

Научная статья

УДК 544.25; 539.234

ТЕТРА-4-(4'-МЕТОКСИФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ: СИНТЕЗ, МЕЗОМОРФИЗМ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК

А. И. Смирнова^{1,5}, В. А. Кулев^{1,2,5}, А. Е. Рассолова², В. Е. Майзлиш², И. В. Холодков²,
С. В. Яблонский³, Т. В. Тихомирова², В. В. Александрийский², И. Г. Абрамов⁴,
Е. Г. Глуховской⁵, Н. В. Усольцева^{1,5}

¹НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

⁴Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

⁵Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 17.10.2022

Одобрена 10.11.2022

Принята 15.11.2022

Ключевые слова:

производное
фталоцианината меди,
синтез, мезоморфизм,
спектроскопия,
флуоресценция,
атомно-силовая
микроскопия,
тонкие пленки,
фотофизические свойства

АННОТАЦИЯ

Методом темплатного синтеза синтезирован медный комплекс тетра-4-(4'-метоксифенокси)-фталоцианина. Исследованы его спектральные свойства в растворах хлороформа, ДМФА и серной кислоты. Установлено, что исследуемый фталоцианинат меди в растворе хлороформа существует преимущественно в мономерной форме. Исследование мезоморфизма методом поляризационной оптической микроскопии показало, что соединение является мезогенным, проявляя колончатую мезофазу в широком температурном диапазоне, а при охлаждении стеклется с сохранением текстуры мезофазы. Методом спин-коатинга получены тонкие пленки индивидуального фталоцианината меди и его смеси с производным фуллерена (PCBM). Толщина пленок и поверхностный рельеф были оценены методом атомно-силовой микроскопии. Исследованы спектральные (поглощение и флуоресценция) и фотофизические свойства пленок. Показано, что наличие фотонапряжения у индивидуального фталоцианината меди в два раза выше, чем в его композиции с замещенным фуллереном. С течением времени (через год) фотовольтаический отклик в пленке на основе индивидуального фталоцианината меди значительно уменьшился, в то время как в пленке с добавкой PCBM вырос в три раза в сравнении с первоначальными значениями для свежеприготовленных образцов. Такое поведение фотодиодов на основе фталоцианин-фуллереновых композиций нетипично и было обнаружено впервые.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.37

http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/suppl_2022_22_4_37-54.pdf

Для цитирования:

Смирнова А. И., Кулев В. А., Рассолова А. Е., Майзлиш В. Е., Холодков И. В., Яблонский С. В., Тихомирова Т. В., Александрийский В. В., Абрамов И. Г., Глуховской Е. Г., Усольцева Н. В. Тетра-4-(4'-метоксифенокси)-фталоцианин меди: синтез, мезоморфизм, спектральные и фотофизические свойства тонких пленок // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 4. С. 37–54.

*Адрес для переписки: antonia_smirnova@mail.ru

© Смирнова А. И., Кулев В. А., Рассолова А. Е., Майзлиш В. Е., Холодков И. В., Яблонский С. В., Тихомирова Т. В., Александрийский В. В., Абрамов И. Г., Глуховской Е. Г., Усольцева Н. В., 2022

Research Article

TETRA-4-(4'-METHOXYPHENOXY)PHTHALOCYANINE COPPER COMPLEX: SYNTHESIS, MESOMORPHISM, SPECTRAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF THIN FILMS

A. I. Smirnova^{1,5}, V. A. Kulev^{1,2,5}, A. E. Rassolova², V. E. Maizlish², I. V. Kholodkov²,
 S. V. Yablonskii³, T. V. Tikhomirova², V. V. Aleksandriiskii², I. G. Abramov⁴,
 E. G. Glukhovskoy⁵, N. V. Usol'tseva^{1,5}

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, Ivanovo, Russia

²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

³FSC «Crystallography and Photonics» of RAS Moscow, Russia

⁴Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

⁵Education and Research Institute of Nanostructures and Biosystems,
 Saratov State University, Saratov, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 17 October 2022

Approved 10 November 2022

Accepted 15 November 2022

Key words:

copper phthalocyaninate derivative,
 synthesis, mesomorphism, spectroscopy, fluorescence, atomic force microscopy, thin films, photophysical properties

ABSTRACT

A copper complex of tetra-4-(4'-methoxyphenoxy)phthalocyanine was obtained by template synthesis. Its spectral properties in solutions of chloroform, DMF, and sulfuric acid were studied. It has been established that the studied copper phthalocyanine in chloroform solution exists mainly in the monomeric form. The mesomorphism study by the method of polarization optical microscopy showed that the compound is mesogenic, exhibiting a columnar mesophase within a wide temperature range. On cooling, the compound vitrifies with preservation of the mesophase texture. Thin films of individual phthalocyaninate and its mixture with a fullerene derivative (PCBM) were obtained by spin-coating. The film thickness and surface relief were evaluated by atomic force microscopy. The spectral (absorption and fluorescence) and photophysical properties of the films have been studied. It is shown that the presence of photovoltage in individual phthalocyaninate is two times higher than in its composition with PCBM. Over time (after one year), the photovoltaic response of the film based on the individual phthalocyaninate significantly decreased, while in the film with the addition of PCBM it increased three times compared to the initial values for freshly prepared samples. This behavior of photodiodes based on phthalocyanine – fullerene compositions is not typical and was observed for the first time.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.4.37

http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/articles/suppl_2022_22_4_37-54.pdf

For citation:

Smirnova A.I., Kulev V.A., Rassolova A. E., Maizlish V.E., Kholodkov I.V., Yablonskii S.V., Tikhomirova T.V., Aleksandriiskii V.V., Abramov I.G., Glukhovskoy E.G., Usol'tseva N.V. Tetra-4-(4'-methoxyphenoxy)-phthalocyanine copper complex: synthesis, mesomorphism, spectral and photophysical properties of thin films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (4), 37–54 (in Russ.).

*Corresponding author: antonia_smirnova@mail.ru

© Smirnova A.I., Kulev V.A., Rassolova A. E., Maizlish V.E., Kholodkov I.V., Yablonskii S.V., Tikhomirova T.V., Aleksandriiskii V.V., Abramov I.G., Glukhovskoy E.G., Usol'tseva N.V., 2022

Введение

Фталоцианин (Pc) и его производные являются макрогетероциклическими соединениями с расширенной системой сопряжения. Интерес ученых и практиков к этим соединениям и их металлокомплексам не угасает на протяжении уже более ста лет [1–9]. В XX веке данные соединения в основном использовались в качестве красителей, пигментов и катализаторов [1, 2]. С наступлением нового тысячелетия обнаружили их уникальные свойства формировать наноструктурированные материалы, что подвигло химиков, физиков и инженеров к более детальному изучению этих объектов как перспективных соединений для применения в области нанотехнологий [10].

Используя такие возможности модификации молекулы фталоцианина, как координирование атома металла в ее центральной полости и присоединение к нему экстралигандов, а также замещение периферии молекулы заместителями различной природы (как гидрофильных, так и гидрофобных), исследователи добились получения широкого ряда производных фталоцианина. С помощью таких структурных манипуляций удается тонко настроить свойства фталоцианиновой молекулы и достичь требуемых эффектов. За счет расширенной системы сопряжения производные фталоцианина способны интенсивно поглощать свет в видимой и ближней ИК-областях, что делает их перспективными для изучения и использования в различных областях науки и техники, а именно в фотовольтаике, лазерной технике, химических сенсорах, фотодинамической терапии рака и пр. [1–3, 5, 6, 8, 10–13].

В 1982 году было обнаружено, что фталоцианины, замещенные на периферии алкокси-заместителями, склонны к формированию жидкокристаллических структур [13]. У данных соединений наблюдаются процессы самосборки колончатых ансамблей, являющихся структурными единицами мезофаз. У таких ансамблей возникает аксиальная (вдоль оси колонки) проводимость, что позволяет использовать тонкие пленки данных соединений в составе электронных датчиков и сенсоров, а также фотопреобразователей [14].

В аспекте изучения зависимости мезоморфизма от строения молекул было показано, что мезогенными могут быть производные фталоцианина и их металлокомплексы с замещением макрогетероцикла протяженными алифатическими заместите-

лями [15]. Однако дальнейшие исследования показали, что и другие заместители могут придать фталоцианиновым молекулам мезоморфные свойства. Так, окта-4,5-замещенные фталоцианинаты меди, в том числе содержащие метоксифенокс-заместители, проявляют мезоморфизм [16–20]. Подобные молекулярные структуры были отнесены к группе «*flying seed-like*» мезогенов. В отличие от классических мезогенных окта- и тетразамещенных производных фталоцианина с длинными алифатическими заместителями, «*flying seed-like*» мезогены не имеют алифатической гидрофобной периферии. Сведения о мезоморфизме тетразамещенных комплексов подобных соединений практически отсутствуют.

Все изложенное выше определило выбор цели представленной работы – синтез, изучение спектральных, мезоморфных и фотофизических свойств тетра-4-(метоксифенокс)фталоцианина меди в объеме и тонких пленках для оценки возможности его использования для оптоэлектроники.

Материалы и методы

4-Нитрофтalonитрил (99 %, *Acros Organics*), 4-метоксифенол (99 %, *Aldrich*), ацетат меди моногидрат (чда, Россия), калий углекислый (99,8 %, Тайвань), хлороформ (х.ч. Экос-1), силикагель 60 (230–400 mesh, *Merck*), [6,6]-фенил C61 метиловый эфир масляной кислоты ([6,6]-*Phenyl C61 butyric acid methyl ester*, PCBM, 99 %, *Merck*) использовали без предварительной очистки.

4-(4'-Метоксифенокс)фтalonитрил **3** получен взаимодействием 4-нитрофтalonитрила **1** с 4-метоксифенолом **2** соответствии с методикой [21].

Структуры синтезированных фталонитрила и фталоцианината охарактеризованы методами элементного анализа, хромато-масс-спектрометрии, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Элементный анализ проводили на анализаторе *CHNS-OFlashEA, 1112 series*. Температуру плавления определяли с помощью малогабаритного нагревательного стола типа «*Boetinus*» с наблюдательным устройством РНМК 05.

