



# Лаборатория химии

# фталоцианиновых красителей



Руководитель:

**Андрей Викторович Зиминов**

к.х.н., доцент, зам. зав. кафедрой ХТОКиФС

E-mail: [ziminov@technolog.edu.ru](mailto:ziminov@technolog.edu.ru)

VK: <https://vk.com/avziminov>



<https://vk.com/club159595>





# Металлофталочинины для медицинского применения в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака и антимикробной фотодинамической терапии

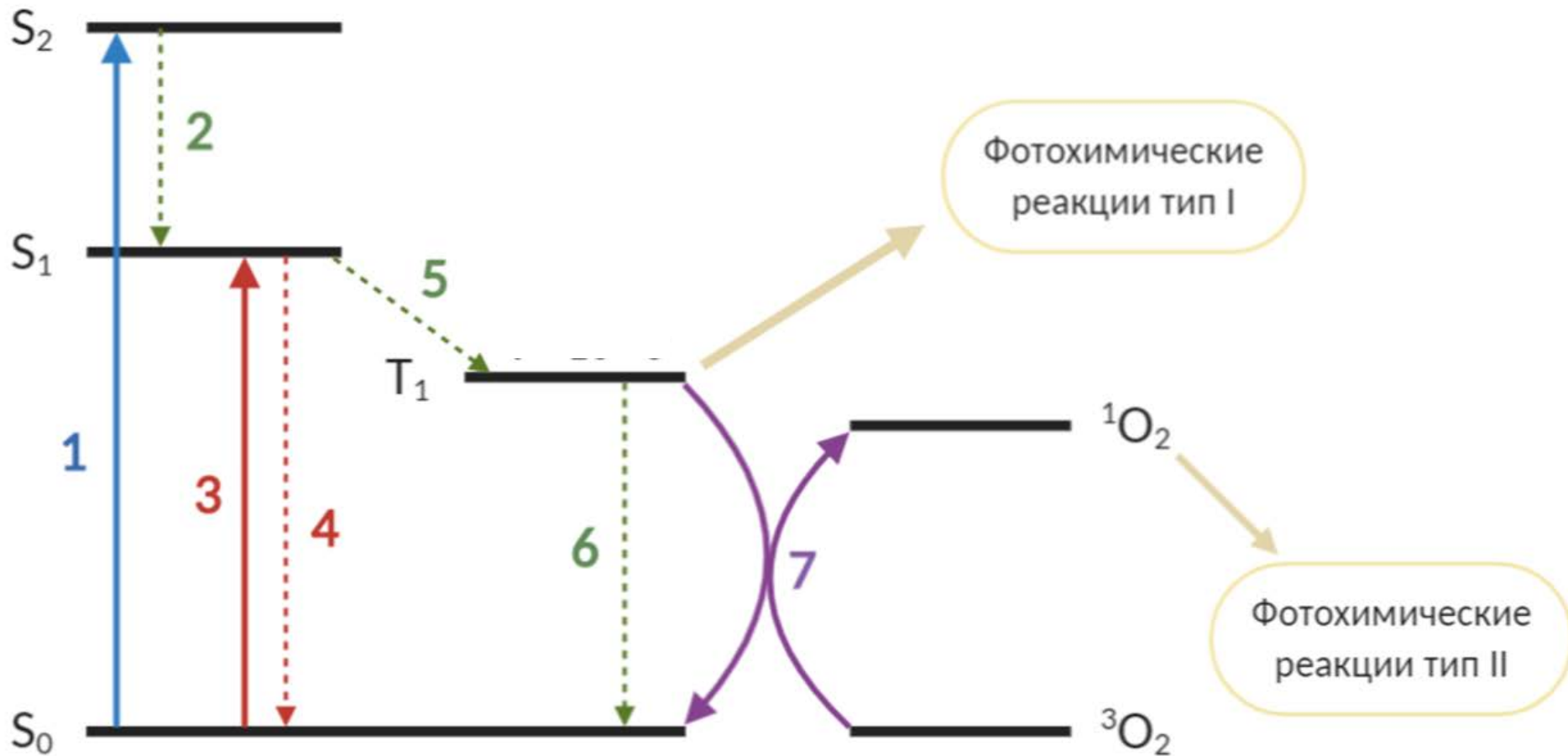
## Основные задачи лаборатории:

- Разработка методов синтеза металлофталочининов с азотсодержащими гетероциклическими заместителями
- Исследование фотофизических свойств металлофталочининов
- Исследование фотохимических свойств металлофталочининов



# Объекты исследования

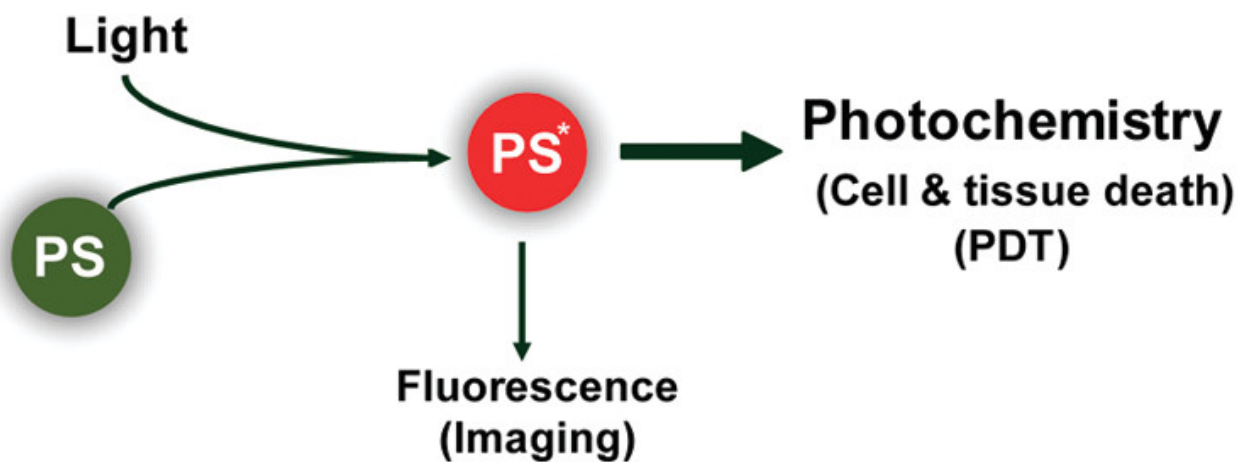
**Фотосенсибилизаторы** – молекулы – «антенны», поглощающие кванты видимого света и передающие энергию на молекулы кислорода, переводя их в возбужденное синглетное состояние (активные формы кислорода).



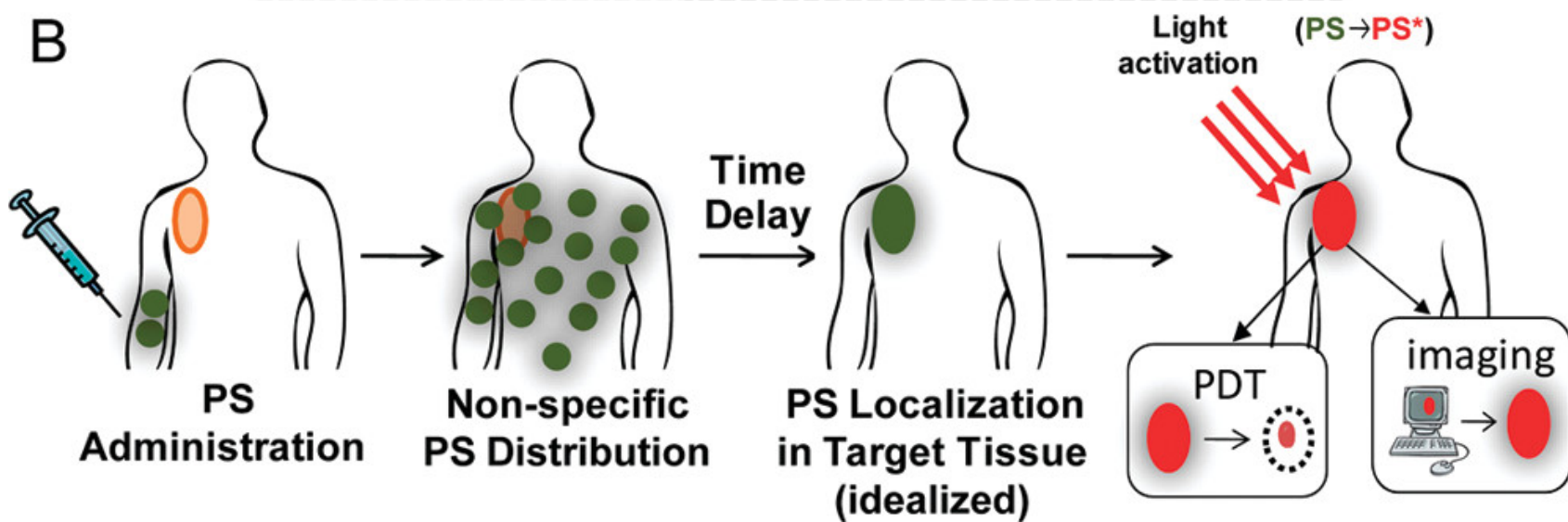


A

Схематическое изображение последовательности введения, локализации и световой активации. ФС для ФДТ или флуоресцентной визуализации.



B



*Chem. Rev.* 2010, 110, 5, 2795–2838

<https://doi.org/10.1021/cr900300p>



## **Идеальный фотосенсибилизатор для ФДТ**

**должен ответить следующим требованиям:**

- 1) быть химически чистым, известного состава и относительно простым, с воспроизводимым методом синтеза;
- 2) обеспечивать высокую селективность накопления в опухоли по сравнению с нормальной тканью;
- 3) иметь минимальную темновую фототоксичность и проявлять цитотоксичность только при облучении светом определенной длины волны;
- 4) отсутствие общей токсичности фотосенсибилизатора;
- 5) иметь высокий квантовый выход триплетного состояния с энергией триплетного уровня  $> 94$  кДж/моль (энергия возбуждения, необходимая для образования синглетного кислорода) с продолжительным временем жизни для эффективного образования синглетного кислорода;
- 6) иметь выраженное поглощение в красной части видимого спектра с высоким коэффициентом экстинкции ( $\lambda_{\max}$  в диапазоне 600-800 нм, так называемое «терапевтическое окно»), где проникновение света в ткани максимально и где энергия кванта света достаточна, чтобы генерировать синглетный кислород;
- 7) отсутствие агрегации фотосенсибилизатора в водных растворах, приводящей к падению квантового выхода генерации синглетного кислорода.

# Новое направление ФДТ – антибактериальная фотодинамическая терапия (аФДТ)

Существует несколько классов антибиотиков в соответствии мишеням их действия. Наиболее значительными среди них являются: **ингибиторы биосинтеза клеточной стенки, белков и нуклеиновых кислот.**

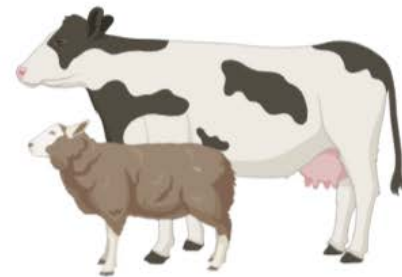
## Антибиотикорезистентность



Черезмерный прием антибиотиков



Отказ от приема антибиотиков



Избыточность использования антибиотиков в сельском хозяйстве



Низкий инфекционный контроль в поликлиниках и больницах



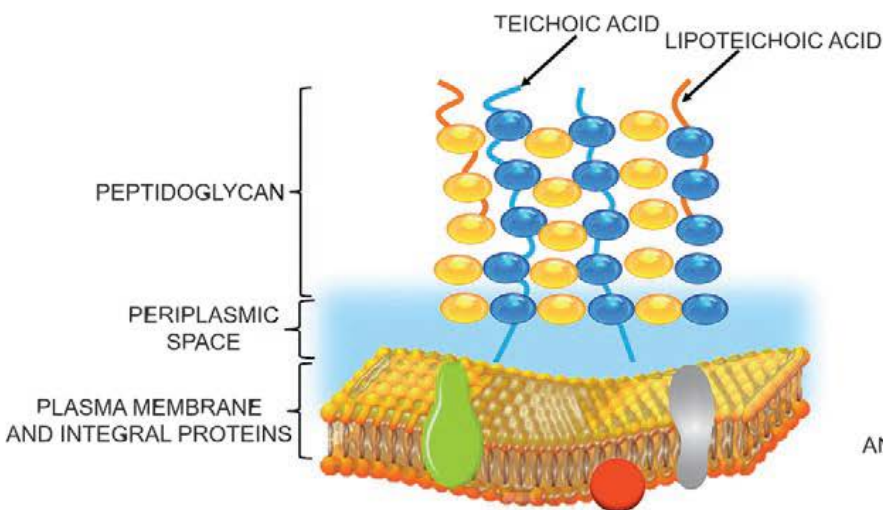
Плохая гигиена и санитария



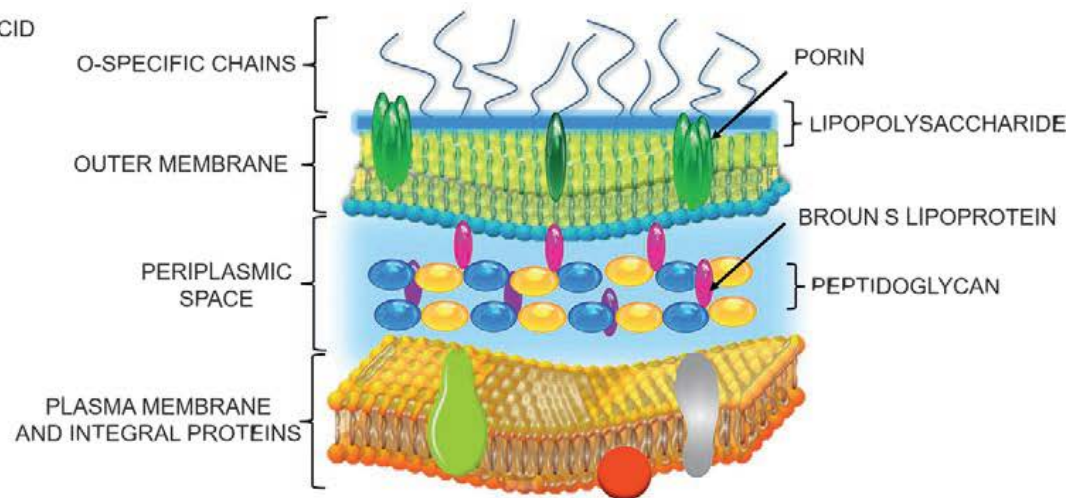
Недостаток быстрых лабораторных тестов

Клеточная стенка обеспечивает форму и необходимую жесткость бактерии и защищает ее от неблагоприятного воздействия внешней среды

