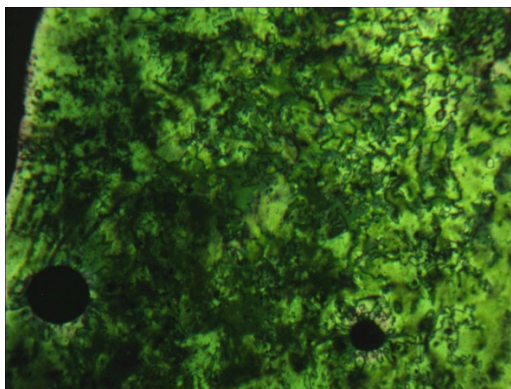


a



б

Рис. 14. Микрофотография текстуры мезофазы медного комплекса **Иб**:
a – при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$; *б* – при нагреве, $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$



a



б

Рис. 15. Микрофотографии текстур цинкового комплекса **Ис**:
a – колончатая мезофаза, при нагреве, $T = 215\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$; *б* – застеклованное состояние с сохранением текстуры предшествующей мезофазы, при охлаждении, $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\times 100$

Важно отметить, что при нагреве мы не наблюдали фазового перехода в изотропное состояние, так как при 220–220 °С начинается термическое разложение всех изученных образцов. В цикле охлаждения медные комплексы, независимо от соотношения донорных и акцепторных групп в молекуле, сохраняют мезофазу даже при комнатной температуре, а цинковые комплексы стеклуются. Фазовое состояние лигандов зависит от числа атомов хлора в молекуле: дихлорзамещенное соединение **Ia** сохраняет мезоморфное состояние с *herring-bone* текстурой при комнатной температуре, а аналог с четырьмя атомами хлора переходит в стеклофазу с сохранением предшествующей шпирен-текстуры мезофазы.

На основании текстурной характеристики мы можем предположить, что лиганд **IIa** с соотношением донорных и акцепторных групп 3:2, проявляющий шпирен-текстуру, формирует колончатую нематическую фазу, а лиганд **Ia** (с соотношением 3:1) формирует колончатую двумерно-упорядоченную фазу. У соединений типа A_3B с более короткими алкокси-заместителями ($-OC_8$) подобной зависимости не наблюдалось [10].

Фотоэлектрические свойства

В литературе практически отсутствуют данные по исследованию влияния строения производных фталоцианина на эффективность работы фотопреобразователей. Одной из немногочисленных работ такого плана является сообщение [15], касающееся металлокомплексов фталоцианина. При исследовании фотовольтаических параметров фотопреобразователей на основе ряда металлокомплексов фталоцианина было отмечено, что эффективность преобразования световой энергии в электрическую уменьшается в ряду: $ZnPc \rightarrow MgPc \rightarrow H_2Pc \rightarrow OVPc, PbPc, CuPc > MnPc$. В этой же работе показано, что при оптимальной толщине фталоцианиновых слоев в 850 Å КПД фотопреобразователей изменяется от 0,1 до 0,066 % соответственно для $ZnPc$ и $MgPc$ [16].

В нашей работе исследовались фотоэлектрические эффекты (фотовольтаический и эффект фотопроводимости) в тонкой пленке на основе синтезированного нами фотополупроводникового материала **Ia** и его смеси с фуллереном C_{60} .

Результаты исследования фотопроводимости в структурах ИТО/**Ia**/Al и Al/ C_{60} /**Ia**/ИТО показаны на рис. 16, 17 и рис. 18, 19, соответственно.

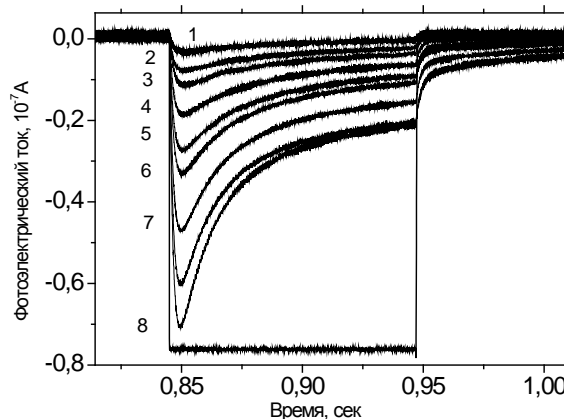


Рис. 16. Фотоэлектрический ток при воздействии прямоугольного импульса света длительностью 100 мсек. Цифры у кривых соответствуют разным смещающим постоянным напряжениям $U_{см}$ (см. рис. 17). Фотоэлектрическая ячейка ИТО/**Ia**/Al, длина волны световых импульсов равна 660 нм. Мощность падающего излучения $W = 24 \text{ мВт/см}^2$