Спектры ^1H , ^{13}C ЯМР в дейтерированном хлороформе (CDCl_3) при $T = 294\text{ K}$ были получены с использованием спектрометра *Avance 500 (Bruker)* и пятимиллиметрового широкополосного датчика TBI 1H/31P/D-BBz-GRD. Значения температуры поддерживали с погрешностью $\pm 0,1\text{ K}$ с использо-

ванием блока BVT-3000. Рабочая частота на ядрах ^1H составляла 500,17 МГц, на ядрах ^{13}C – 125,77 МГц. Погрешность определения химического сдвига не превышала 0,01 млн д. Химические сдвиги ^1H , ^{13}C определены относительно внутреннего стандарта ТМС.

Электронные спектры поглощения растворов в органических растворителях и концентрированной серной кислоте регистрировали на спектрофотометре HITACHI-2001 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 325–900 нм. Электронные спектры поглощения в растворе хлороформа и в тонких пленках регистрировали на спектрофотометре UV-1800 Shimadzu при комнатной температуре в диапазоне 190–1100 нм.

Спектры флуоресценции получали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000 в диапазонах возбуждения 300–700 нм и испускания 300–800 нм.

ИК-спектры в хлороформе регистрировали на приборе «Avatar360 FT – IRESP» в области 400–4000 cm^{-1} .

Хромато-масс-спектры регистрировали на газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP 2010 Ultra в режиме программирования. Модель колонки: ZB-5MS. Условия анализа: температура инжектора 270 °C, температура интерфейса 250 °C, давление 90 кПа, скорость потока по колонке 0,98 мл/мин, режим ввода – с делением потока (*split*), температура ионного источника 200 °C, метод ионизации – электронный удар. Температура колонки: начальная температура колонки 150 °C, далее нагревали колонку со скоростью нагрева 10 °C/мин до 270 °C и выдерживали при данной температуре 18 мин. Общее время анализа 30 мин.

MALDI-TOF масс-спектры получены на масс-спектрометре Shimadzu Biotech Axima Confidence в режиме положительных ионов. Образцы готовили растворением исследуемого соединения в хлороформе ($C = 10^{-4}$ – 10^{-5} моль/л) и смешивали в соотношении 1:1 с раствором матрицы (30 мг/мл) в тетрагидрофуране.

Мезоморфизм исследован методом поляризационной оптической микроскопии с использованием поляризационного микроскопа Leitz Laborlux 12 PolS (Германия), оснащенного термосистемой

Mettler FP82 (Швейцария), микрофотографии снимали при помощи видеоокуляра DCM 800 (8 MPix).

Тонкие пленки тетразамещенного фталоцианината меди были получены на подложках из стекла методом центрифугирования (*spin-coating*) на центрифуге Laurell WS-650MZ-23NPPB (США) в статическом режиме работы со скоростью вращения подложки 1000 об/мин. Концентрация наносимого раствора фталоцианината в хлороформе составляла 10^{-2} М. В зависимости от метода исследования пленки получали на подложках разного размера. Для изучения морфологии пленок методом атомно-силовой микроскопии использовали стеклянные подложки с размерами 1×1 см, для изучения спектральных и флуоресцентных свойств – 26×76 мм. Для исследования фотофизических свойств пленки изготавливали на стеклянных подложках с нанесенными на них ИТО-электродами.

Импульсы фототока, генерируемые пленками исследуемого фталоцианината, регистрировали цифровым осциллографом на основе компьютерной программы PhysLab и электронного модуля Z-Lab, состоящего из предусилителя с высоким входным сопротивлением 100 кОм и аналого-цифрового преобразователя. В качестве нагрузки использовали сопротивление $R = 91$ кОм. Таким образом, общая нагрузка с учетом предусилителя составляла ≈ 50 кОм.

Топологию и шероховатость поверхности тонких пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с помощью микроскопа Solver 47 Pro (НТ-МДТ, Россия). Полуконтактный режим позволяет исследовать поверхность органических материалов с большим разрешением, при этом не повреждая ее структуры.

Результаты и обсуждение

Синтез

Необходимый для синтеза целевого фталоцианината меди прекурсор (4-(4'-метоксифенокси) фталонитрил) **3** получен взаимодействием 4-нитрофтalonитрила **1** с 4-метоксифенолом **2** в соответствии с модифицированной методикой [21] (рис. 1).

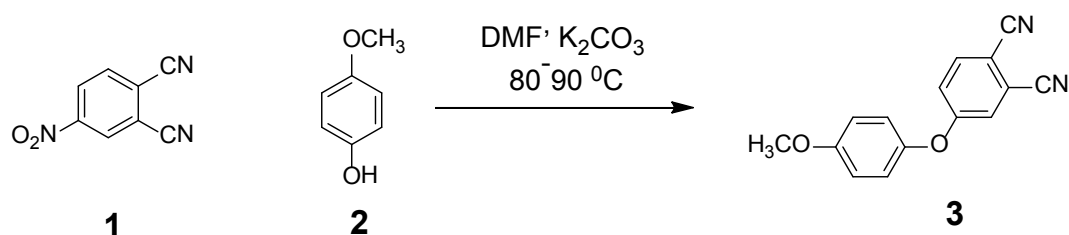


Рис. 1. Схема синтеза 4-(4'-метоксифеноксифталонитрила 3

Fig. 1. Synthesis of 4-(4'-methoxyphenoxy)phthalonitrile 3

4-(4'-Метоксифеноксифталонитрил (3). В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 1,73 г (0,01 моль) 4-нитрофталонитрила, 1,24 г (0,01 моль) 4-метоксифенола и 30 мл ДМФА. После растворения реагентов при интенсивном перемешивании к реакционной смеси прибавляли раствор 1,56 г (0,01 моль) поташа в 10 мл воды. Реакционную массу перемешивали при 80–90 °С в течение 1,5–2,5 ч, охлаждали до 5–10 °С и выливали в 100 мл воды, содержащей 15 г NaCl. Выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из 50%-го водного 2-пропанола (50 мл) и сушили при 70 °С.

Выход: 2,15 г (86 %). $T_{\text{пл}} = 83,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (CHCl_3), ν , cm^{-1} : 2231 (CN), 2961 (сим. CH_3), 2838 (несим. CH_3), 1441 (несим. OCH_3), 1243 (несим. C–O–C Ar–O–Ar), 1203 (несим. C–O–C Ar–O– CH_3). ^1H ЯМР (500 MHz; CDCl_3 , δ , м.д.): 7,71 (dt, $J_3 = 8,6$; $J_5 = 0,7$ Hz, 1H); 7,25 (d, $J_4 = 2,57$ Hz, 1H); 7,22 (dd, $J_3 = 8,6$; $J_5 = 0,7$ Hz, 1H); 7,02 m (2H); 7,00 m (2H); 3,87 s (3H). ^{13}C ЯМР (125,77 MHz, CDCl_3 , δ): 162,51; 157,71; 146,72; 135,34; 121,81; 120,95; 117,58; 115,64; 115,45; 115,02; 108,42; 77,30; 77,24; 77,04; 76,79; 55,73. Масс-спектр, m/z : 250,05 $[\text{M}]^+$, вычислено – 250,26. Хроматограмма, время удерживания, мин.: 11,45. Элементный анализ: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, найдено, %: C – 71,12; H – 4,15; N – 1,17; вычислено, %: C – 71,99; H – 4,03; N – 1,19.

В ИК-спектре соединения 3 (см. *Supplementary file*, рис. S1) наблюдаются полосы характерные для: валентных колебаний нитрильной группы ($\text{C}\equiv\text{N}$) при 2231 cm^{-1} , несимметричных валентных колебаний C–N метильной группы при 2838 cm^{-1} , симметричных валентных колебаний C–N метиль-

ной группы при 2962 cm^{-1} , несимметричных валентных колебаний C–O–C (Ar–O– CH_3) при 1203 cm^{-1} , несимметричных валентных колебаний C–O–C (Ar–O–Ar) 1243 cm^{-1} , что согласуется с данными [21, 22].

В масс-спектре (ионизация электронным ударом) соединения 3 отмечены сигналы молекулярного иона с m/z 250, а также продуктов его фрагментации с m/z 235 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 219 $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ (см. *Supplementary file*, рис. S2). Полученная хроматограмма (см. *Supplementary file*, рис. S3) свидетельствует об индивидуальности и чистоте полученного фталонитрила. Анализ спектров ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии (см. *Supplementary file*, рис. S4, S5) позволяет однозначно идентифицировать структуру 4-(4'-метоксифеноксифталонитрила. Наблюдается типичный ^1H ЯМР спектр АВ системы: две пары эквивалентных протонов H9, H13 и H10, H12 (см. *Supplementary file*, рис. S4).

Полученный 4-(4'-метоксифеноксифталонитрил 3 был использован для получения целевого фталоцианината меди 4 методом темплатного синтеза. Учитывая, что 3 устойчив при нагревании на воздухе до 180 °С, синтез фталоцианината 4 осуществляли при температуре 170–175 °С (рис. 2). Известно, что в результате темплатного синтеза образуется смесь региоизомеров, разделение которых представляет собой сложную задачу [1]. Поскольку наличие региоизомеров, как правило, не оказывает существенного негативного влияния на физико-химические свойства, в частности на электронные спектры поглощения тетразамещенных фталоцианинов [1], разделение и выделение индивидуальных региоизомеров не проводилось.