Gram(+) cell wall

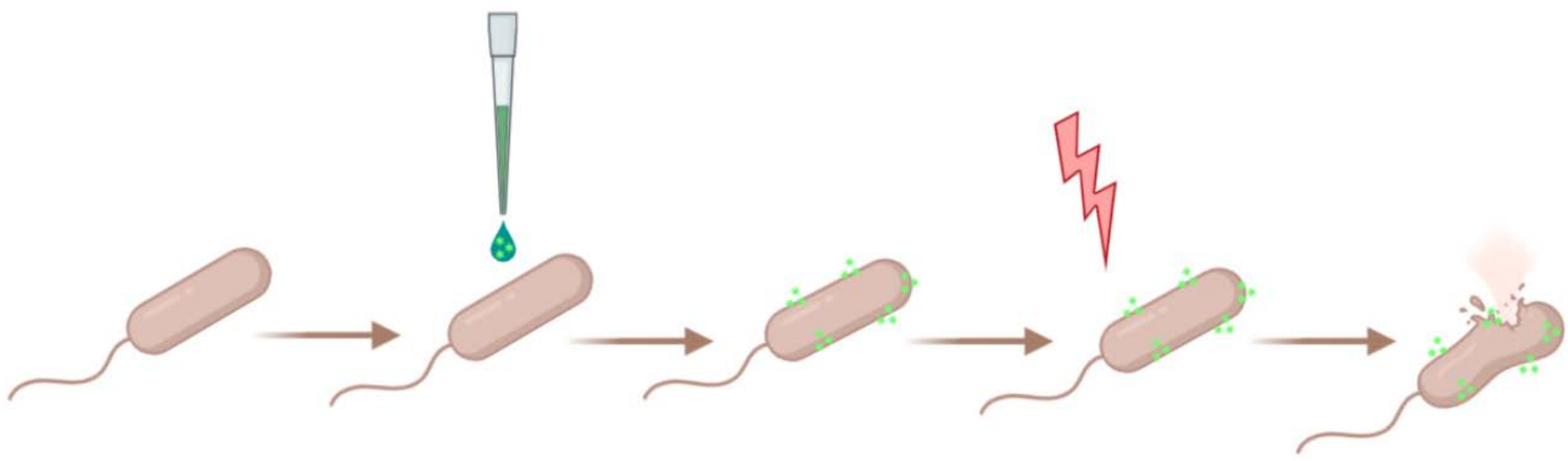
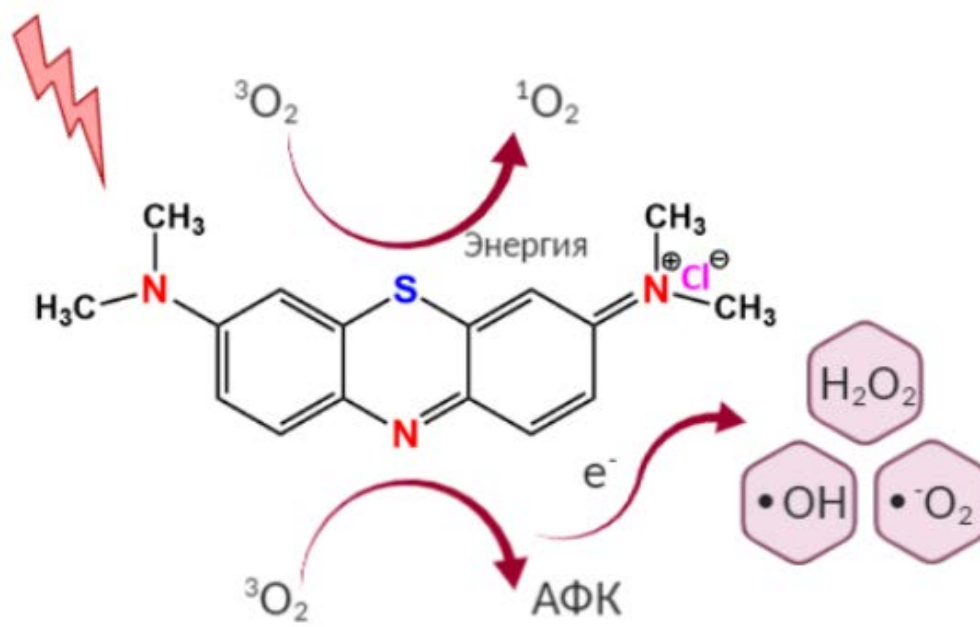


Gram(-) cell wall



Слева – грамположительная бактерия, обладающая толстым слоем пептидогликана в сочетании с молекулами тейхоевой кислоты и без внешней липидной мембраны; справа — грамотрицательная бактерия с тонким слоем пептидогликана и внешним липосахаридным слоем, содержащим отрицательно заряженные O-полисахариды. Анионные ФС в отсутствие подходящих носителей адсорбируются на поверхности внешней липосахаридной мембраны, не проникая внутрь. Это приводит к слабой инактивации микрофлоры. **В этой связи, для инактивации Грам(-) патогенов наиболее предпочтительны катионные ФС, способные эффективно связываться с внешней мембраной.**

**Для аФДТ – наилучшие результаты показывают катионные ФС**



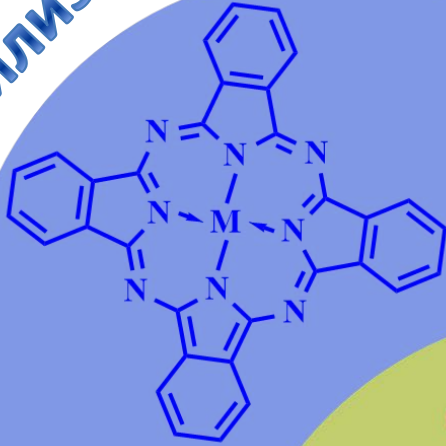
Антимикробная фотодинамическая терапия катионными фотосенсибилизаторами