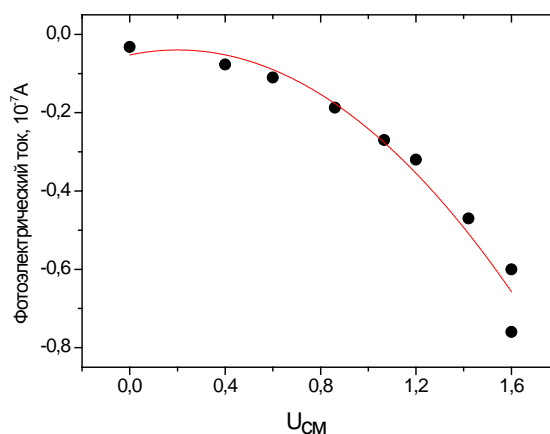


Рис. 17. Фототок в эффекте фотопроводимости для индивидуального соединения **Ia** в зависимости от смещающего напряжения $U_{см}$. Напряжение прикладывалось в обратном направлении. Показана максимальная амплитуда переходного тока. Форма импульсов тока изображена на рис. 16. Показана квадратичная зависимость фототока от напряжения смещения

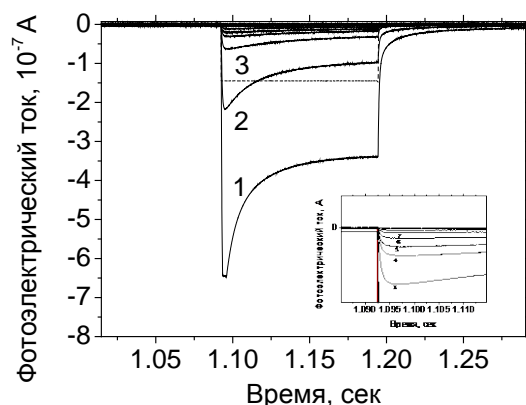


Рис. 18. Фотоэлектрический ток для структуры Al/C60/Ia/ITO при освещении прямоугольными импульсами света (пунктирная кривая). На врезке показано увеличенное изображение области переходного тока. Цифры перед кривыми соответствуют порядковым номерам световых импульсов для различных значений смещающих напряжений (см. рис. 19)

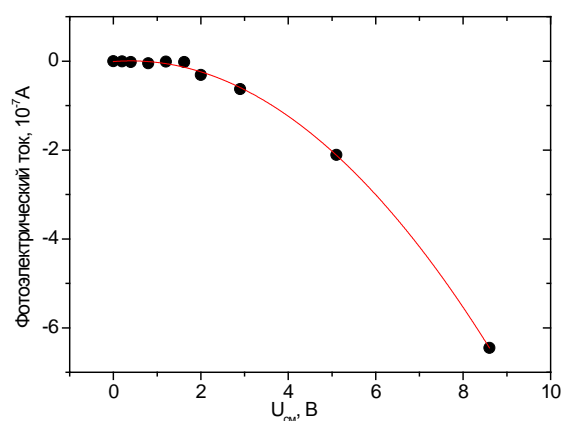


Рис. 19. Максимум переходного фотоэлектрического тока в зависимости от напряжения смещения $U_{см}$ для фотоэлектрической ячейки Al/C60/Ia/ITO. Напряжение прикладывалось в обратном направлении. Показана квадратичная зависимость тока от напряжения смещения

Интересно, что фотоэлектрическое напряжение от смещающего напряжения в обоих случаях (как для структуры ITO/Ia/Al, так и для структуры с фуллереном Al/C₆₀/Ia/ITO) описывается квадратичной зависимостью тока от смещающего напряжения: рис. 17 и 19, соответственно.