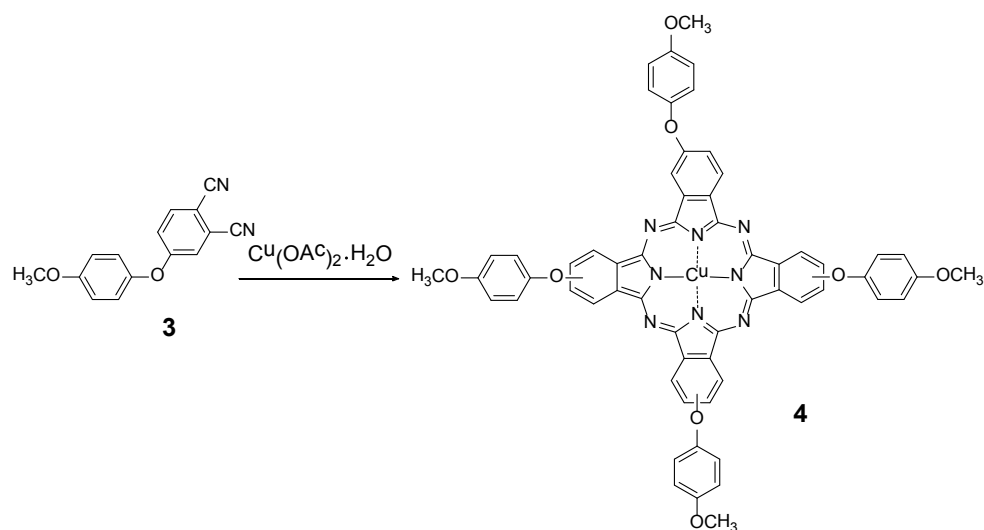


Рис. 2. Схема синтеза тетра-4-метоксифенокси-фталоцианината меди 4

Fig. 2. Synthesis of copper tetra-4-methoxyphenoxy-phthalocyanine 4

Тетра-4-метоксифенокси-фталоцианинат меди 4. Тщательно растертую смесь 0,100 г (0,1 ммоль) 4-(4'-метоксифенокси)фталонитрила, 0,026 г (0,03 ммоль) моногидрата ацетата меди в присутствии 0,03 г (0,5 ммоль) мочевины помещали в кварцевую пробирку, нагревали до температуры 175–180 °С и выдерживали при этой температуре в течение 6–8 ч. Плав тщательно растирали, промывали концентрированным раствором соляной кислоты для удаления неорганических примесей, затем – водой до нейтральной среды и сушили. Для окончательной очистки комплекс подвергали колоночной хроматографии на силикагеле (*MN Kieselgel 60*), элюент – хлороформ. Растворитель отгоняли под вакуумом, целевой продукт сушили при температуре 60 °С. Полученный порошок темно-синего цвета обладает растворимостью в органических растворителях (хлороформ, бензол, ацетон, гексанол) и концентрированной серной кислоте.

Выход: 0,023 г (21,7 %). Элементный анализ: $C_{60}H_{40}N_8O_8Cu$, найдено, %: С – 67,88; Н – 3,84; N – 10,38; вычислено, %: С – 67,69; Н – 3,79; N – 10,53. Масс-спектр, m/z : 1064,36 [M]⁺, вычислено $M = 1064,57$. Электронный спектр поглощения ($CHCl_3$), λ_{max} (lg ϵ), нм: 684 (5,06), 617 (4,57).

В ИК-спектре соединения 4 (см. *Supplementary file*, рис. S6) обнаружены полосы поглощения, характерные для фталоцианиновой структуры [23, 24], и специфические полосы поглощения функци-

ональных периферийных заместителей, отмеченные ранее для исходного фталонитрила. Кроме того, необходимо отметить отсутствие сигналов, свидетельствующих о наличии нитрильных групп.

В *MALDI-TOF* масс-спектре (см. *Supplementary file*, рис. S7) зафиксирован сигнал, соответствующий молекулярной массе комплекса.

Характер электронных спектров поглощения полученного комплекса (рис. 3) в органических растворителях (узкие и четкие Q-полосы [1]) и подчинение закону Бугера — Ламберта — Бера, в частности в хлороформе, позволяет сделать вывод о том, что исследуемый тетразамещенный фталоцианинат 4 существует преимущественно в мономерной форме. В целом природа органического растворителя незначительно влияет на характер электронных спектров поглощения и положение Q-полосы. Отмечено, что при смене растворителя с хлороформа на ДМФА наблюдается гипсохромное смещение основной полосы поглощения.

Вычисленные значения молярных коэффициентов поглощения исследуемого соединения имеют достаточно высокие значения для фталоцианинов (lg $\epsilon > 5$). При переходе от органических растворителей к концентрированной серной кислоте происходит bathохромное смещение всех полос поглощения примерно на 170 нм, что связано с протонированием макромолекулы по *мезо*-атомам азота и характерно для подобных соединений [25].

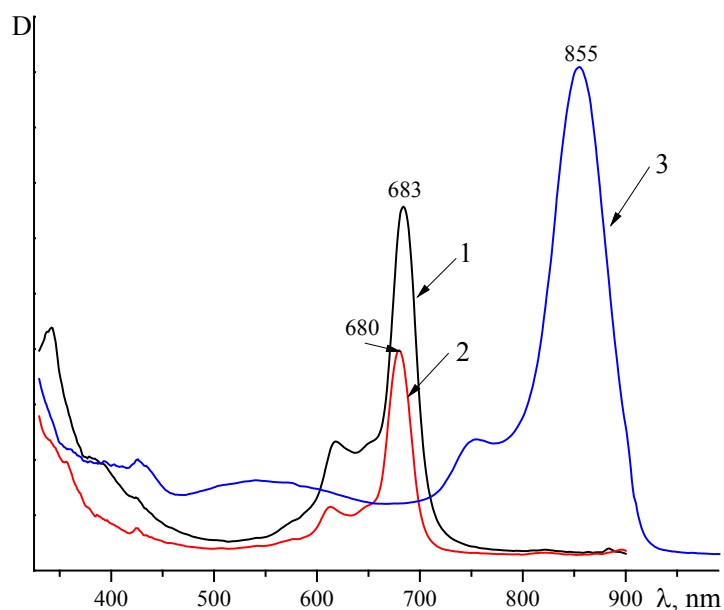


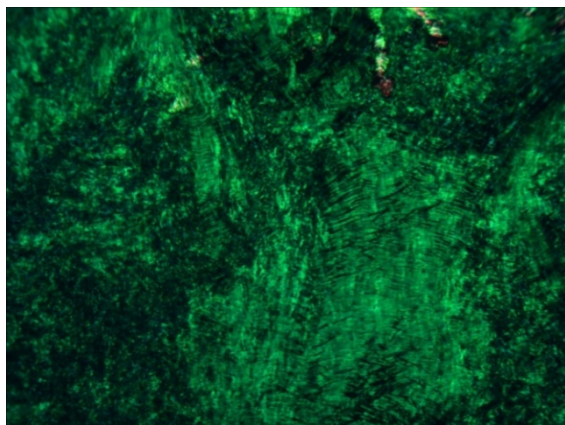
Рис. 3. Электронные спектры поглощения тетра-4-(4'-метоксифенокси)фталоцианината меди **4**:
1 – в хлороформе; 2 – ДМФА; 3 – H₂SO₄

Fig. 3. Absorption spectra of copper tetra-4-(4'-methoxyphenoxy)phthalocyanine **4** in:
1 – chloroform; 2 – DMF; 3 – H₂SO₄

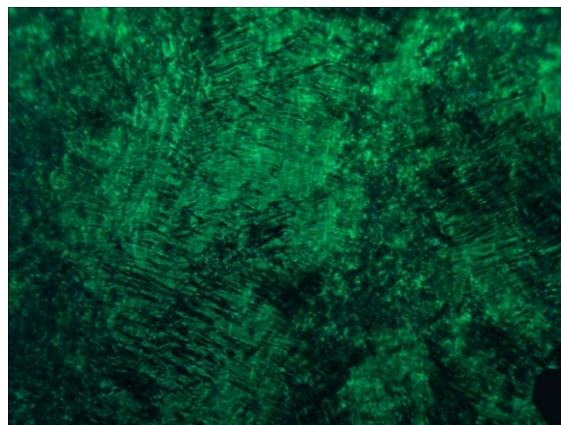
Мезоморфные свойства

Исследование жидкокристаллических свойств методом поляризационной оптической микроскопии показало, что исследуемый фталоцианин **4** является стеклующимся мезогеном, проявляя термотропный мезоморфизм колончатого типа с характерной *herring-bone* текстурой (рис. 4).

При нагревании образец переходит из твердого состояния в мезофазу при температуре 107 °С. Текстура мезофазы наблюдается до > 300 °С (предел наблюдения прибора) и при охлаждении сохраняется в застеклованном состоянии до комнатной температуры.



a



b

Рис. 4. Микрофотографии текстур: a – Col мезофаза, T = 280 °С, при нагреве, x100,
b – застеклованная Col мезофаза при комнатной температуре, при охлаждении, x100

Fig. 4. Microphotographs of textures: a – Col mesophase, T = 280 °C, at heating, x100,
b – vitrified Col mesophase at room temperature, on cooling, x100

Спектральные свойства тонких пленок

Как было показано выше, спектр поглощения исследуемого соединения в растворе хлороформа имеет типичный для фталоцианинатов вид [1]: полоса Core при 337 нм и интенсивная Q-полоса с

максимумом при 683 нм (рис. 5, кривая 1). Логарифм коэффициента экстинкции составил 5,06. Добавление РСВМ в раствор хлороформа не оказывает влияния на положение и интенсивность полос поглощения (рис. 5, кривая 2).