# ТРИАДА ФДТ

Фотосенсибилизатор



Квант света

$h\nu$

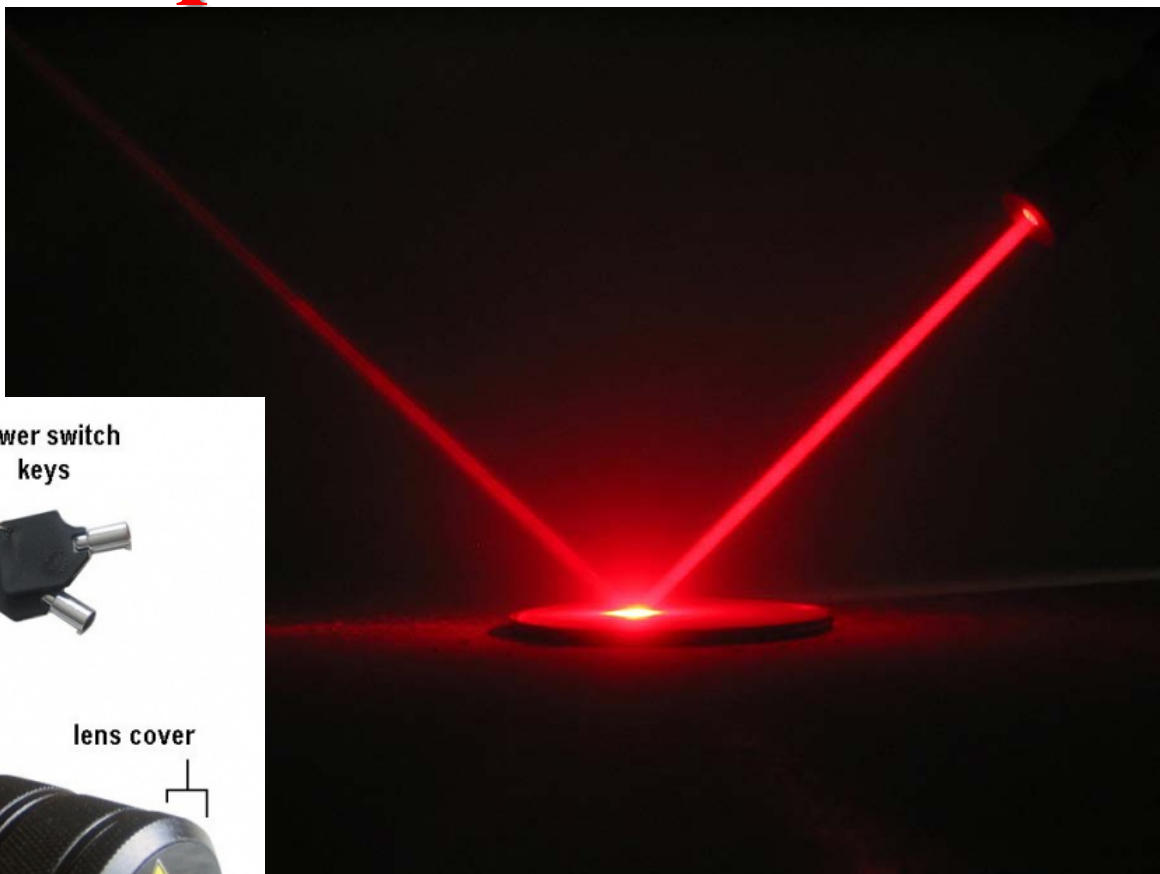
ФДТ

$O=O$

Кислород



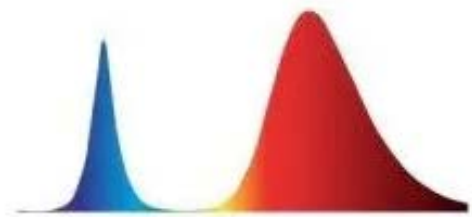
# Источники красного света



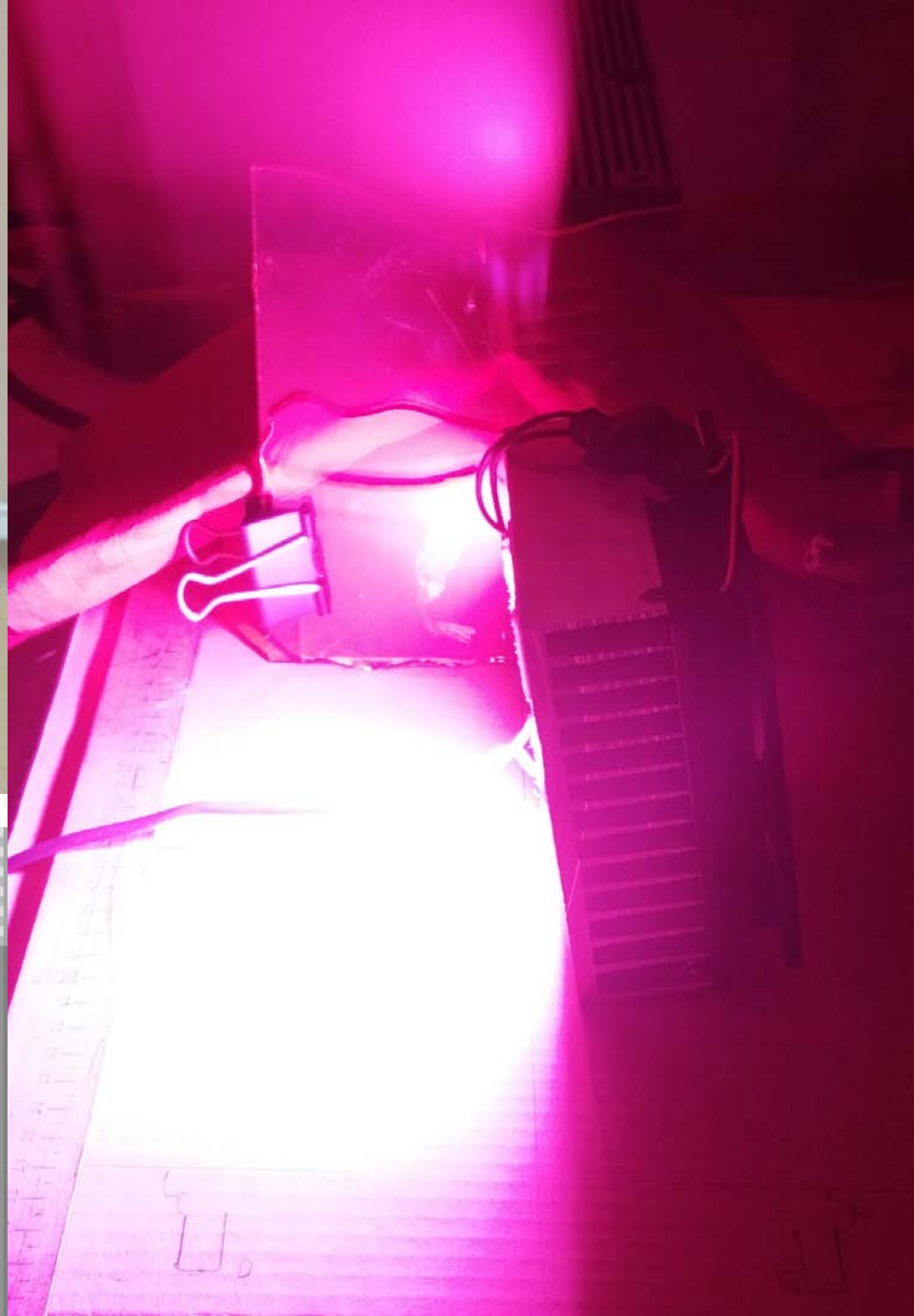


ФАР  
**160**  
мкмоль/с

МОЩНОСТЬ  
**100**  
Вт



красно-синий спектр 450:660 нм





# Установка для генерации синглетного кислорода на основе диапроектора ЛЭТИ 60м

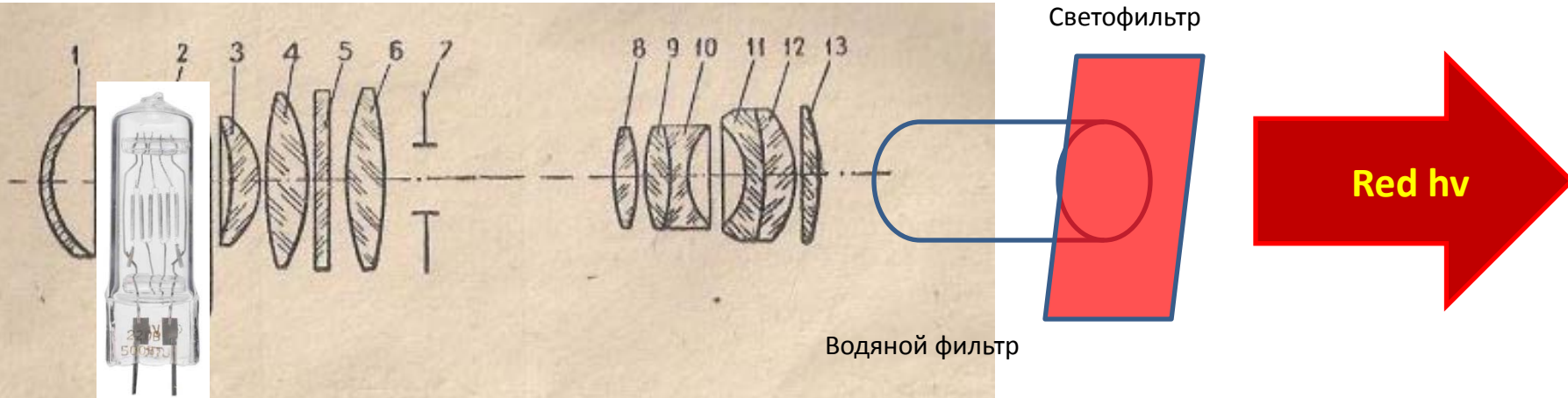
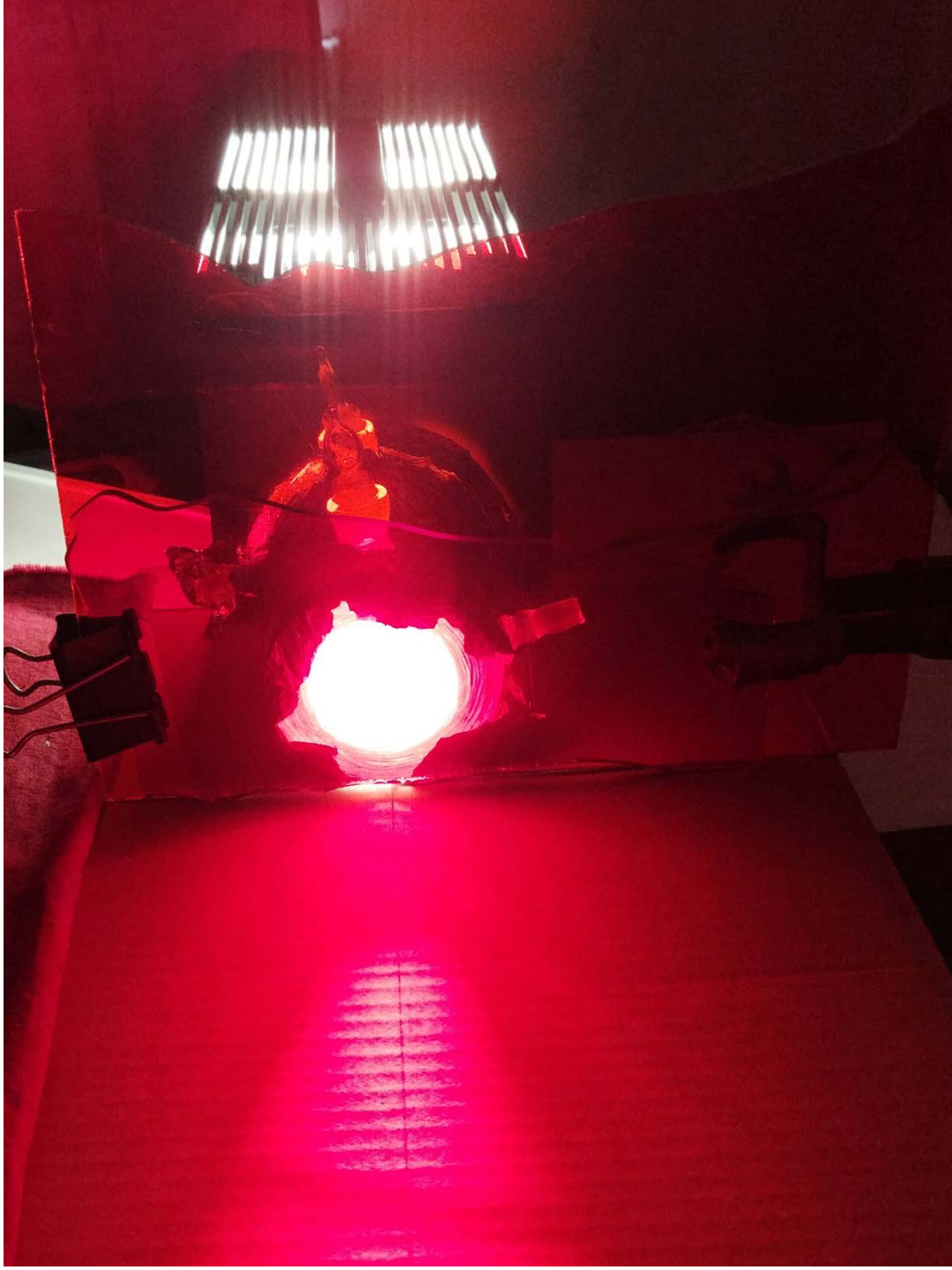
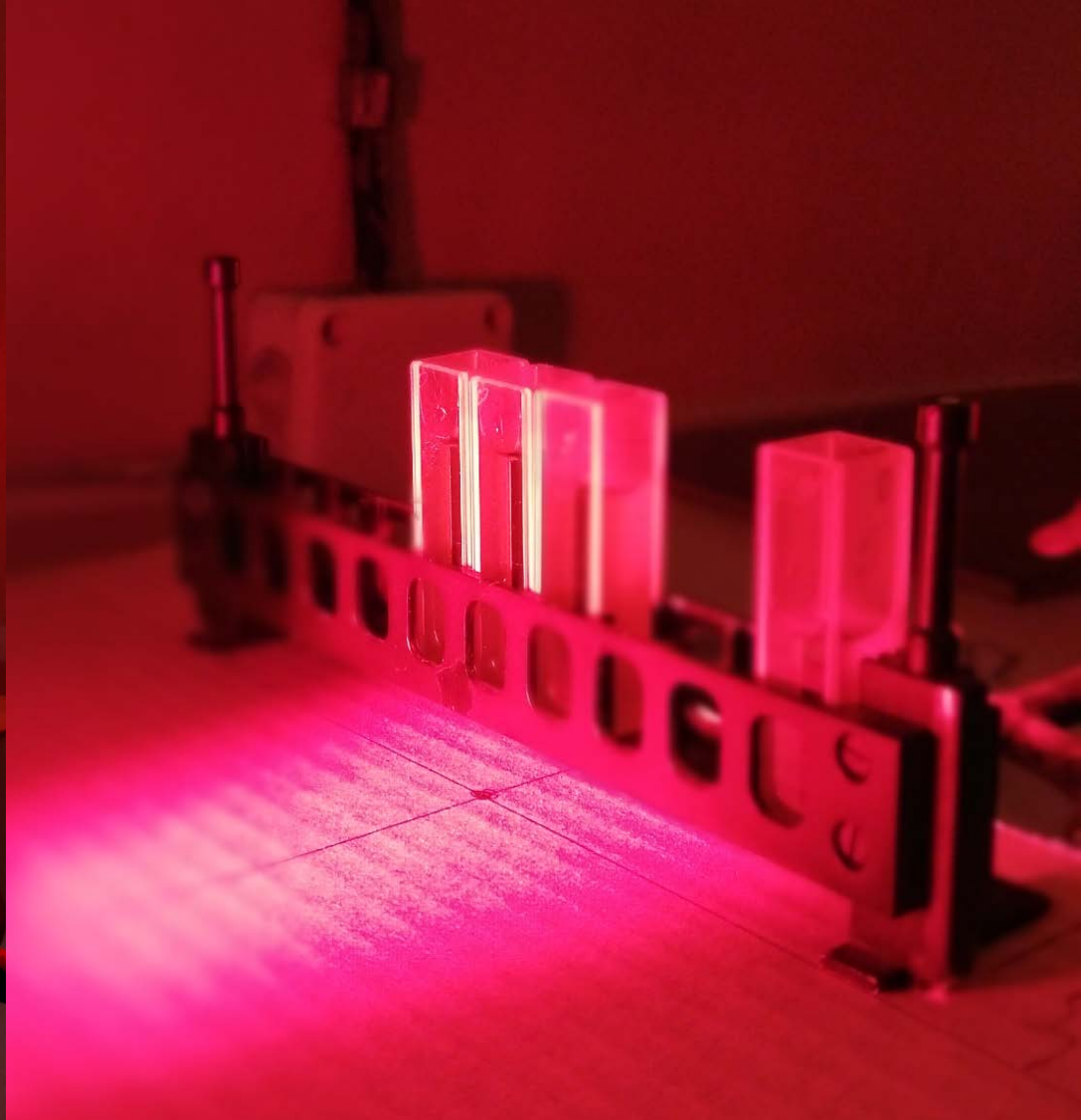
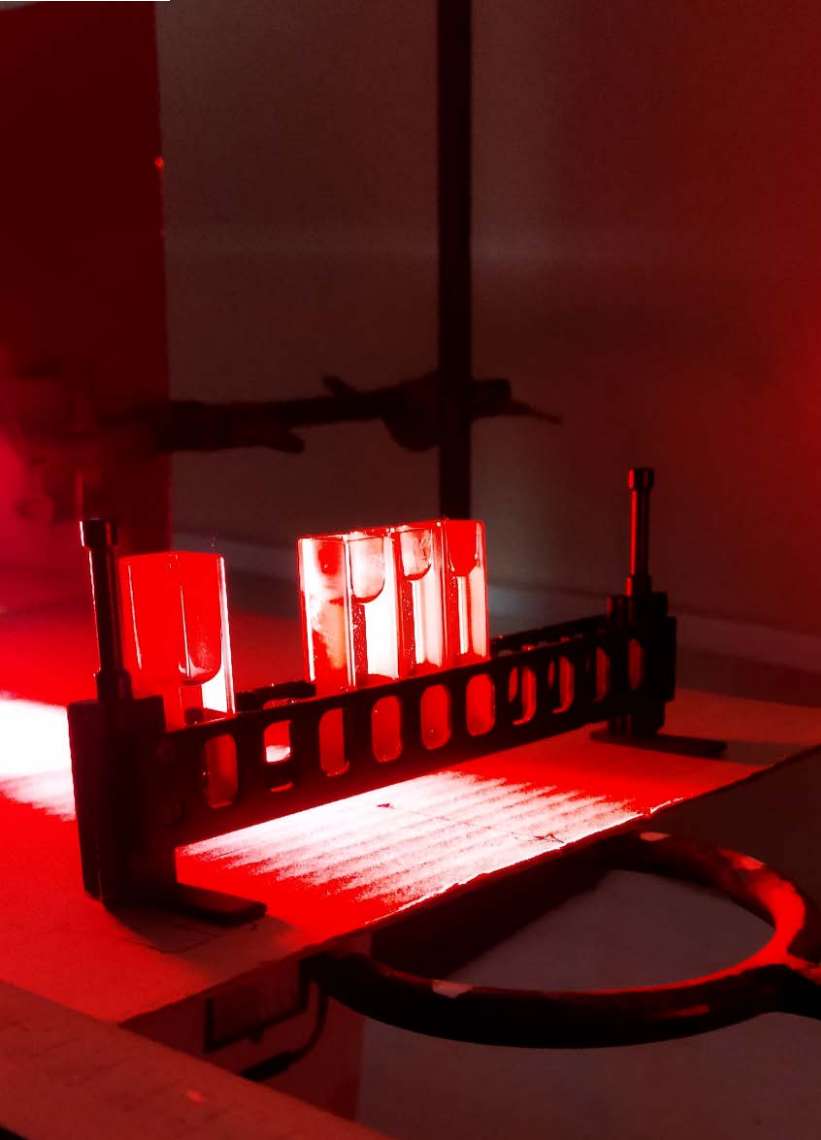


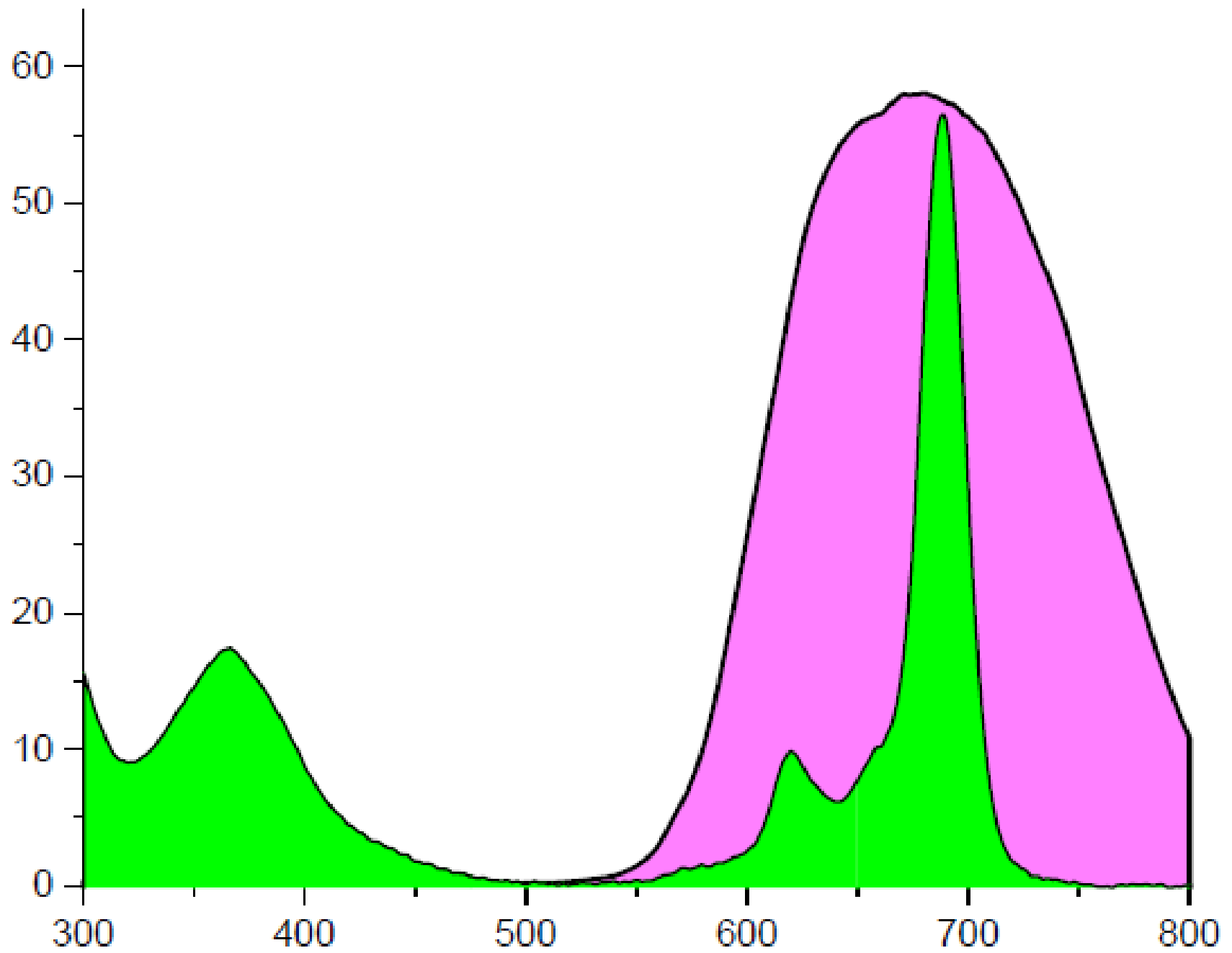
Рис. 1. Оптическая схема:

1—отражатель; 2—лампа КЗ0-400; 3, 4, 6—линзы конденсора; 5—тепловой светофильтр; 7—кадровое окно; 8, 9, 10, 11, 12, 13—линзы объектива

В качестве источника света для определения квантовых выходов синглетного кислорода использовали проекционную оптическую систему, состоящую из галогенной кварцевой лампы (500 Вт), трехлинзового сферического конденсора с отражателем, водяным (10 см) фильтром и светофильтра, пропускающим свет в спектральном диапазоне 550-800 нм с максимумом пропускания 680 нм. Мощность излучения составила  $6,5 \cdot 10^{15}$  фотонов.