Квадратичная зависимость соответствует модели переходного тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) [17]. Однако, вычисление подвижности зарядов из формы кривых импульсного отклика согласно [17] дает необычно малые значения, порядка 10^{-7} см²/В сек, что на три порядка меньше общепринятых значений подвижности для органических материалов. По-видимому, в данном случае переходные токи объясняются разрядом и зарядом неоднородно распределенных объемных зарядовых ловушек в тонком фотопроводящем слое [18, 19]. Полуширина переходного тока, порядка 20 мсек (рис. 16 и 18), отражает инерционность фототока, что является типичным для эффектов фотопроводимости в органических фотопроводниках.

Заключение

Синтезированы 1,4,8,11,15,18-гексакис(гексадецилокси)-23,24-дихлорфталоцианин (**Ia**) и 1,4,8,11,15,18-гексакис(гексадецилокси)-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин (**IIa**), а также их металлокомплексы с медью, цинком и индием. Исследованы мезоморфные свойства полученных соединений и установлено, что все они, за исключением индиевого комплекса, обладают термотропным мезоморфизмом. Мезофазы производных фталоцианина с тетрахлор- и дихлорнитрильным фрагментами отличаются по текстурным характеристикам, что дает основание предположить различный тип организации колонн в мезофазе. Данный вопрос требует дальнейших исследований методом рентгеноструктурного анализа.

Способности к флуоресценции лигандов с дихлор- (**Ia**) и тетрахлорнитрильным (**IIa**) фрагментами также зависят от числа атомов хлора в молекуле: соединение **Ia** флуоресцирует, в то время как **IIa** не проявило флуоресценции. Металл-комплексобразователь оказывает значительное влияние на флуоресценцию исследуемых соединений: оба цинковых комплекса **Ic** и **IIc** проявили флуоресценцию, медные комплексы **Ib** и **IIb** практически не флуоресцируют, а индиевый комплекс **Id** по интенсивности сигнала занимает промежуточное положение между соответствующими цинковым и медным комплексами (**Ic** и **Ib**).

Исследованы фотоэлектрические свойства индивидуального соединения **Ia**, а также соединения **Ia** совместно с фуллереном C₆₀. Интересно, что форма импульсов фотоэлектрического тока оказалась похожа на форму импульсов пирозлектриков. Такое поведение нетипично для обычно применяемых неорганических фотополупроводниковых материалов. Показано, что образцы имеют небольшие коэффициенты преобразования $s = 10\text{--}100$ мкА/Вт, хотя верхний предел и больше, чем коэффициент преобразования для наиболее популярного пирозлектрика – PZT керамики [20]. В данном случае эти соединения интересны для дальнейшего исследования с целью выяснения природы переходного тока как в момент включения света, так и в момент его выключения.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ № 4.106.2014К и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-03-00481а, № 14-02-31415 мол_а, № 15-37-50388 мол_нр). Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук Антиной Е.В. и канд. хим. наук Дудиной Н.А. (Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия) за помощь в проведении исследований флуоресцентных свойств.