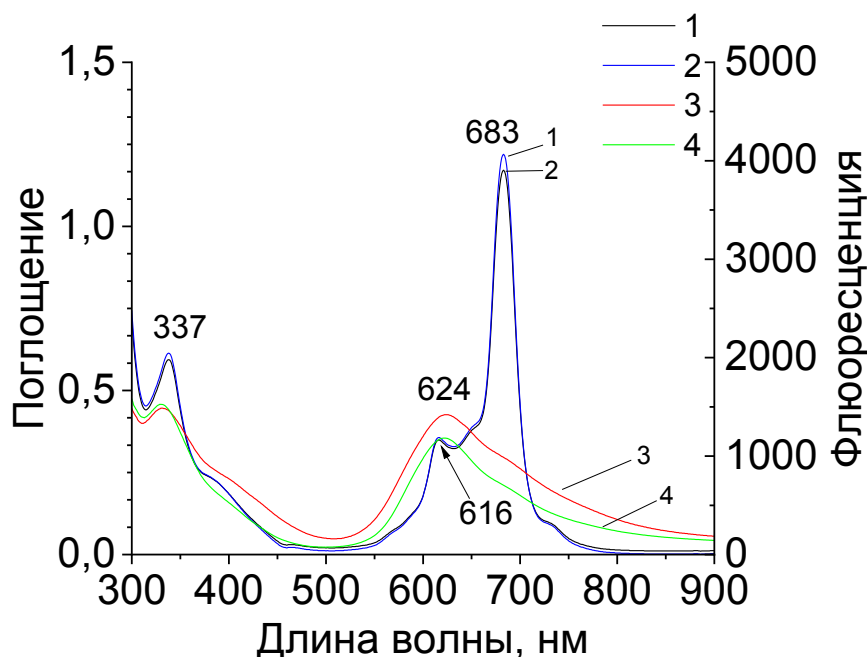


Рис. 5. Спектры поглощения: 1 – фталоцианинат меди **4** в растворе хлороформа $C = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 5,06$; 2 – раствор фталоцианината меди **4** в хлороформе с добавкой РСВМ $[n(4) : n(\text{PCBM}) = 9:1]$; 3 – пленка индивидуального фталоцианината меди **4**; 4 – пленка фталоцианината меди **4** с добавкой производного фуллерена РСВМ $[n(4) : n(\text{PCBM}) = 9:1]$

Fig. 5. Absorption spectra: 1 – chloroform solution of copper phthalocyanine **4**, $C = 6 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 5,06$; 2 – chloroform solution of copper phthalocyanine **4** with addition of PCBM $[n(4) : n(\text{PCBM}) = 9:1]$; 3 – film of individual copper phthalocyanine **4**; 4 – film of copper phthalocyanine **4** with addition of PCBM $[n(4) : n(\text{PCBM}) = 9:1]$

В спектре поглощения пленки индивидуального фталоцианината **4** наблюдается уширение полосы, при этом максимум Q-полосы гипсохромно смещается на 59 нм (рис. 5, кривая 3). Уширение и смещение Q-полосы свидетельствуют о наличии агрегационных процессов с формированием преимущественно агрегатов Н-типа. При добавлении в состав пленки производного фуллерена (РСВМ) характер кривой поглощения не изменяется, за исключением небольшого снижения интенсивности.

При изучении спектров флуоресценции растворов фталоцианината **4** в хлороформе (рис. 6, а)

был обнаружен максимум флуоресценции при 475 нм (EX 380 нм). При добавлении в раствор хлороформа РСВМ наблюдается тушение флуоресценции при 475 нм, но возникает новый интенсивный максимум при 705 нм (рис. 6, с), который происходит при возбуждении на левом скате Q-полосы поглощения (EX 655 нм), Стоксов сдвиг 22 нм. Наблюдаемый эффект, вероятно, связан с изменением электронной структуры хромофора за счет его взаимодействия с акцептором электронов – РСВМ.

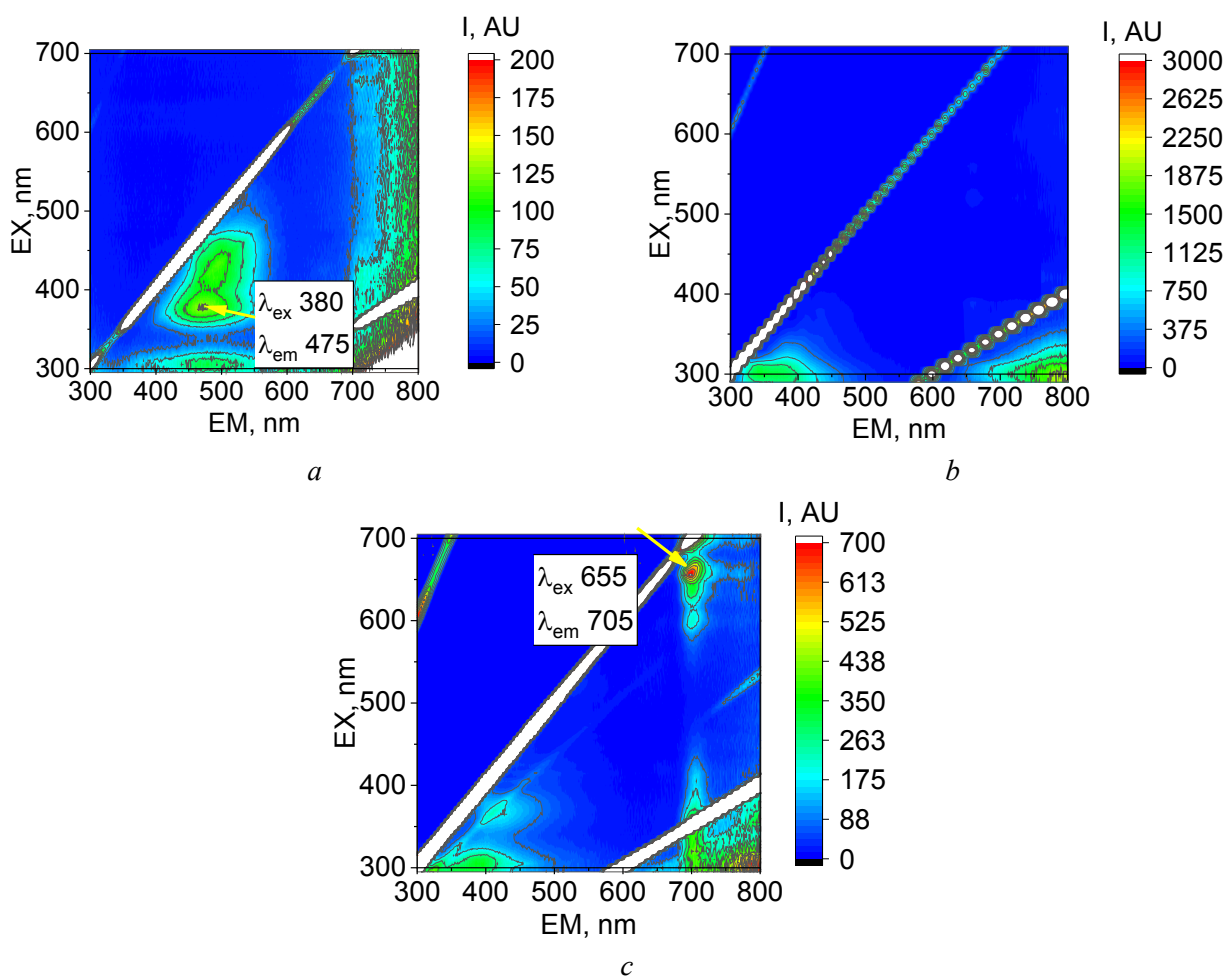


Рис. 6. Спектры флуоресценции растворов хлороформа: *a* – индивидуальный фталоцианинат меди **4**, *b* – индивидуальный PCBM, *c* – смесь **4** + PCBM

Fig. 6. Fluorescence spectra of chloroform solutions: *a* – copper phthalocyanine **4**, *b* – PCBM, *c* – mixture of copper phthalocyanine **4** with addition of PCBM

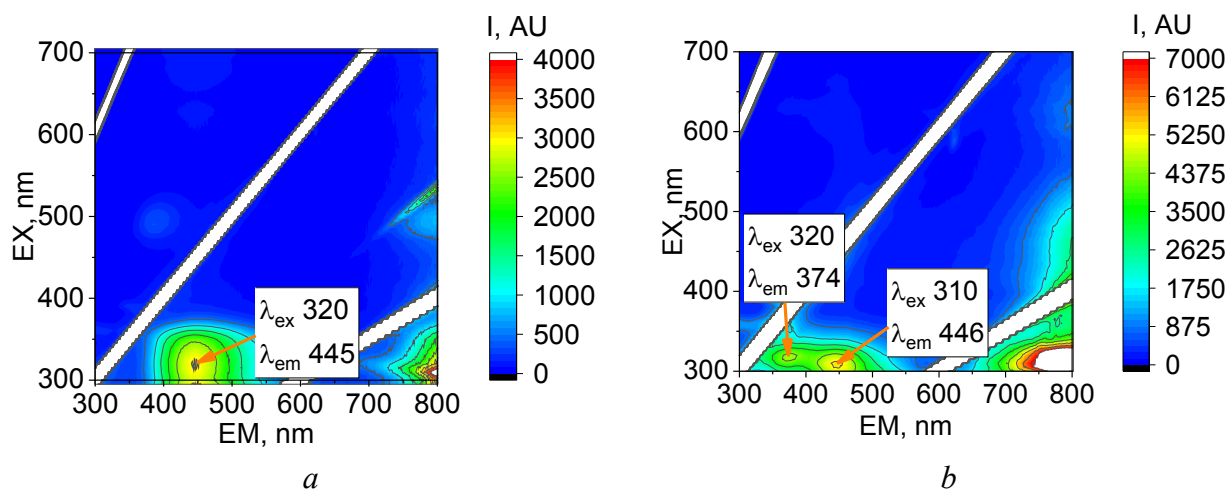


Рис. 7. Спектры флуоресценции пленок: *a* – индивидуального фталоцианината меди **4**, *b* – смеси **4** + PCBM

Fig. 7. Fluorescence spectra of thin films: *a* – individual copper phthalocyanine **4**, *b* – mixture of **4** with PCBM

В спектрах флуоресценции пленки индивидуального фталоцианината **4** (рис. 7, *a*) происходит смещение полосы флуоресценции на 30 нм по сравнению со спектром раствора (рис. 6, *a*). При добавке в пленку производного фуллерена на спектре флуоресценции наблюдаются две полосы (374 и 446 нм, рис. 7, *b*), первая из которых соответствует излучению РСВМ, а вторая – фталоцианината меди **4**. В отличие от спектров в растворе, длинноволновые полосы излучения в пленке отсутствуют.

Атомно-силовая микроскопия

Результаты исследования методом АСМ показали, что поверхность пленочных образцов фталоцианината меди **4** достаточно однородная (рис. 8, *a*), прослеживается тонкая структура из отдельных агрегатов, более четко наблюдаемых на изображении, полученном в режиме фазового контраста (рис. 8, *b*). Пленка **4** + РСВМ имеет пористую структуру (рис. 8, *c, d*), диаметр пор в среднем составляет 790 нм. Поверхность пленки между порами достаточно однородная.