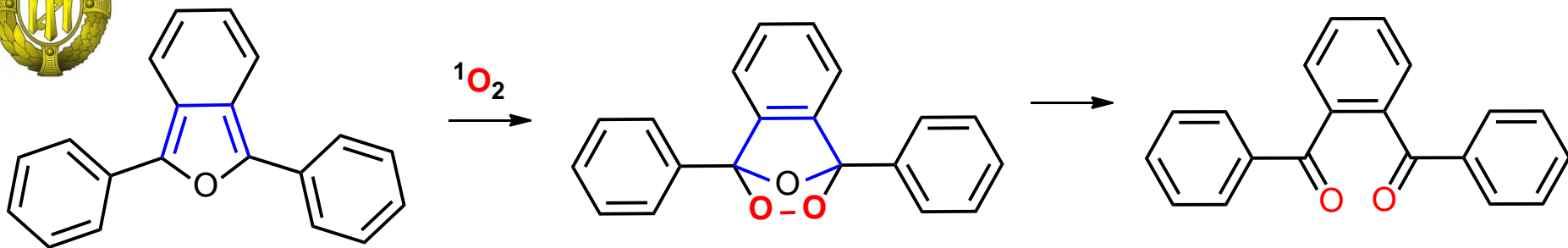




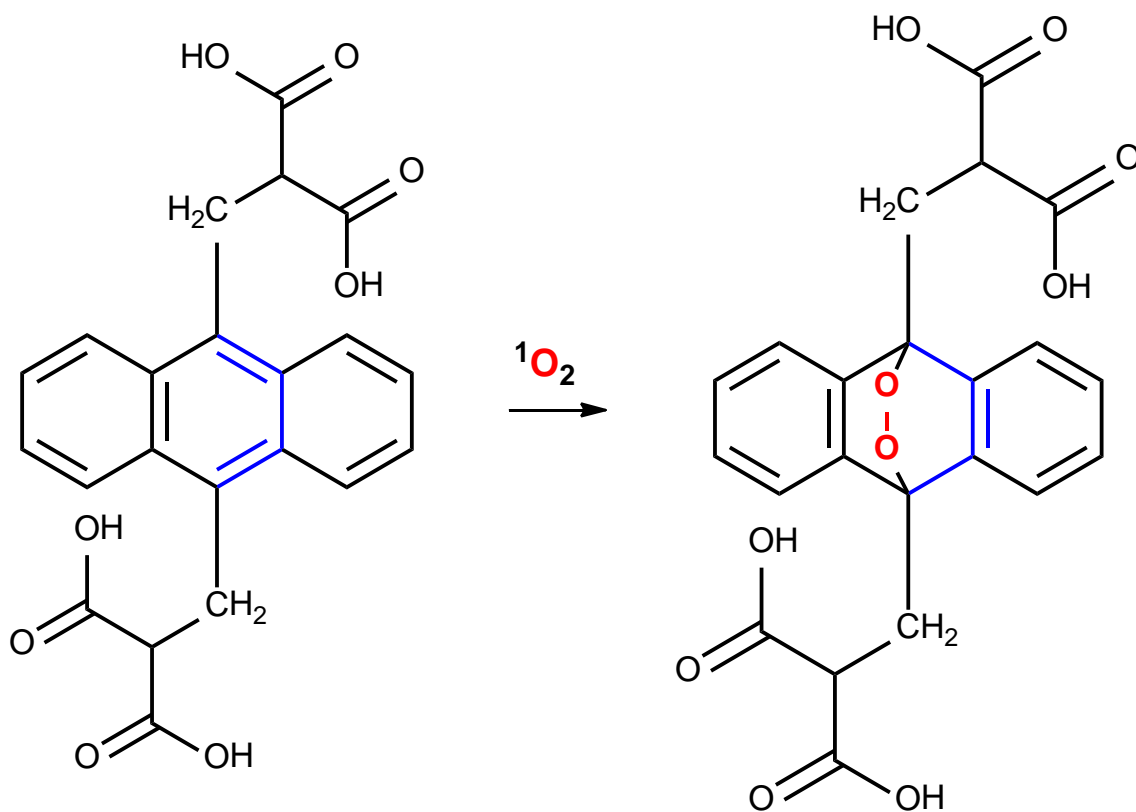




# Химические ловушки синглетного кислорода



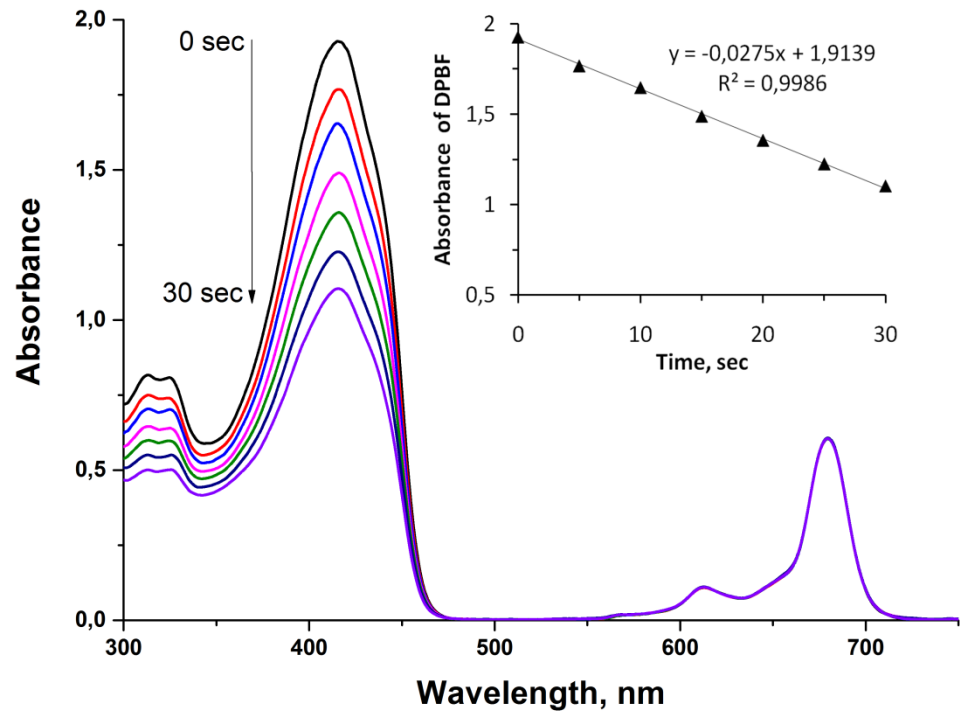
Дифенилизобензофуран (DPBF)



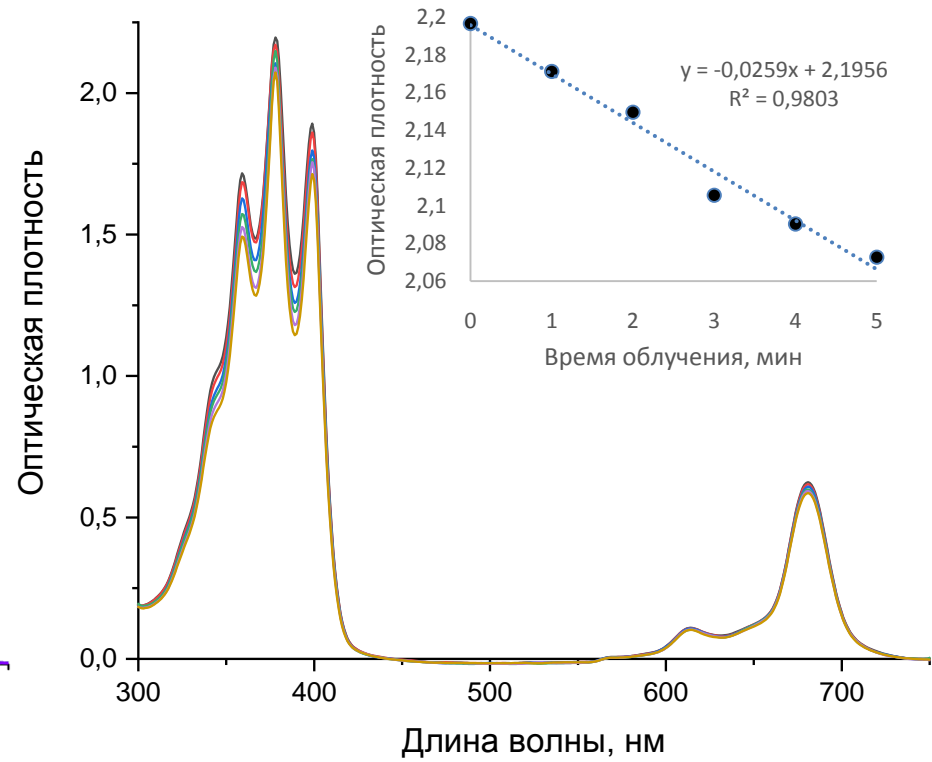
Anthracenediyl-bis(methylene)dimalonic acid (ADMA)



# Кинетика окисления синглетным кислородом ДФБФ в ДМСО

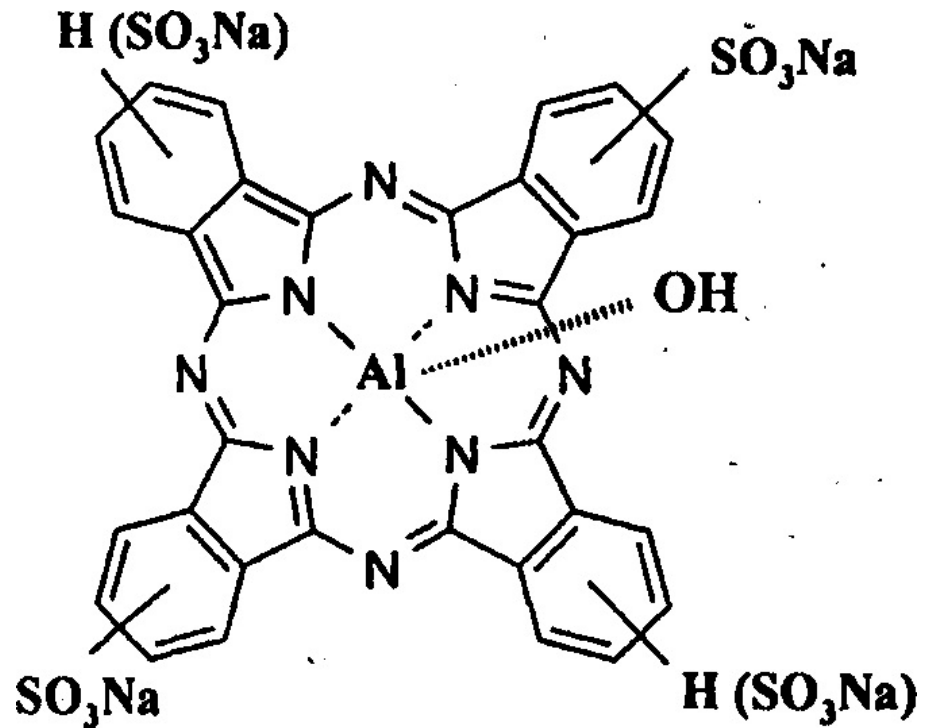


# Кинетика окисления синглетным кислородом ADMA в воде





# Фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии рака



Один из первых фотосенсибилизаторов для ФДТ, разрешенных к применению – анионный фталоцианин алюминия. Разработка НИОПИК под руководством проф. А.Е. Лукьянца



## К недостаткам Фотосенса можно отнести:

- ✓ Низкая селективность накопления в раковых клетках
- ✓ Сложность получения индивидуальных веществ (при сульфировании обычно получается смесь фталоцианин-сульфокислот с разной степенью сульфирования)
- ✓ Относительно низкий квантовый выход синглетного кислорода

**Решение – введение в молекулу фотосенсибилизатора анионных гетероциклических групп, замена парамагнитного алюминия на диамагнитные металлы (увеличивают квантовый выход синглетного кислорода)**

## Тетразолы - уникальные фармакофорные гетероциклы с высокой кислотностью

Введение тетразольных гетероциклов позволяет:

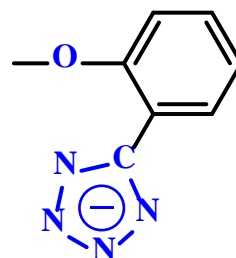
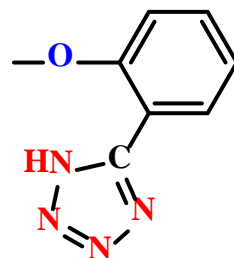
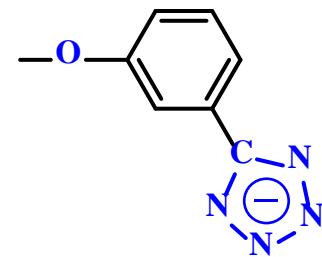
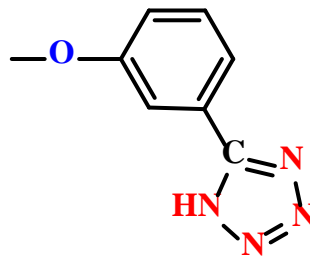
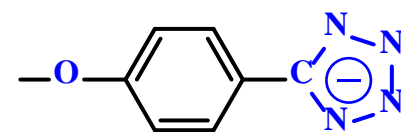
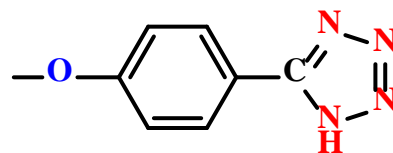
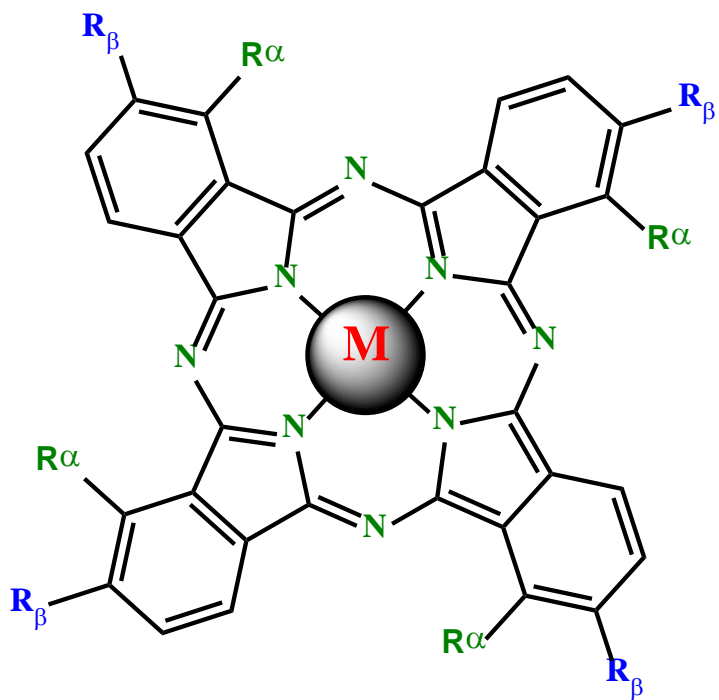
- ✓ Придать растворимость в воде и биологических средах
- ✓ Придать кислотность фотосенсибилизатору
- ✓ Потенциально увеличить тропность к раковым клеткам (синергетический эффект, известно, что введение тетразольного фрагмента увеличивает активность соединения)

Известно, что тетразольный цикл является биоизостерическим аналогом карбоксильной, цис-амидной и некоторых других функциональных групп. Введение тетразолильного фрагмента в молекулу биологически активного субстрата нередко способствует повышению его эффективности и продолжительности действия при снижении токсичности. На основе тетразолов были получены высокоэффективные лекарственные средства различного фармакологического профиля: гипотензивные (лазартан, вальсартан, фимасартан), антибактериальные (цефазолин, цевтезол, латамоксеф), анальгетики (алфентанил), антигистаминные (тазанопласт, пемиропласт, пранлукаст), противоопухолевые и др.