Список литературы / References

1. Успехи в изучении жидкокристаллических материалов / Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, О. Б. Акопова и др. ; под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2007, 100 с. [N.V. Usol'tseva, V.V. Bykova, O.B. Akopova et al. Uspekhi v izuchenii zhidkokristallicheskih materialov (Achievements of liquid crystal research). Ed. by N.V. Usol'tseva. Ivanovo: IvSU, 2007, 100 p. (in Russian)].
2. Томилин М. Г., Невская Г. Е. Фотоника жидких кристаллов. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2011. 741 с. [Tomilin M.G., Nevskaya G.E. Fotonika zhidkikh kristallov (Photonics of liquid crystals). SPB.: Izd-vo Politekh. un-ta, 2011, 741 p. (in Russian)].
3. Блинов Л. М. Жидкие кристаллы: структура и свойства. М.: Книжный дом «Либроком». 2013, 480 с. [Blinov L.M. Zhidkie kristally: struktura i svoystva (Liquid crystals: structure and properties). M.: Knizhnyy dom «Librokom», 2013, 480 p. (in Russian)].
4. Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar. *Chem. Rev.*, 2015, **115**(21), 11718–11940.
5. Hardin B.E., Snaith H.J., McGehee M.D. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nature Photonics*, 2012, **6**(3), 162–169.
6. Zhou X., Kang S.-W., Kumar S., Kulkarni R.R., Cheng S.Z.D., Li Q. Self-Assembly of Porphyrin and Fullerene Supramolecular Complex into Highly Ordered Nanostructure by Simple Thermal Annealing. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3551–3553.
7. Milgrom L.R. The Colors of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. New York: Oxford University Press, 1997, 256 p.
8. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. Ed. by N.S. Lewis, G. Crabtree. Office of Science: U.S. Department of Energy, 2005, 274 p.
9. Water M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *J. Porphirines and Phthalocyanines*, 2010, **14**, 759–792.
10. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П., Смирнова А. И., Казак А. В., Усольцева Н. В. Синтез, спектральные и мезоморфные свойства смешанно-замещенных фталоцианинов на основе 3,6-диоктилорфталонитрила и 4,5-дихлорфталонитрила, а также их комплексов с гольмием // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 4. С. 74–84 [Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Smirnova A.I., Kazak A.V., Usol'tseva N.V. Sintez, spektral'nye i mezomorfnye svoystva smeshanno-zameshchennykh ftalotsianinov na osnove 3,6-dioktiloksiftalonitrila i 4,5-dikhlorftalonitrila, a takzhe ikh kompleksov s gol'miem (Synthesis, spectral and mesomorphic properties of mix-substituted phthalocyanines based on 3,6-dioctyloxyphthalonitrile and 4,5-dichlorophthalonitrile, and their holmium complexes) . *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14**(4), 74–84 (in Russian)].
11. De la Torre G., Torres T. Synthesis and characterization of highly conjugated unsymmetrically substituted phthalocyanines. *J. Porph. Phthal.*, 1997, **1**(3), 221–226.
12. Lawrence D.S., Whitten D.G. Photochemistry and Photophysical Properties of Novel, Unsymmetrically Substituted Metallophthalocyanines. *Photochem. and Photobiology*, 1996, **64**(6), 923–935.
13. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П. Синтез и спектральные свойства фталоцианинов несимметричного строения на основе 3,6-диоктилорфталонитрила и 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрила // *ЖОХ*. 2012. Т. 82, № 10. С. 1736–1741. [Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. Synthesis and spectral properties of unsymmetrical phthalocyanines from 3,6-dioctyloxyphthalonitrile and 3,4,5,6-tetra-chlorophthalonitrile. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, **82**(10), 1734–1739. DOI: 10.1134/S1070363212100179].

14. Блинов Л. М. Физические свойства и применение лэнгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // *Успехи химии*. 1983. Т. 52, № 8. С. 1263–1300 [Blinov L.M. Physical Properties and Applications of Langmuir Monomolecular and Multi-molecular Structures. *Russ. Chem. Rev.*, 1983, **52**(8), 713–735. DOI: 10.1070/RC1983v052n08ABEH002878].
15. Hor A.M., Loutfy R.O. Photovoltaic properties of CdS/phthalocyanine heterojunction cells. *Can J. Chem.*, 1983, **61**(5), 901–905.
16. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / под ред. О. И. Койфмана. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с. [Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Mayzlish V.E. Modifitsirovannyye ftalotsianiny i ikh strukturnye analogi (Modified phthalocyanines and their structural analogues). Ed. by O. I. Koyfman. M.: KRASAND, 2012, 480 p. (in Russian)].
17. Казакова Л. П., Лебедев А. А., Лебедев Э. А. Переходный ток, ограниченный пространственным зарядом в пористом кремнии // *Физика и техника полупроводников*. 1997. Т. 31, № 5. С. 609–610. [Kazakova L.P., Lebedev A.A., Lebedev E.A. Transient space charge limited current in porous silicon. *Semiconductors*, 1997, **31**(5), 517–518].
18. Tavares A.D. Photovoltaic Effect in Crystals of Organic Semiconductors as a Function of Wavelength. *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**(6), 2520–2524.
19. Tavares A.D. New method for the determination of space charge in dielectrics. *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**(4), 2154–2155.
20. Moulson A.J., Herbert J.M. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. London: Chapman & Hall, 1990, 576 p.

Поступила в редакцию 23.11.2015 г.
Received 23 November, 2015.