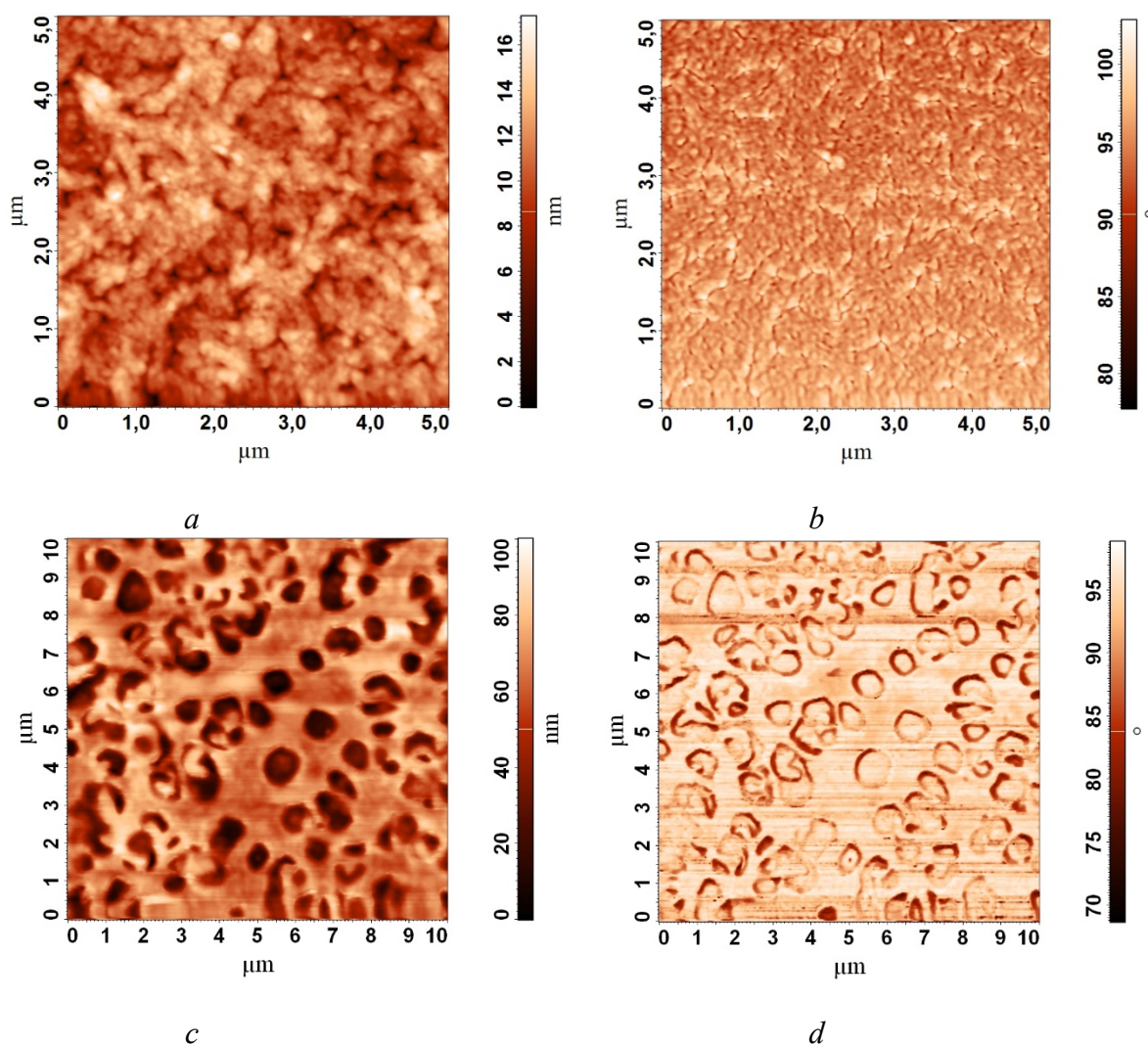


Рис. 8. АСМ изображения поверхности пленок ее фазовоконтрастное представление: фталоцианината меди **4** (*a, b*) и фталоцианината меди **4** с РСВМ (*c, d*)

Fig. 8. AFM images of the film surface and its phase contrast representation: copper phthalocyanine **4** (*a, b*) and copper phthalocyanine **4** with PCBM (*c, d*)

Средняя шероховатость пленки фталоцианината меди **4** составляет 1,5 нм (рис. 9, *a*). Анализ диаграммы распределения точек поверхности по высоте показывает наличие одного максимума (рис. 9, *b*), соответствующего среднему перепаду высот в 11 нм. Средняя шероховатость пленки **4**/PCBM составила 14,3 нм (рис. 9, *c*) за счет присутствия большого количества пор. Анализ диаграммы

распределения точек поверхности по высоте для пленки **4**/PCBM показывает наличие двух характерных перепадов высот (рис. 9, *d*). Основной максимум при 68 нм соответствует перепаду высот при переходе от поверхности пленки к сквозным порам, а предшествующий ему участок от 30 до 50 нм характеризует перепады высот непосредственно в плоскости поверхности пленки.

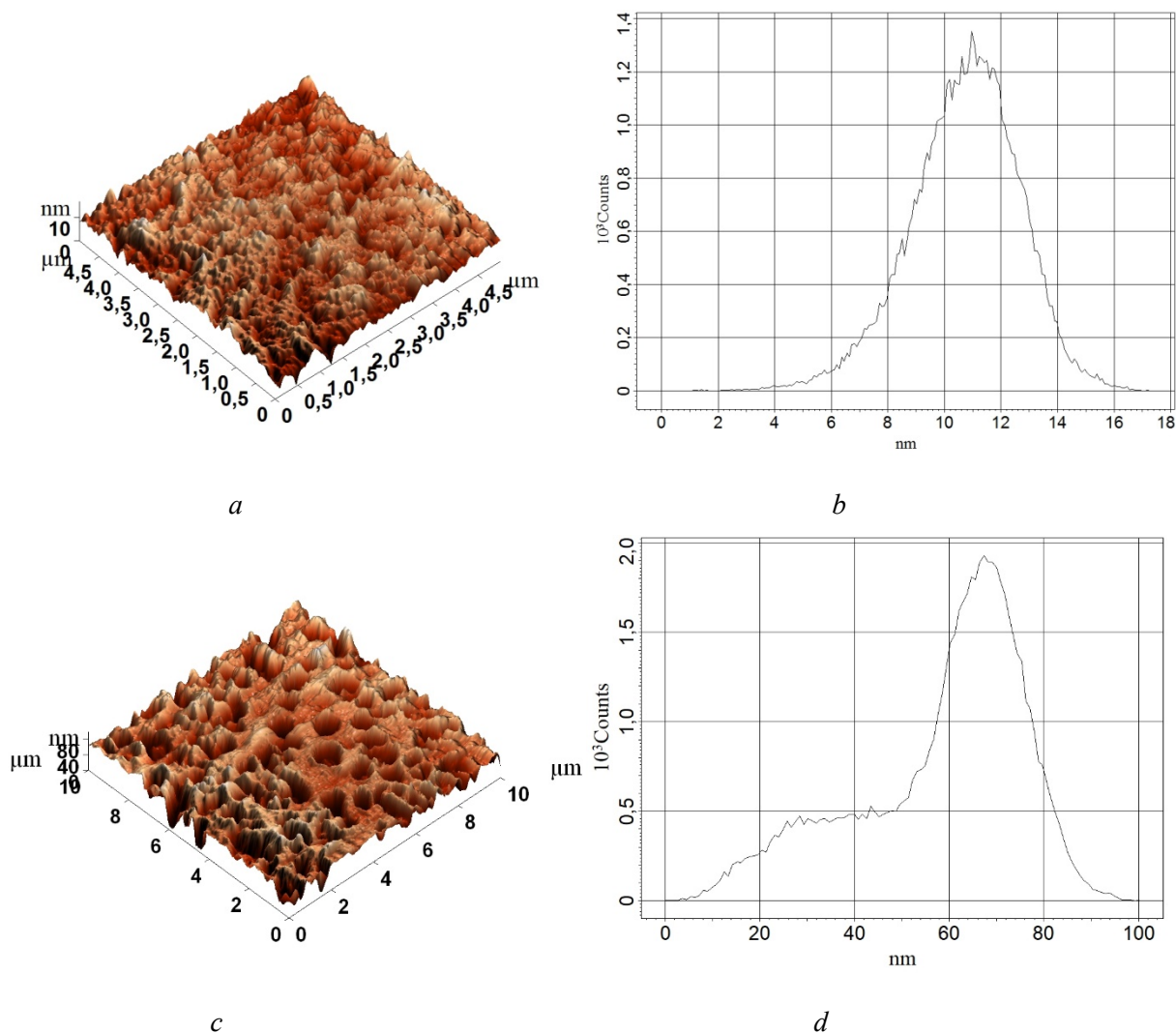
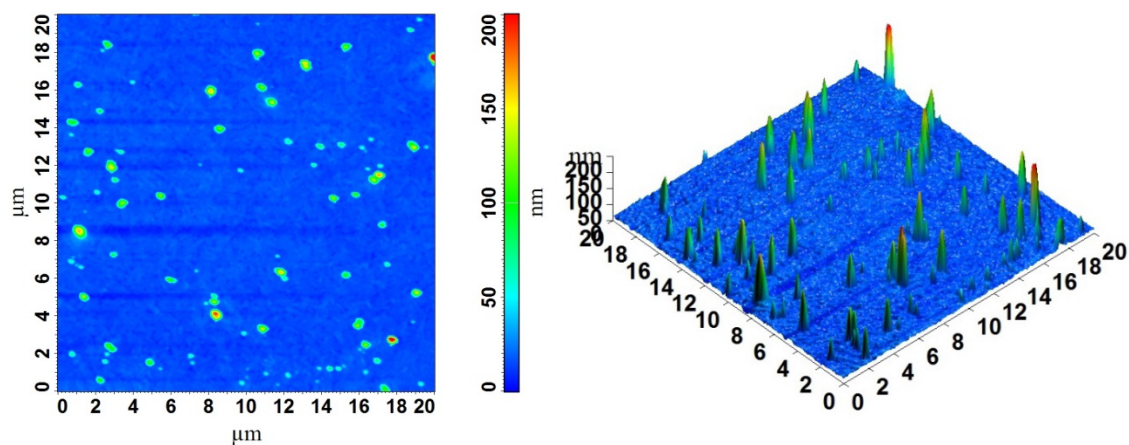


Рис. 9. Псевдотрехмерные изображения поверхности (слева) и гистограммы распределения отдельных точек по высоте (справа) для пленок: фталоцианината меди **4** (*a*, *b*) и фталоцианината меди **4** с PCBM (*c*, *d*)

Fig. 9. Pseudo-three-dimensional images of surfaces (left) and distribution histograms of individual points in height (right) for the films: copper phthalocyanine **4** (*a*, *b*) and copper phthalocyanine **4** with PCBM (*c*, *d*)

В то же время следует отметить, что на преобладающей ровной поверхности пленки фталоцианината меди **4** наблюдаются регулярные отдельные крупные частицы (рис. 10), высота которых от-

носительно поверхности пленки составляет в среднем 80 нм при диаметре порядка 550 нм (рис. 9). Средняя шероховатость пленки с учетом наличия данных частиц составляет 4 нм.