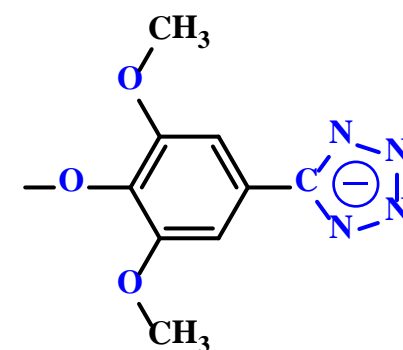
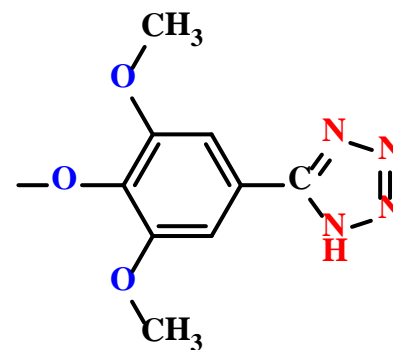
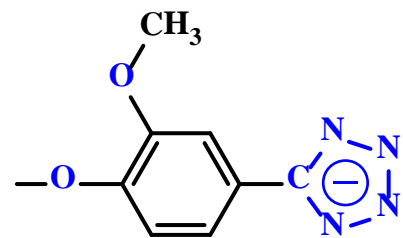
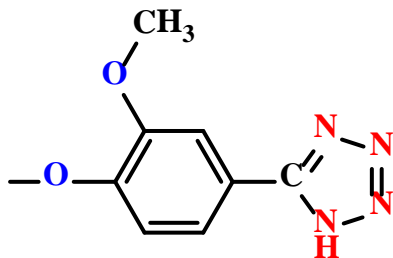
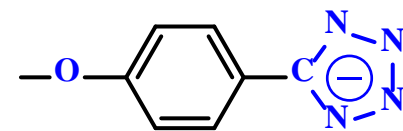
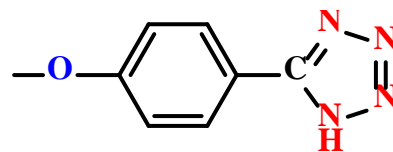
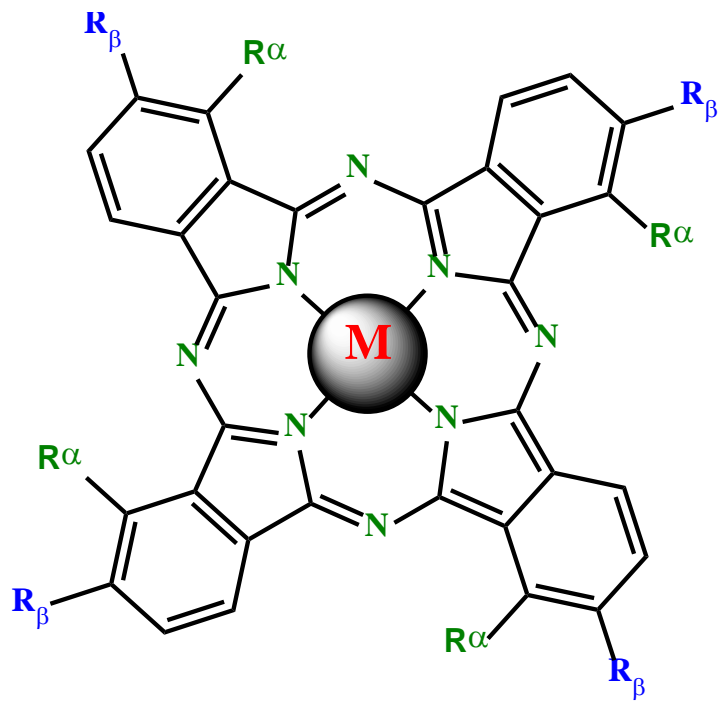
*Попова, Е. А. Синтез, свойства и некоторые виды биологической активности тетразолов : специальность 02.00.03 «Органическая химия» : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Попова Елена Александровна ; Санкт-Петербургский государственный университет. - Санкт-Петербург, 2018. - 557 с. [https://dspace.spbu.ru/bitstream/11701/16203/1/disser\\_e\\_a\\_popova.pdf](https://dspace.spbu.ru/bitstream/11701/16203/1/disser_e_a_popova.pdf)*

# Металлофталоцианины с тетразолсодержащими заместителями

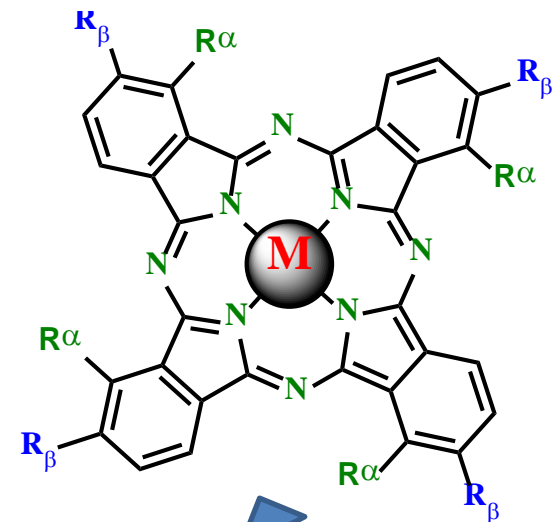
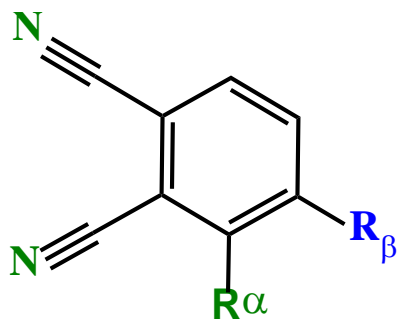
Нами синтезирована серия ранее **неизвестных** фталоцианиновых комплексов цинка, магния и хлорида индия с тетразол-содержащими заместителями.



*Орто*-, *мета*- и *пара*-тетразолзамещенные феноксильные группы и соответствующие им натриевые соли в качестве заместителей в непериферийно ( $\alpha$ ) и периферийно ( $\beta$ ) тетразамещенных металлофталоцианинах



Введение дополнительных метокси-групп в *орто*-положения относительно кислородных линкеров приводит к уменьшению склонности к агрегации (стерический фактор), что увеличивает диапазон «рабочих» концентраций и квантовый выход синглетного кислорода.

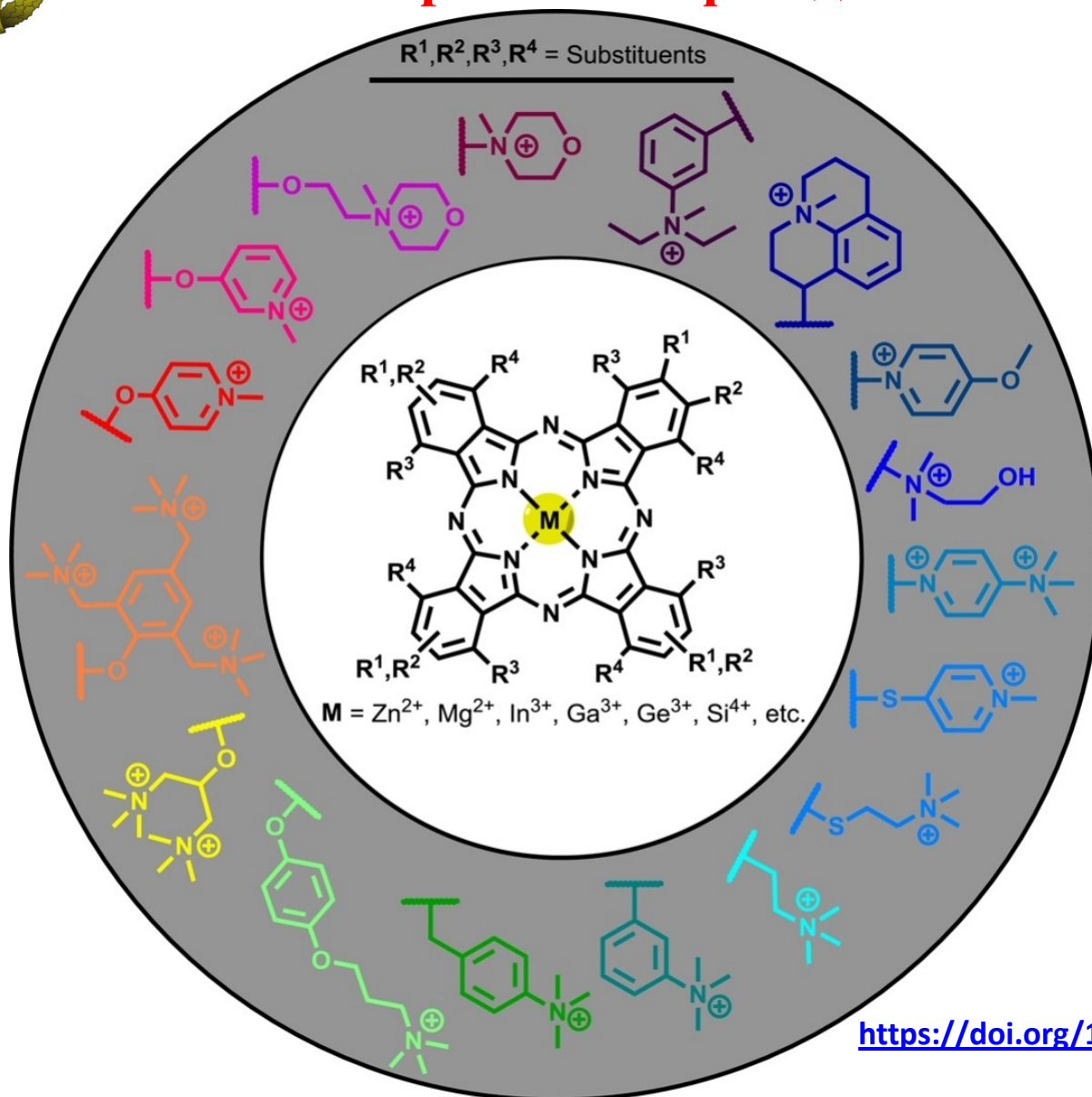


Синтез целевых металлофталоцианинов осуществляется «нитрильным» методом в микроволновом реакторе, что значительно уменьшает время синтеза (с 18 до 2 ч) и повышает выход продуктов.





# Фотосенсибилизаторы для антибактериальной фотодинамической терапии



Катионные металлофталочианины широко исследуются в качестве ФС для аФДТ, так как они одинаково эффективны как против Грам+, так и Грам-штаммов бактерий. В качестве положительно заряженных групп в замещенных металлофталочианинах известны:



## Наша лаборатория предложила новые катионные фотосенсибилизаторы на основе металлофталоцианинов, содержащих пиразольные гетероциклические фрагменты.

На первом этапе была разработана эффективная схема синтеза замещенных фталонитрилов. Впервые осуществлен синтез **4-(4-гидразинилфенокси)фталонитрила**, **уникального строительного блока**, используемого для синтеза фталонитрилов с различными азотсодержащими гетероциклическими заместителями. Новые фталонитрилы, содержащие пиразольный или пиразолоновый фрагменты, были получены взаимодействием 4-(4-гидразинилфенокси)фталонитрила с различными 1,3-дикарбонильными соединениями.

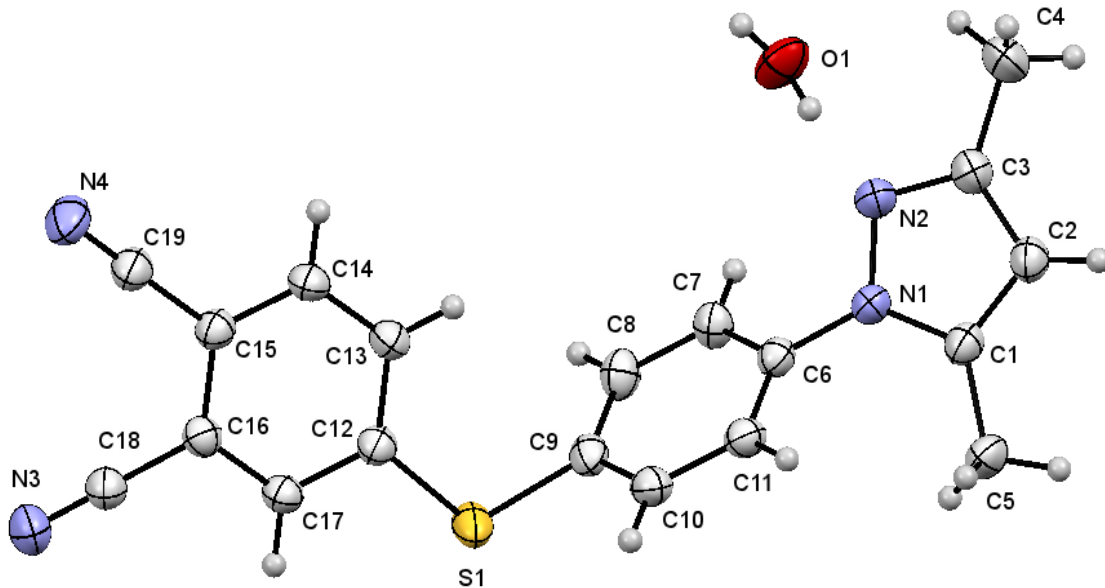
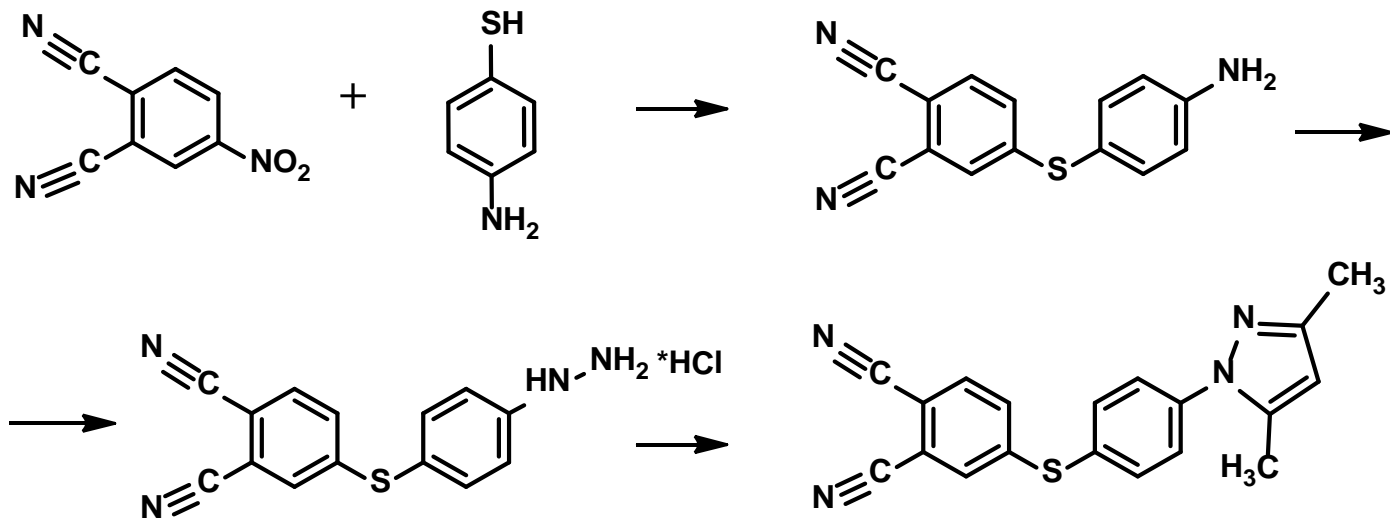


Reagents and conditions: *i)* 2,4-pentanedione, EtOH, reflux;  
*ii)* Ethyl acetoacetate, EtOH, reflux



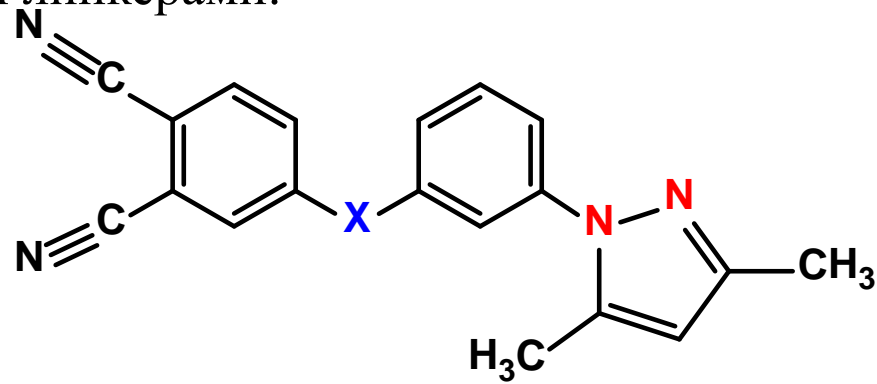


На втором этапе были разработаны методы синтеза фталонитрила, связанного с 3,5-диметилпиразол-1-ил-фенильной группой через сульфидный мостик (<http://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119306>)