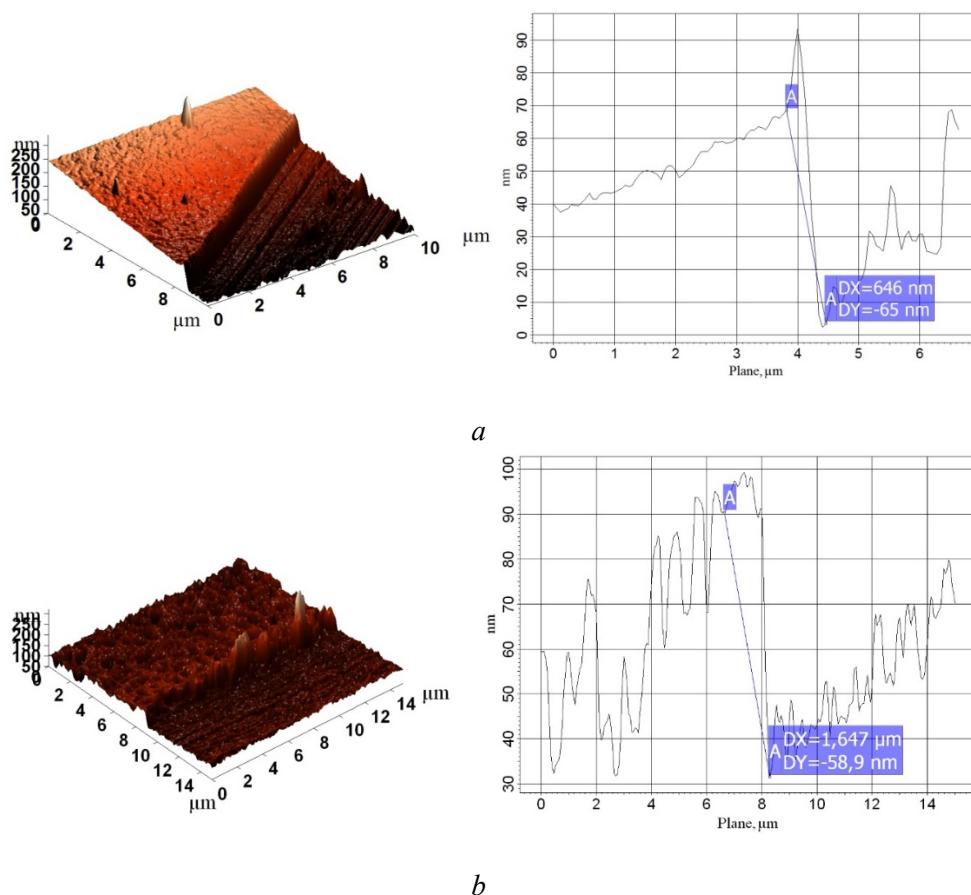


a

b

Рис. 10. Отдельные крупные частицы на поверхности пленки фталоцианината меди 4: изображение поверхности (a) и ее псевдотрехмерное представление (b)

Fig. 10. Separate particles on the film surface of copper phthalocyanine 4: surface image (a) and its pseudo-3D representation (b)



b

Рис. 11. Толщины пленок, измеренные методом АСМ:
 a – пленка фталоцианината меди 4; b – пленка фталоцианината меди 4 с PCBM

Fig. 11. Film thicknesses measured by AFM:
 a – copper phthalocyanine 4; b – copper phthalocyanine 4 with PCBM

Методом атомно-силовой микроскопии была также измерена толщина полученных пленок, которая составила порядка 65 нм для пленки индивидуального фталоцианината меди **4** (рис. 11, *a*) и 60 нм – для пленки фталоцианината меди **4**/PCBM (рис. 11, *b*). Измерения проводились на участке, где часть пленок была удалена методом скрайбирования.

Фотоэлектрические свойства пленок

Фотоэлектрическое напряжение, индуцируемое прямоугольными импульсами арсенид-галлиевых светодиодов ($\lambda = 450$ нм, $P = 44$ мВт и $\lambda = 660$ нм, $P = 20$ мВт; λ – длина волны света, P – общая мощность излучения падающего на апертуру образца), регистрировали на тонкопленочных образцах (40–100 нм) как индивидуального фталоцианината меди **4**, так и с добавкой PCBM, как показано на рис. 12. Образцы представляли собой сэндвичевые струк-

туры: активный слой фотоактивного вещества помещали между двумя электродами – прозрачным электродом из ИТО и алюминиевым непрозрачным электродом. Площадь перекрытия электродов составляла $S = 14$ мм². Поскольку нашей главной задачей было установление лишь принципиального влияния PCBM на фотонапряжение, то в конструкции ячеек отсутствовали электрон-дырочные проводящие слои, обычно существенно улучшающие эффективность преобразования, а также не предпринимались никакие специальные меры для изоляции фотоактивного слоя от атмосферы. Фотопреобразователь на основе ячейки с индивидуальным фталоцианинатом меди **4** работал в режиме генератора напряжения, когда $R_n \gg R_g$, $R_n = 50$ кОм (где R_n – сопротивление нагрузки, а R_g – внутреннее сопротивление фотопреобразователя); а в случае ячейки **4**/PCBM – в режиме генератора тока, когда $R_n \ll R_g$.

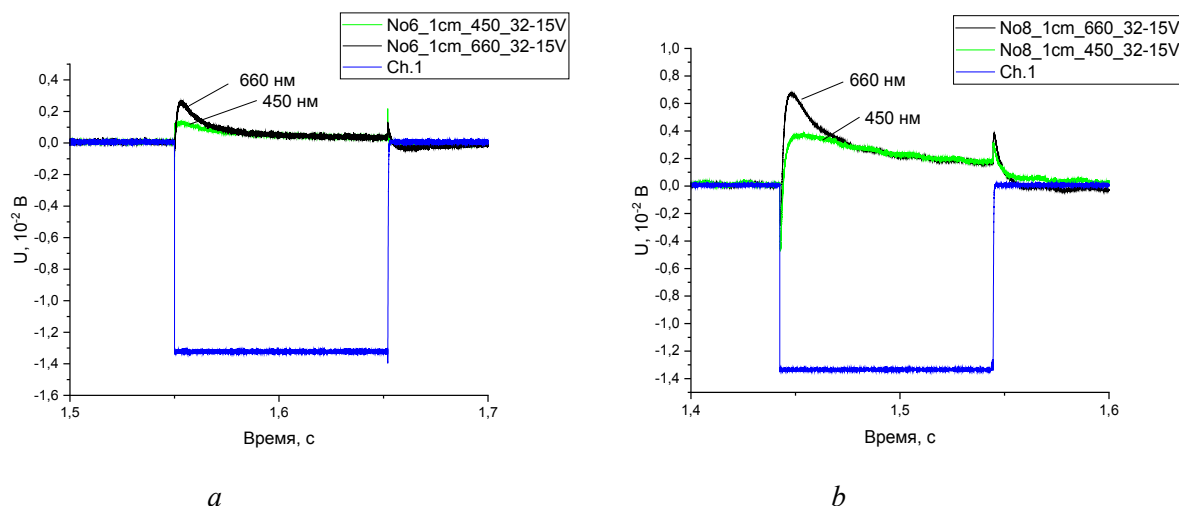


Рис. 12. Фотоотклик пленок на воздействие лазером с длинами волн 450 нм и 660 нм: *a* – пленка индивидуального фталоцианината меди **4** (емкость образца $C = 5,8$ нФ, сопротивление $R = 18$ кОм на частоте $f = 1$ кГц), *b* – пленка фталоцианината меди **4** с добавкой PCBM ($C = 6,6$ нФ и $R = 640$ кОм на частоте $f = 1$ кГц)

Fig. 12. The photoresponse to laser irradiation with wavelengths of 450 nm and 660 nm: *a* – film of individual copper phthalocyanine **4** (sample capacitance $C = 5.8$ nF, resistance $R = 18$ kΩ at a frequency $f = 1$ kHz), *b* – film of copper phthalocyanine **4** with the addition PCBM ($C = 6.6$ nF and $R = 640$ kΩ at $f = 1$ kHz)

Наличие в фотоактивном слое добавки PCBM приводило к двукратному возрастанию фотонапряжения (рис. 13, *b*) по сравнению с индивидуальным фталоцианинатом меди (рис. 13, *a*). Быстрый переходный процесс при включении света имел отрицательную полярность, отражающую процессы на границе раздела анод-органический полупроводник, в то время как положительный выброс происходил от частичного дифференцирования сигнала.

Как известно, в малосигнальном приближении фотодиоды хорошо описываются эквивалентной схемой, представляющей собой интегрирующую цепочку, хорошо воспроизводящую прямоугольный импульс. При определенных условиях прямоугольный импульс частично искажается из-за необходимости учета свето-индуцированных изменений эквивалентной схемы, как показано в работе [26].