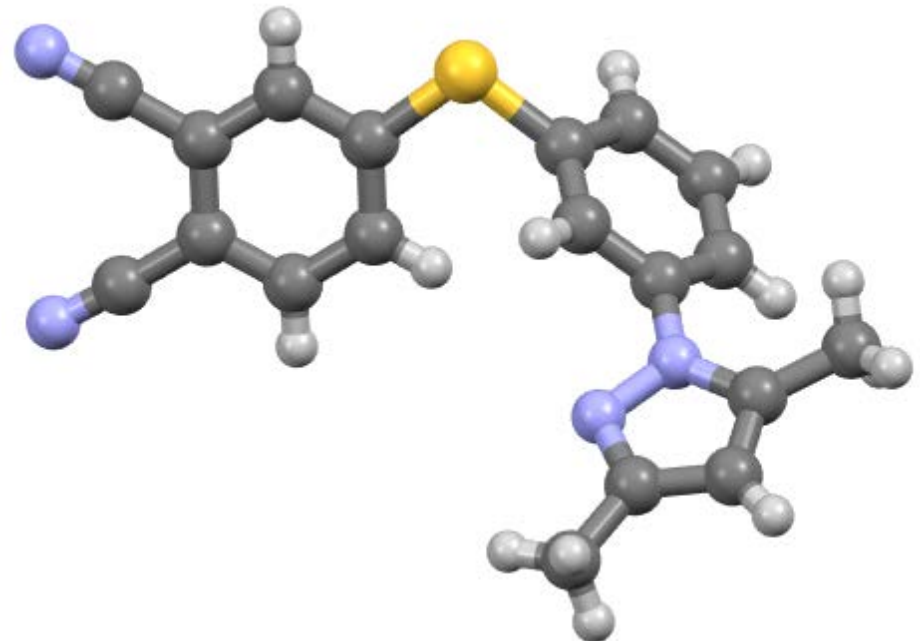
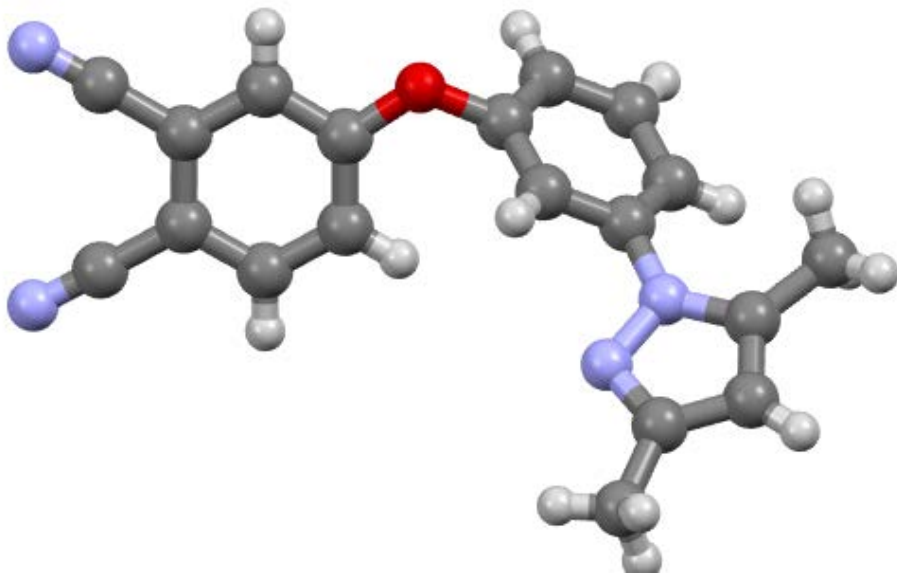


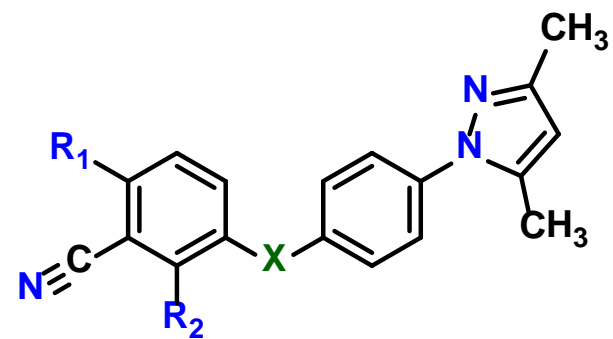


На третьем этапе были разработаны методы синтеза фталонитрилов, содержащих *мета*-(3,5-диметилпиразол-1-ил)фенилокси-группу с различными линкерами:

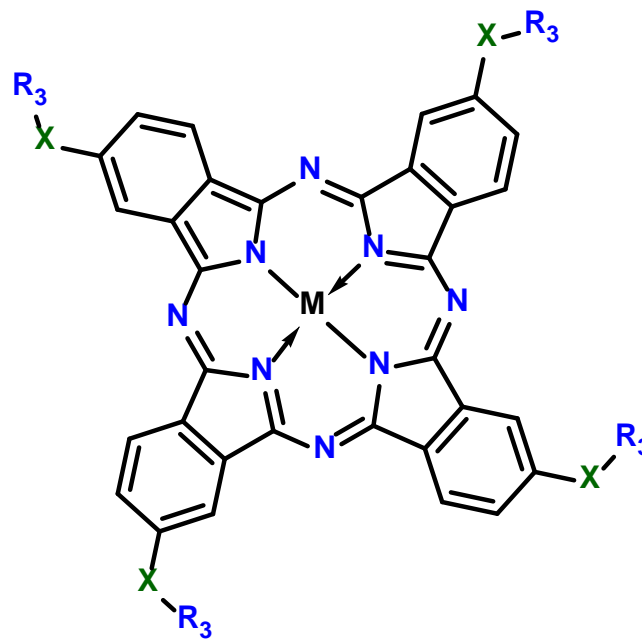
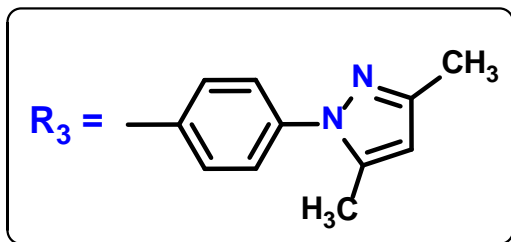


**X = O, S**

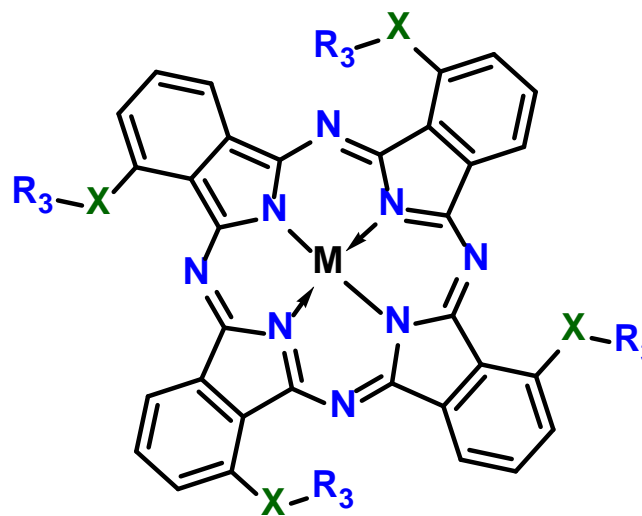




- $\beta$ -9:  $R_1 = \text{CN}$ ;  $R_2 = \text{H}$ ;  $X = \text{O}$   
 $\beta$ -10:  $R_1 = \text{CN}$ ;  $R_2 = \text{H}$ ;  $X = \text{S}$   
 $\alpha$ -11:  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{CN}$ ;  $X = \text{O}$   
 $\alpha$ -12:  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{CN}$ ;  $X = \text{S}$



- $\beta$ -13:  $X = \text{O}$ ;  $M = \text{Zn}$   
 $\beta$ -14:  $X = \text{O}$ ;  $M = \text{In}(\text{Cl})$   
 $\beta$ -15:  $X = \text{S}$ ;  $M = \text{Zn}$   
 $\beta$ -16:  $X = \text{S}$ ;  $M = \text{In}(\text{Cl})$

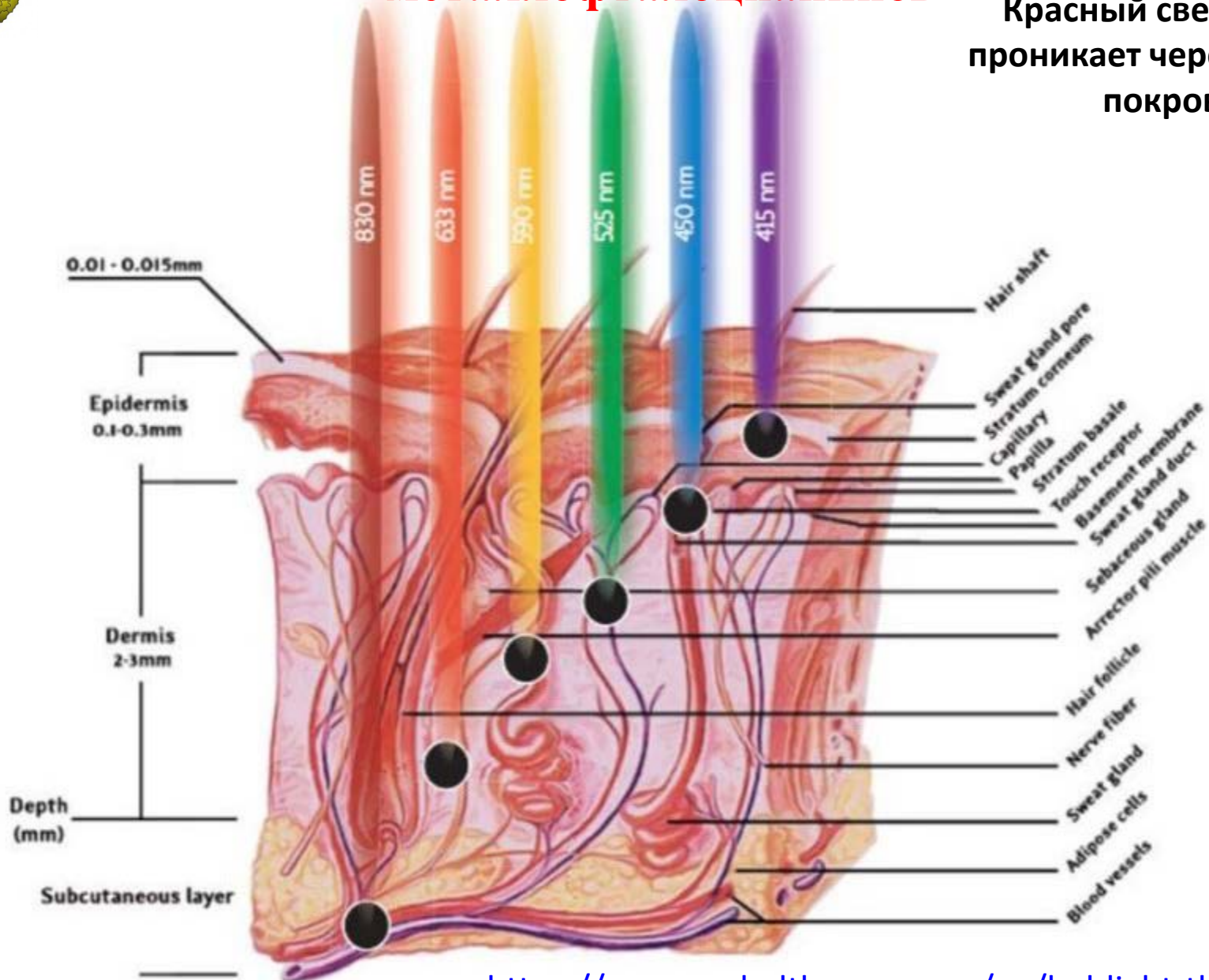


- $\alpha$ -17:  $X = \text{O}$ ;  $M = \text{Zn}$   
 $\alpha$ -18:  $X = \text{O}$ ;  $M = \text{In}(\text{Cl})$   
 $\alpha$ -19:  $X = \text{S}$ ;  $M = \text{Zn}$   
 $\alpha$ -20:  $X = \text{S}$ ;  $M = \text{In}(\text{Cl})$



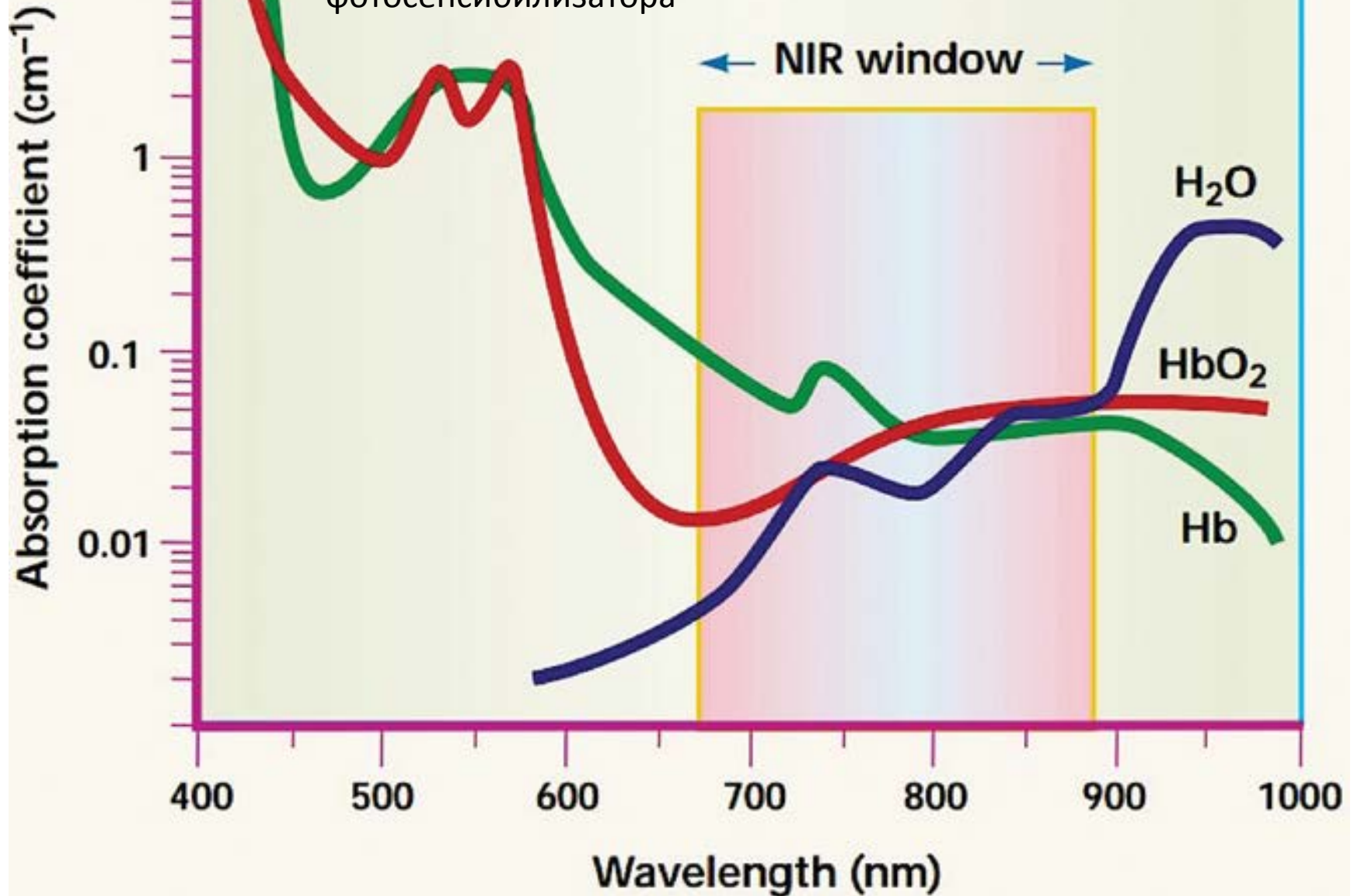
# Исследование фотохимических свойств металлофталоцианинов

Красный свет глубже  
проникает через кожные  
покры





Терапевтическое окно, в котором гемоглобин и вода имеют минимальное поглощение, что приводит к эффективному поглощению квантов красного и ИК диапазона молекулами фотосенсибилизатора



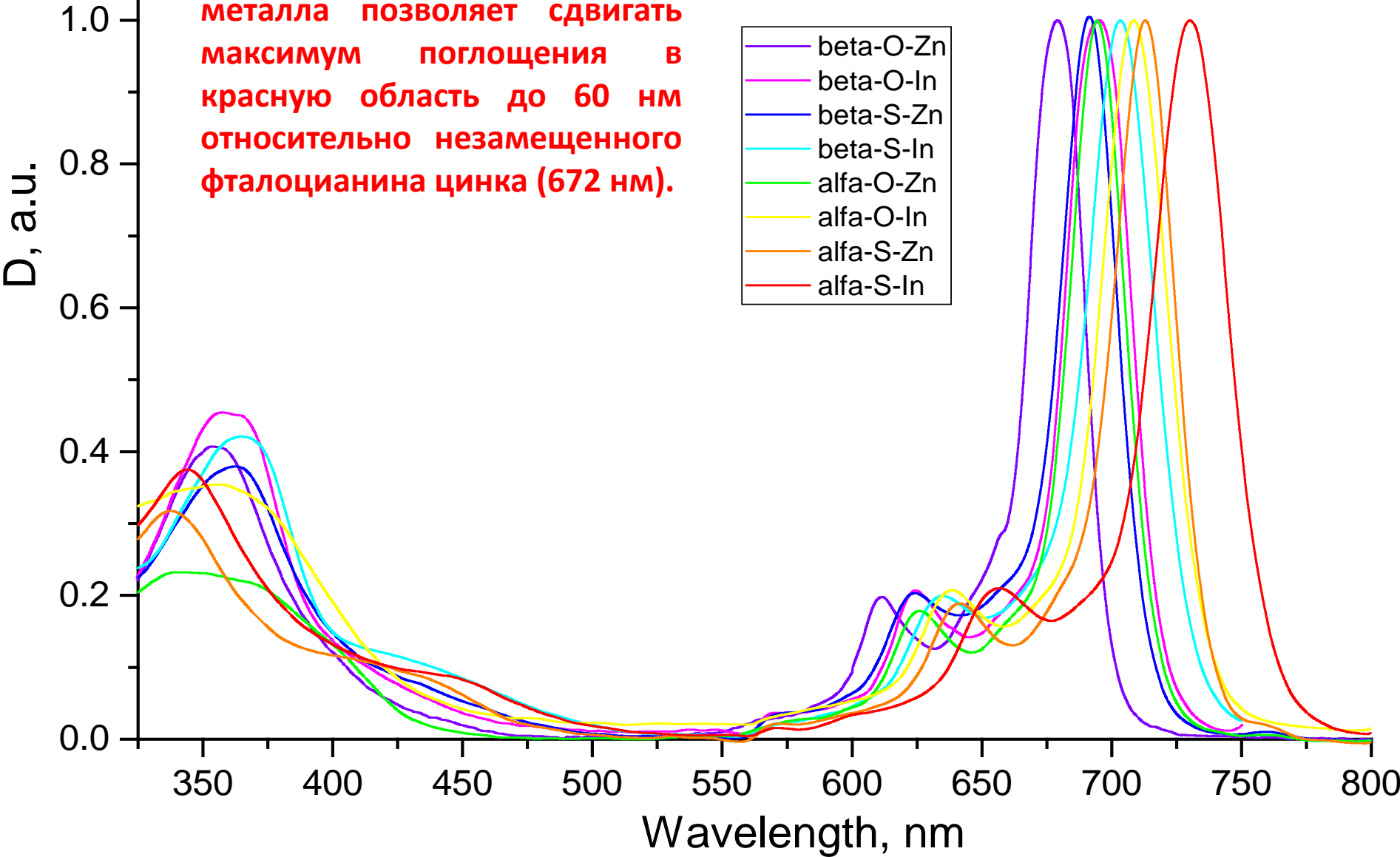




**Варьирование положения заместителя, линкерной группы и центрального атома металла позволяет сдвигать максимум поглощения в красную область до 60 нм относительно незамещенного фталоцианина цинка (672 нм).**

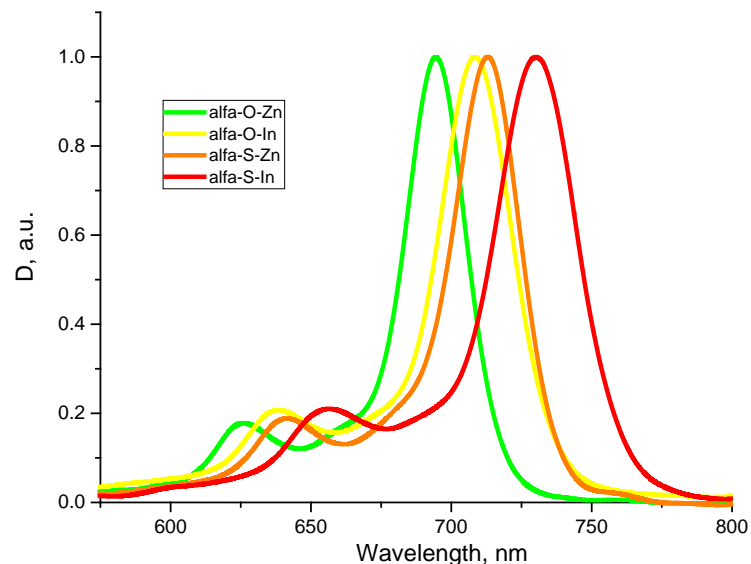
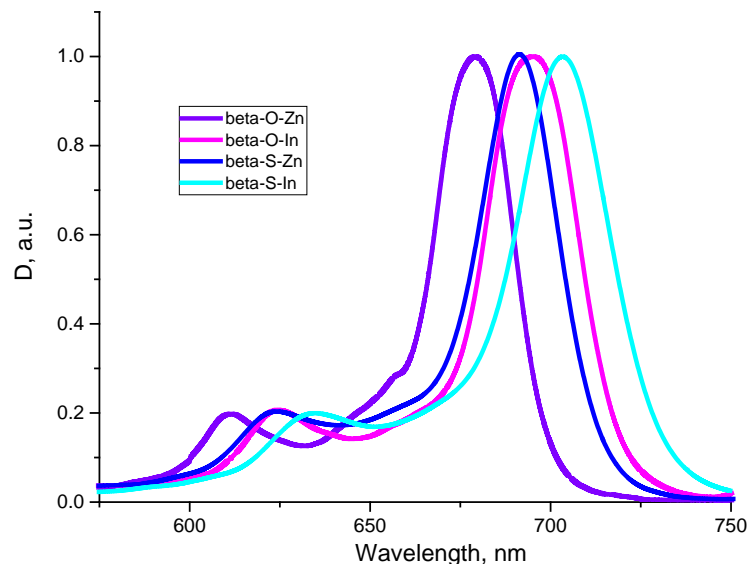


- beta-O-Zn
- beta-O-In
- beta-S-Zn
- beta-S-In
- alfa-O-Zn
- alfa-O-In
- alfa-S-Zn
- alfa-S-In





# Фотофизические и фотохимические свойства синтезированных металлофталоцианинов с пиразольными заместителями



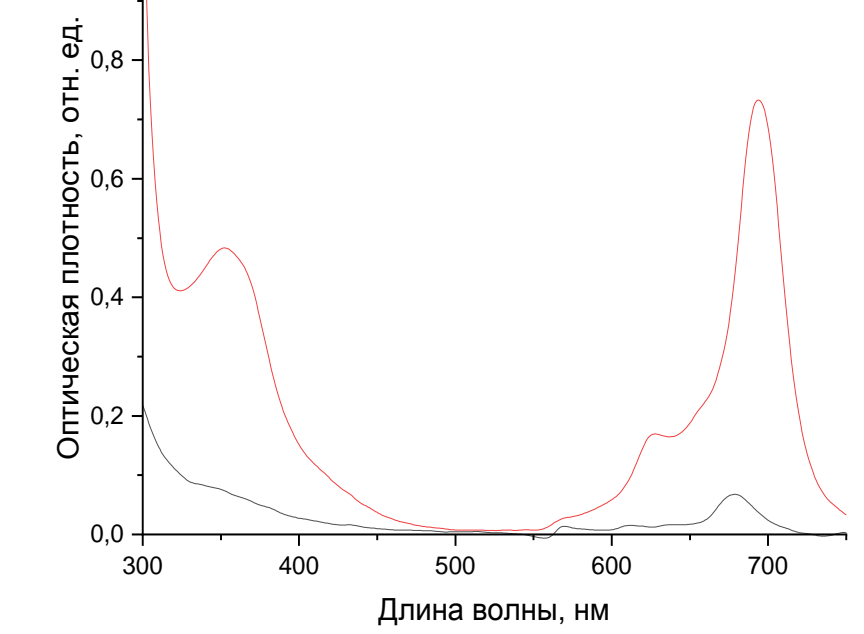
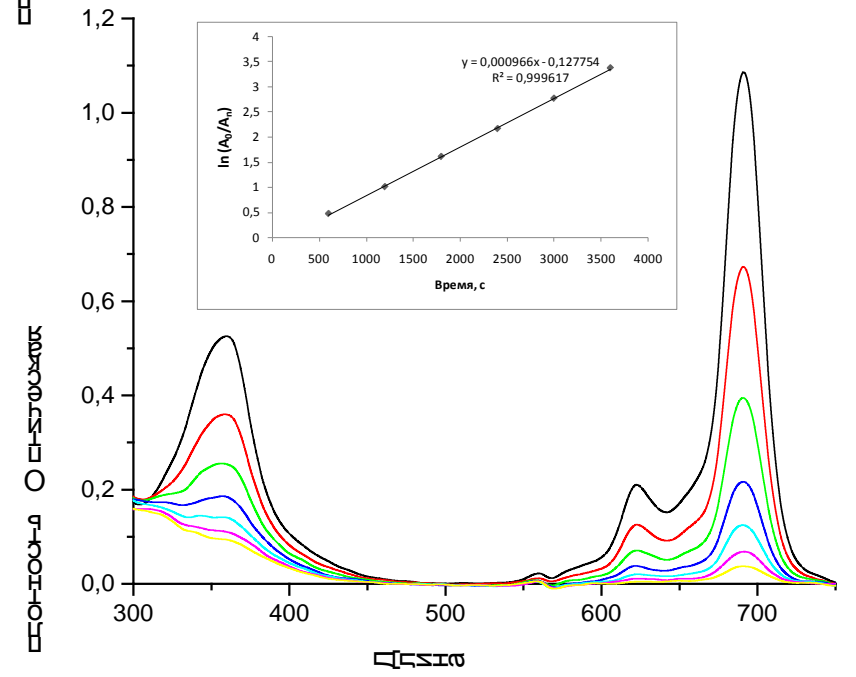
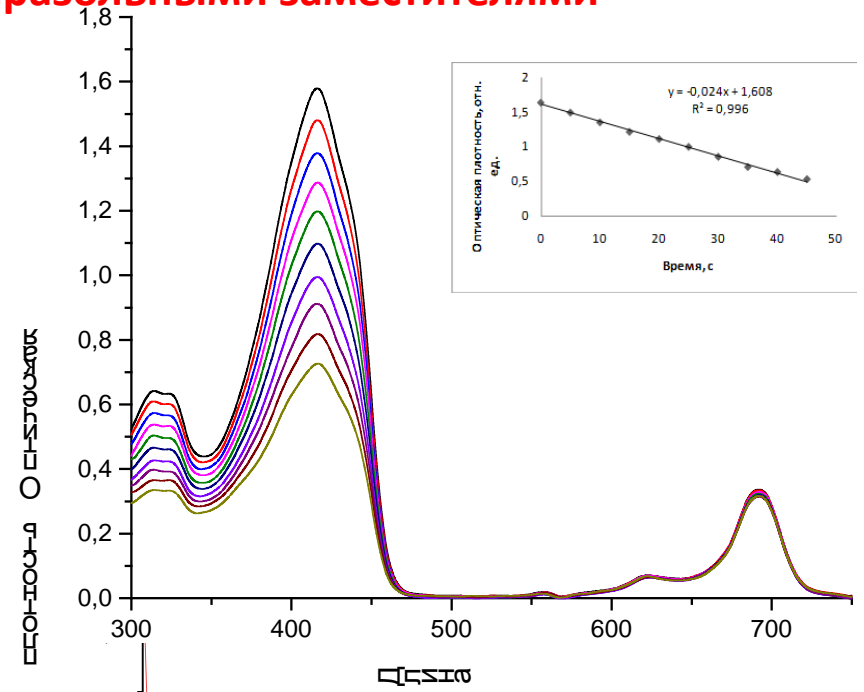
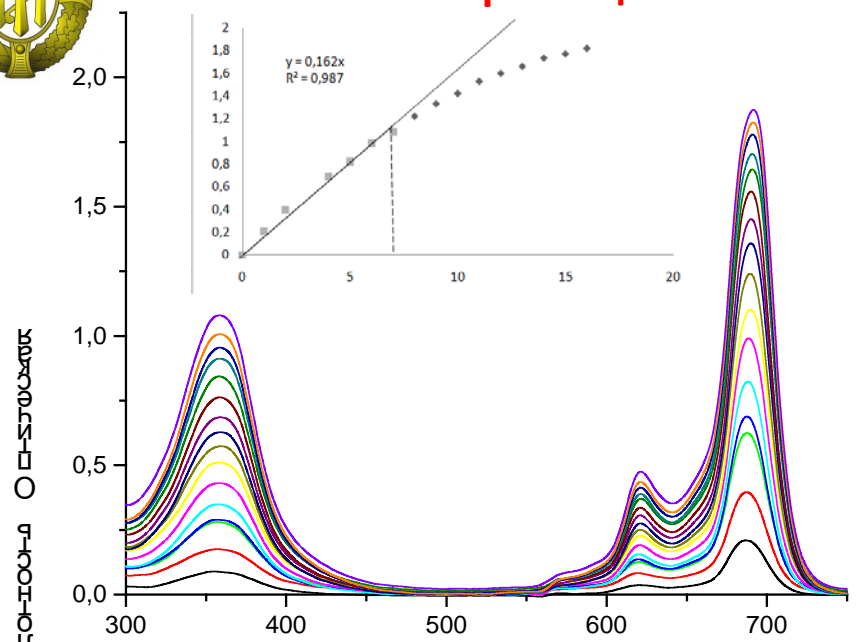
	ZnPc	$\beta$ -O-ZnPc	$\beta$ -O-InCIPc	$\beta$ -S-ZnPc	$\beta$ -S-InCIPc	$\alpha$ -O-ZnPc	$\alpha$ -O-InCIPc	$\alpha$ -S-ZnPc	$\alpha$ -S-InCIPc
$\lambda$ max	672	679	695	691	703	694	708	713	730
$\Delta\lambda$	0	7	23	19	31	22	36	41	58
Log( $\epsilon$ )	5.37	5.18	5.25	5.25	5.00	5.37	5.28	5.37	5.10
$\Phi_{FL}$	0.20			0.12					
$\Phi_{ROS}$	0.67	0.63	0.82	0.53					

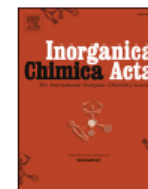
<https://macroheterocycles.isuct.ru/en/system/files/mhc160856z.pdf>