В этом случае в эквивалентную схему следует добавить дифференцирующую цепочку на основе рекомбинационного сопротивления и светоиндуцированной емкости. Само появление особенности в переходном токе является признаком наличия в фотопреобразователе глубоких дефектных уровней, являющихся источником деградации фотодиода. Таким образом, метод переходного тока или напряжения позволяет исследовать временную стабильность органических фотопреобразователей [27, 28].

Пленочные образцы **4** и **4**/PCBM, вновь испытанные через один год после выдержки в темноте, проявили разное поведение: пленка **4** деградировала, а в пленке **4**/PCBM фотоэлектрический отклик усилился (рис. 13). Интересно отметить, что эффект восстановления и усиления фотовольтаического эффекта после выдержки образца в темноте типичен для перовскитных фотодиодов и до сих пор не нашел однозначного объяснения [29].

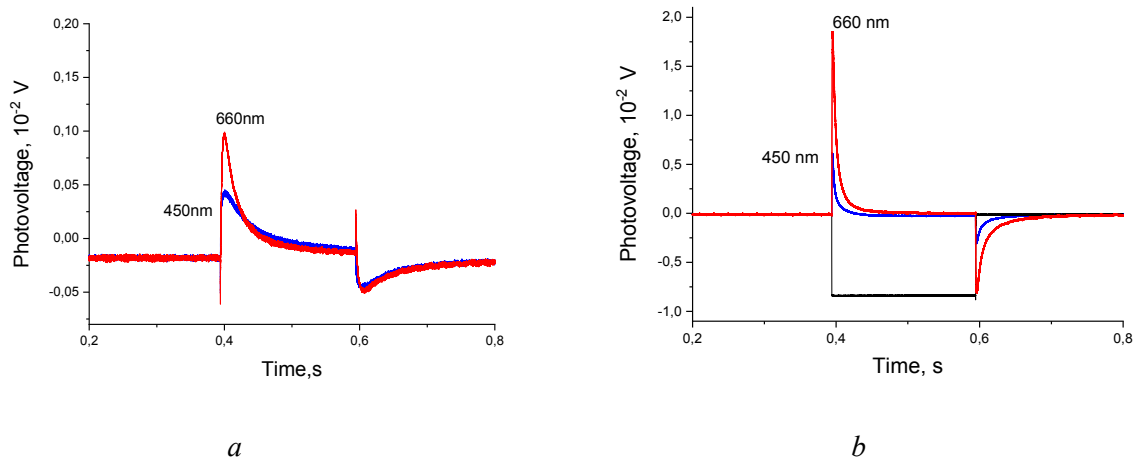


Рис. 13. Фотоотклик пленок через год выдержки в темноте: *a* – пленка индивидуального фталоцианината меди **4**, *b* – пленка фталоцианината меди **4** с добавкой PCBM

Fig. 13. Photoresponse after a year of exposure in the dark: *a* – film of individual copper phthalocyanine **4**, *b* – film of copper phthalocyanine **4** with the addition PCBM

В настоящее время фотовольтаический эффект на гибридных органо-неорганических соединениях является горячей темой для множества мировых научных центров. При этом исследование чисто органических соединений для нужд фотовольтаики также продолжает развиваться и весьма успешно [30]. В перспективе органические химически устойчивые мезогенные материалы фталоцианинового ряда, не имеющие в своем составе тяжелых атомов металла, обладавая повышенной электронно-дырочной подвижностью, могли бы составить конкуренцию неорганическим фотопроводникам ввиду отсутствия токсичности как в процессе эксплуатации, так и в процессе их утилизации. В свою очередь, для органических материалов существует ряд фундаментальных проблем, затрудняющих их использование в качестве эффективных фотопреобразователей, как, например, сравнительно

небольшое значение массовой плотности органических материалов, имеющее своим следствием низкое значение статической диэлектрической проницаемости, что приводит к большой энергии связи экситонного состояния. Тем не менее имеющиеся технологические подходы на основе концепции объемного гетероперехода [31] позволяют эффективно проводить диссоциацию экситонов на гетерофазной границе, что дает возможность получить для донорно-акцепторных систем вполне приемлемые значения коэффициента преобразования (более 10 %) и значительно увеличить время жизни фотодиодов на их основе [32].

Таким образом, хотя в настоящее время перспективы солнечной энергетики на основе перовскитных материалов выглядят наиболее многообещающими [33], тем не менее следует не оставлять

поиска новых фотовольтаических материалов среди многообразия органических веществ и их композиций, в том числе и в композициях с неорганическими соединениями.

Заключение

Синтезирован и охарактеризован новый представитель уникального ряда мезогенов без протяженных алифатических заместителей – тетра-4-(метоксифенокси)фталоцианинат меди. Соединение проявляет колончатую гексагональную мезофазу в широком диапазоне температур и стеклется с сохранением текстуры мезофазы. Мезоген обладает флуоресценцией в растворе хлороформа и в тонких пленках, формируемых методом спин-коатинга.

Согласно исследованиям спектров поглощения и АСМ получаемые пленки содержат в своей основе мономерные формы мезогена и незначительное количество агрегатов. Интенсивность флуоресценции мезогена снижается при добавлении замещенного фуллерена как в раствор, так и в пленочную структуру, что может свидетельствовать о сенсорных свойствах синтезированного соединения.

Исследование фотофизических характеристик пленок показало наличие фотонапряжения у индивидуального производного медного комплекса фталоцианина, которое возросло в два раза в его композиции с замещенным фуллереном. Было найдено, что фотовольтаический отклик в пленке на основе индивидуального фталоцианината через год значительно уменьшился, в то время как в пленке с добавкой РСВМ вырос в три раза в сравнении с первоначальным значением для свежеприготовленного образца. Такое поведение фотодиодов на основе фталоцианин-фуллереновых композиций нетипично и было обнаружено впервые.

Благодарность: Работа выполнена при поддержке: РФФИ (№ 21-73-20057) в части формирования и исследования свойств тонкопленочных материалов; Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2020-0006 в рамках госзадания для Ивановского государственного университета) в части синтеза и исследования свойств растворов. Характеризация синтезированных соединений проведена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение № 075-15-2021-671). С. В. Яблонский выражает благодарность Минобрнауки РФ за поддержку в рамках госзадания.

Acknowledgments: The work was financially supported by: the Russian Science Foundation (grant no. 21-73-20057) in terms of the formation and study of thin-film materials properties; Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. FZZM-2020-0006 for Ivanovo State University) in terms of the synthesis and solution properties study. The characterization of the synthesized compounds was carried out using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of Ivanovo State Technical University (supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, agreement no. 075-15-2021-671). S.V. Yablonskii expresses his gratitude to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for support within the state task framework.

Список источников / References

1. 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., Maizlish V.E. Modified phthalocyanines and their structural analogues / ed. O. I. Koifman. M. : Krasand, 2012, 480 p.]
2. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., von Borczyskowski Ch., Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Diodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrбу S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. Macroheterocyclic compounds – a key building block in new functional materials and molecular devices. *Macroheterocycles*, 2020, **13** (4), 311–467.
DOI: 10.6060/mhc200814k.
3. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. Электрофизические, фотоэлектрические и оптические свойства модифицированного фталоцианина // Успехи химии порфиринов / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 190–222. [Shaposhnikov G.P., Kulinich V.P., Maizlish V.E. Electrophysical, photoelectric and optical properties of

- modified phthalocyanine. *Advances in Chemistry of Porphyrins* / ed. O.A. Golubchikov. St. Petersburg: Research Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 1999, **2**, 190–222].
4. Demus D. Chemical Structure and Mesogenic Properties. *Handbook of Liquid Crystal: Fundamentals* / ed. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. Publisher: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998, **1**, ch. 6, 133–187. DOI: 10.1002/9783527620760.
 5. Усольцева Н. В., Акопова О. Б., Быкова В. В. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с. [Usoltseva N.V., Akopova O.B., Bykova V.V. Liquid crystals: discotic mesogens / ed. N.V. Usoltseva. Ivanovo: Ivan. state un-t, 2004. 546 p.].
 6. Пашковская А. А., Перевощикова И. В., Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Котова Е. А., Антоненко Ю. Н. Взаимодействие тетразамещенного катионного фталоцианина алюминия с искусственными и природными мембранами // *Биохимия*. 2009. Т. 74, № 9. С. 1252–1259. [Pashkovskaya A.A., Perevoshchikova I.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Kotova E.A., Antonenko Yu.N. Interaction of tetrasubstituted cationic aluminum phthalocyanine with artificial and natural membranes. *Biochemistry*, 2009, **74** (9), 1252–1259.
 7. Знойко С. А., Елизарова А. П., Кустова Т. В., Наконечная А. Н. Комплексы эрбия и лутетия «сэндвичевого» типа, содержащие фрагменты тетраантрахинонопорфиразина и замещенных фталоцианинов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64, вып. 4. С. 42–51. [Znoiko S.A., Elizarova A.P., Kustova T.V., Nakonechnaya A.N. Erbium and sandwich-type lutetium complexes containing fragments of tetraanthrachinoporphyrazine and substituted phthalocyanines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech], 2021, **64** (4), 42–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6380].
 8. Lo P.C., Rodríguez-Morgade M.S., Pandey R.K., Ng D., Torres T., Dumoulin F. The unique features and promises of phthalocyanines as advanced photosensitisers for photodynamic therapy of cancer. *Chem. Soc. Rev.* 2020, **49** (4), 1041–1056. DOI: 10.1039/C9CS00129H.
 9. Yamamoto S., Dudkin S.V., Kimura M., Kobayashi N. Phthalocyanine synthesis. *Handbook of Porphyrin Science. With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine* / eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2019, **45**, 1–167.
 10. Усольцева Н. В., Казак А. В., Смирнова А. И., Гиричева Н. И., Марченкова М. А., Якунин С. Н., Рогачев А. В. Надмолекулярная организация плавающих слоев фталоцианинов «push-pull»-типа и тонкопленочных наноматериалов на их основе // *Органические и гибридные наноматериалы. Получение и перспективы применения: монография* / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017. Глава 8. С. 212–258. [Usoltseva N.V., Kazak A.V., Smirnova A.I., Giricheva N.I., Marchenkova M.A., Yakunin S.N., Rogachev A.V. Supramolecular organization of floating layers of phthalocyanines “push-pull”-type and thin-film nanomaterials based on them. *Organic and hybrid nanomaterials. Obtaining and prospects for application: monograph* / ed. V.F. Razumov, M.V. Klyuev. Ivanovo: Ivan. state un-t, 2017, Ch. 8, 212–258].
 11. Claessens C.G., Hahn U., Torres T. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. *Chem. Records*, 2008, **8**, 75–97. DOI: 10.1002/tcr.20139.
 12. Tolbin A.Yu., Pushkarev V.E., Balashova I.O., Dzuban A.V., Tarakanov P.A., Trashin S.A., Tomilova L.G., Zefirov N.S. A highly stable double-coordinated 2-hydroxy-tri(*tert*-butyl)-substituted zinc phthalocyanine dimer: synthesis, spectral study, thermal stability and electrochemical properties. *New J. Chem.*, 2014, **38**, 5825–5831. DOI: 10.1039/C4NJ00692E.
 13. Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, **104** (19), 5245–5247. DOI: 10.1021/ja00383a050.
 14. Laschat S., Baro A., Steinke N., Giesselmann F., Hagele C., Scalia G., Judele R., Kapatsina E., Sauer S., Schreivogel A., Tosoni M. Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics. *Ang. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 4832–4887. DOI: 10.1002/anie.200604203.
 15. Усольцева Н. В. Жидкокристаллические свойства порфиринов и родственных соединений // *Успехи химии порфиринов* / под ред. О. А. Голубчикова. СПб. : Изд-во НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2, гл. 7. С. 142–166. [Usoltseva N.V. Liquid-crystal properties of porphyrins and related compounds. *Advances in Chemistry of Porphyrins* / ed. O.A. Golubchikov. St. Petersburg: Publishing House of the Research Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 1999, **2**, ch. 7, 142–166. (in Russ.)].
 16. Znoiko S.A., Mikhailova A.I., Akopova O.B., Bumbina N.V., Usoltseva N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. Synthesis of Cu(II) and Ni(II) phthalocyanines bearing nitro and 4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy groups. *Macroheterocycles*, 2018, **11** (1), 41–51. DOI: 10.6060/mhc180169z.
 17. Znoiko S.A., Akopova O.B., Bumbina N.V., Usoltseva N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G. Nucleophilic substitution in 4-bromo-5-nitrophthalodinitrile. XI. Preparation, properties and prediction of mesomorphism in mixed –substituted phthalocyanines containing aryloxy and benzotriazole fragments. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, **84** (4), 708–714. DOI: 10.1134/S1070363214100387.

18. Nakamura H., Sugiyama K., Ohta K., Yasutake M. Phthalocyanine-based discotic liquid crystals switching from a molten alkyl chain type to a flying-seed-like type. *Mater. Chem. C.*, 2017, **5**, 7297–7306. DOI: 10.1039/C7TC01197K.
19. Yoshioka M., Ohta K., Yasutake M. Flying-seed-like liquid crystals. Part 4: A novel series of bulky substituents inducing mesomorphism instead of using long alkyl chains. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 13828–13839. DOI: 10.1039/C4RA13474E.
20. Watarai A., Ohta K., Yasutake M. Flying-seed-like mesogens. Part 6: Synthesis and mesomorphism of phthalocyanine derivatives substituted by pentafluorosulfanylphenoxy group. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2016, **20** (7), 822–832. DOI: 10.1142/S1088424616501005.
21. Yue Han, Donghao Tang, Guangxing Wang, Ying Guo, Heng Zhou, Wenfeng Qiu, Tong Zhao. Low melting phthalonitrile resins containing methoxyl and/or allyl moieties: Synthesis, curing behavior, thermal and mechanical properties. *Eur. Polymer Journal*, 2019, **111**, 104–113. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2018.12.017.
22. Дайер Д. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 1970. 164 с. [Dyer D.R. Applications of absorption spectroscopy of organic compounds. Moscow: Chemistry, 1970, 164 p. (in Russ.)].
23. Сидоров А. Н., Котляр И. П. Инфракрасные спектры фталоцианинов. I. Влияние кристаллической структуры и центрального металла на молекулу фталоцианина в твердом состоянии // *Оптика и спектроскопия*, 1961, Т. 11, вып. 2. С. 175–184. [Sidorov A.N., Kotlyar I.P. Infrared spectra of phthalocyanines. I. Influence of the crystal structure and the central metal on the phthalocyanine molecule in the solid state. *Optics and Spectrum*, 1961, **11** (2), 175–184].
24. Wöhrle D., Meyer G., Wahl B. Polymere phthalocyanine und ihre vorstufen. 1. Reaktive oktafunktionelle phthalocyanine aus 1,2,4,5-tetracyanbenzol. *J. Macromol. Chem.*, 1980, **181** (10), 2127–2135. DOI: 10.1002/macp.1980.021811010.
25. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с. [Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka, 1978. 280 p. (in Russ.)].
26. Яблонский С. В., Боднарчук В. В., Юдин С. Г. Нелинейная электрическая модель переходного фотоэлектрического тока в органическом фотодиоде // *ЖЭТФ*. 2020. Т. 157, № 3. С. 532–538. [Yablonsky S.V., Bodnarchuk V.V., Yudin S.G. Nonlinear electrical model of transient photovoltaic current in an organic photodiode. *ZhETF*, 2020, **157** (3), 532–538 (in Russ.). DOI: 10.31857/S0044451020030141].
27. Yao Y., Sun X., Ding B., Li D.-L., Hou X., Wu C.-Q. A combined theoretical and experimental investigation on the transient photovoltage in organic photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96** (20), 203306. DOI: 10.1063/1.3431289.
28. Kronik L. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Sci. Rep.*, 1999, **37** (1–5), 1–206. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00002-3.
29. Domanski K., Roose B., Matsui T., Saliba M., Turren-Cruz S.-H., Correa-Baena J.-P., Abate A. Migration of cations induces reversible performance losses over day/night cycling in perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10** (2), 604–613. DOI: 10.1039/c6ee03352k.
30. Li S., Zhan L., Sun C., Zhu H., Zhou G., Yang W., Chen H. Highly efficient fullerene-free organic solar cells operate at near zero HOMO offsets. *Am. Chem. Soc.*, 2019, **141** (7), 3073–3082. DOI: 10.1021/jacs.8b12126.
31. Huang Y., Kramer E.J., Heeger A.J., Bazan G.C. Bulk heterojunction solar cells: morphology and performance relationships. *Chem. Rev.*, 2014, **114** (14), 7006–7043. DOI: 10.1021/cr400353v.
32. Ali F., Sharma A., Tiwari J.P., Chand S. Extended interface layer concept for higher stability and improvement of life time in bulk heterojunction solar cells. *AIP Adv.*, 2015, **5** (2), 027108. DOI: 10.1063/1.4907986.
33. Frolova L.A., Anokhin D.V., Piryazev A.A., Luchkin S.Y., Dremova N.N., Stevenson K.J., Troshin P.A. Highly efficient all-inorganic planar heterojunction perovskite solar cells produced by thermal coevaporation of CsI and PbI₂. *Phys. Chem. Lett.*, 2016, **8** (1), 67–72. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02594 10.1021/acs.jpcclett.6b02594.

Вклад авторов:

¹Смирнова А. И. – исследование спектральных и мезоморфных свойств, приготовление пленочных образцов, подготовка статьи.

²Кулев В. А. – исследование спектральных свойств образцов в растворах и пленках, приготовление пленочных образцов, обработка данных АСМ.

³Рассолова А. Е. – синтез фталоцианината меди и прекурсора, характеристика синтезированных соединений.

⁴Майзлиш В. Е. – постановка синтетической задачи и обсуждение результатов.

⁵Холодков И. В. – АСМ исследования.

⁶Яблонский С. В. – фотофизические исследования.

⁷Тихомирова Т. В. – характеристика синтезированных соединений.

⁸Александровский В. В. – характеристика синтезированных структур методом ЯМР.

⁹Абрамов И. Г. – постановка синтетической задачи.

¹⁰Глуховской Е. Г. – постановка задачи и обсуждение результатов.

¹¹Усольцева Н. В. – постановка задачи и обсуждение результатов.

Contribution of the authors:

¹**Smirnova A.I.** – spectral and mesomorphic properties, preparation of film samples, discussion, article preparation.

²**Kulev V.A.** – spectral properties in solutions and films, preparation of film samples, processing AFM data.

³**Rassolova A.E.** – synthesis of copper phthalocyaninate and its precursor, characterization of synthesized compounds.

⁴**Maizlish V.E.** – synthesis conceptualization and supervision, discussion.

⁵**Kholodkov I.V.** – AFM research.

⁶**Yablonskii S.V.** – photophysical experiment.

⁷**Tikhomirova T.V.** – characterization of synthesized compounds.

⁸**Aleksandriiskii V.V.** – NMR characterization.

⁹**Abramov I.G.** – synthesis conceptualization.

¹⁰**Glukhovskoy E.G.** – finding acquirement, administration, study design, discussion.

¹¹**Usol'tseva N.V.** – finding acquirement, experiment conceptualization, discussion, supervision.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-5234-1283>

²<https://orcid.org/0000-0002-3929-7636>

³<https://orcid.org/0000-0002-0320-6376>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-5423-3297>

⁵<https://orcid.org/0000-0003-1990-1143>

⁶<https://orcid.org/0000-0003-0287-0483>

⁷<https://orcid.org/0000-0002-7920-3921>

⁸<https://orcid.org/0000-0002-7986-6573>

⁹<https://orcid.org/0000-0002-8204-1660>

¹⁰<https://orcid.org/0000-0002-8282-3638>

¹¹<https://orcid.org/0000-0001-8963-8024>

Поступила 17.10.2022, одобрена 10.11.2022, принята 15.11.2022

Received 17.10.2022, approved 10.11.2022, accepted 15.11.2022