<http://dx.doi.org/10.1134/S1070363218080169>

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119306>

# Фотофизические и фотохимические свойства синтезированных металлофталоцианинов с пиразольными заместителями



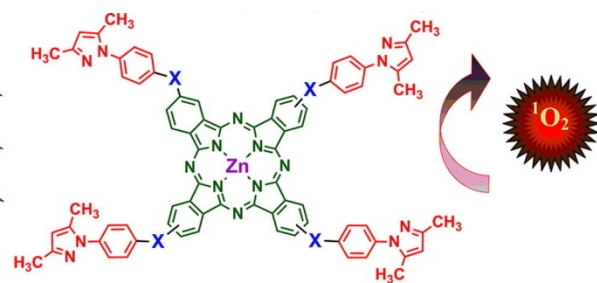


## Synthesis, characterization, and investigation of photochemical properties of tetra-substituted zinc phthalocyanines bearing 4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)phenyl moiety with different linker heteroatoms

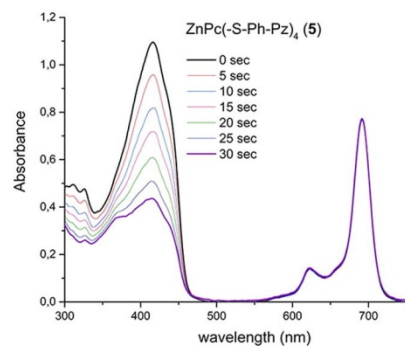
Andrey V. Ziminov<sup>a,\*</sup>, Yuri A. Sidunets<sup>a</sup>, Vladimir S. Fundamensky<sup>a</sup>, Vladislav V. Gurzhiy<sup>b</sup>, Stanislav M. Ramsh<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Saint Petersburg State Institute of Technology, Moskovsky pr. 26, St. Petersburg 190013, Russia

<sup>b</sup> Saint Petersburg State University, 7/9 University emb., St. Petersburg 199034, Russia



X = S (5), O (6)



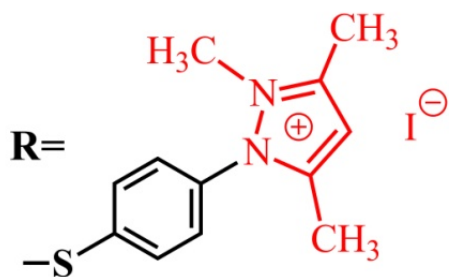
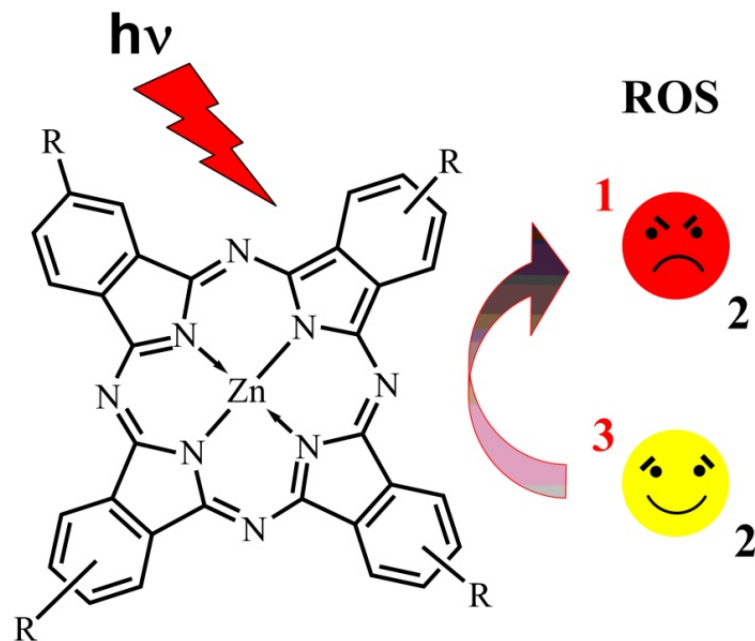
### ABSTRACT

A novel 4-((3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)phenylthio)phthalonitrile **3** and corresponding zinc phthalocyanine **5** has been synthesized and characterized. There has been investigated the effect of nature of the linker heteroatom (S or O) on spectroscopic, photophysical and photochemical properties of zinc phthalocyanine **5** and zinc phthalocyanine **6**, containing 4-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)phenoxy moiety. The zinc phthalocyanines **5** and **6** are highly soluble in common organic solvents. The solvatochromic effects were evaluated by changes in UV-Vis spectra. A correlation between the Q band frequency and the refractive index of 20 organic solvents was examined. The aggregation behavior and photochemical properties (quantum yields singlet oxygen generation and photodegradation) of zinc phthalocyanines were investigated at different concentrations in DMSO, DMF, THF and water-organic solvents mixtures. The water content in the mixture has a crucial effect on the aggregation behavior and the generation of singlet oxygen. In DMSO aggregation of **5** takes place with the addition of any amount of water, whereas for **6** the formation of dimers is observed at a water concentration of more than 10%. However, in THF the formation of aggregates is observed at a water concentration above 30% for **5** and 50% for **6**. The synthesized novel phthalocyanines have high quantum yield of singlet oxygen ( $\Phi_{\Delta}$ ) values (the range of 0.50–0.70) and can be considered as potential photosensitizers for photodynamic therapy. The highest  $\Phi_{\Delta}$  values were obtained for zinc phthalocyanine **6** containing oxygen linker heteroatom in all solvents.

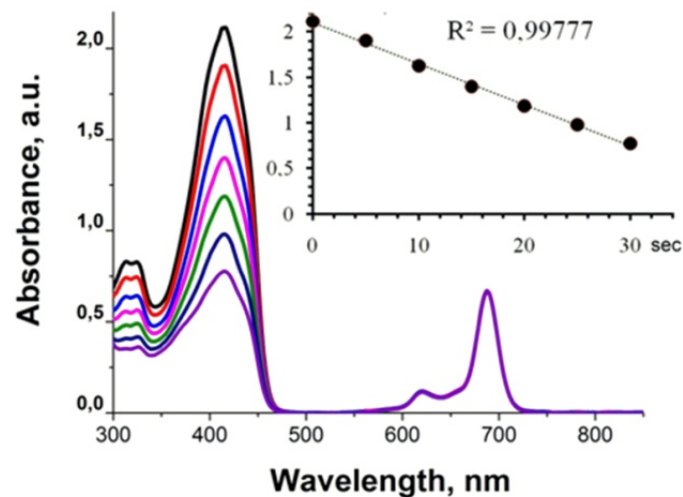
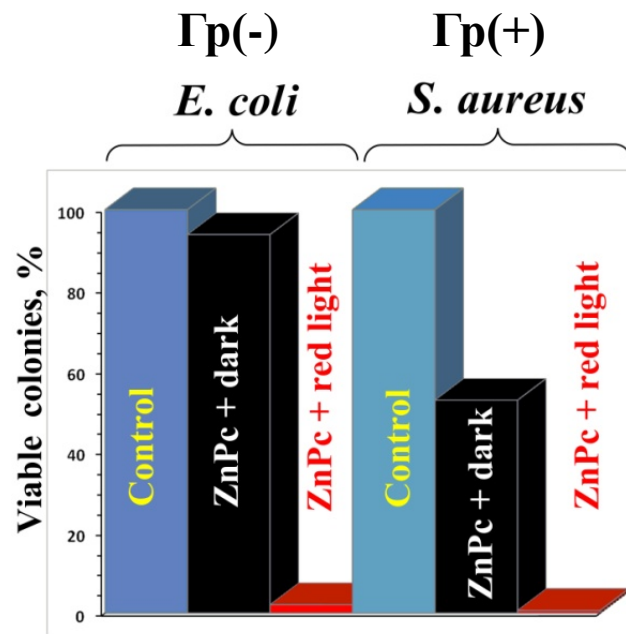


## Практическое применение металлофталоцианинов

Для нескольких синтезированных катионных комплексов была исследована фотоантибактериальная активность:



Quantum yield of singlet oxygen  $\phi_{\Delta} = 0.57$





## Synthesis, characterization, and investigation of photochemical properties of tetra-substituted zinc phthalocyanines bearing 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenyl moiety with different linker heteroatoms

Andrey V. Ziminov<sup>a,\*</sup>, Yuri A. Sidunets<sup>a</sup>, Vladimir S. Fundamenskiy<sup>a</sup>, Vladislav V. Gurzhiy<sup>b</sup>, Stanislav M. Ramsh<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Saint Petersburg State Institute of Technology, Moskovskii pr. 26, St. Petersburg 190013, Russia

<sup>b</sup> Saint Petersburg State University, 7/9 University emb., St. Petersburg 190084, Russia

## ARTICLE INFO

## ABSTRACT

## Keywords

Zinc phthalocyanine  
Phthalonitrile  
Pyrazole  
Linker heteroatom  
X-ray analysis  
Solvatochromic effect  
Aggregation  
Mixed solvents  
Quantum yield of singlet oxygen

A novel 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenylthio)phthalonitrile **3** and corresponding zinc phthalocyanine **6**, containing 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenoxy moiety. The zinc phthalocyanine **6** are highly soluble in common organic solvents. The solvatochromic effects were evaluated by UV-Vis spectra. A correlation between the Q band frequency and the refractive index of 20 organic solvents was examined. The aggregation behavior and photochemical properties (quantum yields singlet oxygen and photodegradation) of zinc phthalocyanines were investigated at different concentrations in THF and water-organic solvents mixtures. The water content in the mixture has a crucial effect on aggregation behavior and the generation of singlet oxygen. In DMSO aggregation of **5** takes place with the formation of dimers, whereas for **6** the formation of dimers is observed at a water concentration of more than 10%. However, in THF the formation of aggregates is observed at a water concentration above 30% for **5** and 50% for **6**. The synthesized novel phthalocyanines have high quantum yield range of 0.50–0.70 and can be considered as potential photosensitizers for photodynamic therapy. Φ<sub>1</sub> values were obtained for zinc phthalocyanine **6** containing oxygen linker.

ISSN 1070-4280, Russian Journal of Organic Chemistry, 2016, Vol. 52, No. 1, pp. 133–135. © Pleiades Publishing, Ltd., 2016.

Original Russian Text © A.V. Ziminov, M.A. Furman, A.I. Kolganova, S.M. Ramsh, 2016, published in Zhurnal Organicheskoi Khimii, 2016, Vol. 52, No. 1, pp. 139–141.

Phthalocyanines  
Фталоцианины

Макрогетероциклы

http://macroheterocycles.isuct.ru

Paper  
Статья

DOI: 10.6060/mhc160856z

## Synthesis and Isolation of 2,9,17,23-Tetrakis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenoxy]phthalocyanine and Its Magnesium(II) and Zinc(II) Complexes

Andrey V. Ziminov,<sup>a</sup> Marina A. Furman, Evgeny V. Borisov, Nikita S. Seravin, and Stanislav M. Ramsh

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013 Saint-Petersburg, Russian Federation

\*Corresponding author E-mail: ziminov@inbox.ru

The synthesis of novel phthalocyanine containing four (3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenoxy groups and its complexes with magnesium and zinc is reported. The practically pure C<sub>5</sub> regioisomers of peripheral substituted phthalocyanines were separated and isolated by column chromatography with good yields. The structure and symmetry of synthesized phthalocyanines were confirmed by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, IR, UV-Vis, and MS spectral data. Influence of metals and reaction conditions on the isolation of practically pure C<sub>5</sub> regioisomers were discussed. Aggregation properties of phthalocyanines were investigated in DMF in different concentration ranges.

Keywords: Phthalocyanine, pyrazole, C<sub>5</sub> regioisomer, isolation, aggregation.

## Synthesis and Aggregation of Cationic Zinc and Magnesium Phthalocyanines Containing 4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenoxy Groups

A. V. Ziminov<sup>a,\*</sup>, V. K. Mal'tsev<sup>a</sup>, A. A. Sherstyuk<sup>a</sup>,  
Yu. A. Vikent'eva<sup>a</sup>, N. S. Seravin<sup>a</sup>, and S. M. Ramsh<sup>a</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

\*e-mail: ziminov@inbox.ru

Received March 29, 2018

**Abstract**—Tetracationic metal phthalocyanines were synthesized by the quaternization of the C<sub>5</sub>-regioisomers of tetrasubstituted zinc and magnesium phthalocyanines containing 3,5-dimethylpyrazole fragments. The individuality of the synthesized compounds was confirmed by HPLC–mass spectrometry. The aggregation of the cationic metal phthalocyanines in water and aqueous-organic media, as well as in the presence of Triton X-100 was studied. The dependence of the dimerization constant on the polarity of mixed solvents was determined.

**Keywords:** cationic metal phthalocyanines, pyrazole, aggregation, dimerization constant

DOI: 10.1134/S1070363218080169

### SHORT COMMUNICATIONS

## Synthesis of Zinc Phthalocyanine Containing 4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)phenoxy Groups

A. V. Ziminov, M. A. Furman, A. I. Kolganova, and S. M. Ramsh

Saint-Petersburg State Institute of Technology, Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia

e-mail: ziminov@inbox.ru

Received October 15, 2015

DOI: 10.1134/S1070428016010267

Phthalocyanines with peripheral nitrogen-omeric substituents attract interest as semiconductors, and photosensitizers for photodynamic therapy of cancer [1]. Few studies have been reported on the synthesis of previously un-

Complex **2** was synthesized by tetramerization of phthalonitrile **1** [6] in pentan-1-ol in the presence of anhydrous zinc acetate and DBU as catalyst. The IR spectrum of **2** contained absorption bands due to stretching vibrations of the isoindole fragments and bending vibrations of the phthalocyanine macrocycle at 1334 and 746 cm<sup>-1</sup>, respectively, as well as due to



### Влияние структуры молекул на спектры фотолюминесценции и поглощения тонких пленок фталоцианина меди в ближней ИК области спектра

© А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, А.В. Зиминов, А.Б. Гусев, А.В. Фенухин, А.Г. Колоско, И.Н. Трапезникова, Ю.А. Николаев, Бей Моду  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, E-mail: eug.terukov@mail.ioffe.ru  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 20 апреля 2005 г.  
Исследована корреляция люминесцентных и оптических свойств пленок фталоцианинов меди при изменении структуры молекул в результате химической модификации по периферийной части. Обнаружена связь спектральной зависимостью коэффициента поглощения в ближней ИК-областях (поглощение на дефектах) фталоцианина меди с структурой молекул и фотолюминесцентной пленок.  
В последнее десятилетие наблюдается резкое увеличение специалистов, работающих в области электроники и оптоэлектронике, к органическим полупроводникам, в частности, к сопряженным рам. Это связано как с высокой технологичностью данных так и с перспективами их использования при создании тонкопленочных элементов на их основе и различных устройств отображения информации. Несмотря на то, что в настоящее время накоплено большое количество информации, посвященной исследованию свойств органических полупроводников, в частности, к сопряженным рам, это связано как с высокой технологичностью данных так и с перспективами их использования при создании тонкопленочных элементов на их основе и различных устройств отображения информации. Несмотря на то, что в настоящее время накоплено большое количество информации, посвященной исследованию свойств органических полупроводников, в частности, к сопряженным рам, это связано как с высокой технологичностью данных так и с перспективами их использования при создании тонкопленочных элементов на их основе и различных устройств отображения информации.

### Absorption spectra of organic semiconductors in IR-range measured by constant photocurrent method

A.V. Fenukhin<sup>a</sup>, A.G. Kazanskii<sup>a</sup>, E.I. Terukov<sup>b</sup>, A.G. Kolosko<sup>b</sup>

Show more  
+ Add to Mendeley Share Cite  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.113>

#### Abstract

Constant photocurrent method was used to study the absorption spectra of organic semiconductors in the IR-range. The results show a strong correlation between the absorption spectra and the structure of the molecules. The absorption spectra of the organic semiconductors in the IR-range were measured by the constant photocurrent method. The results show a strong correlation between the absorption spectra and the structure of the molecules.

E3S Web of Conferences **220**, 01019 (2020)  
SES-2020  
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202022001019>

### Спектральные характеристики фталоцианинатов европия с различными аксиальными лигандами

© А.В. Зиминов<sup>1</sup>, Т.А. Юрре<sup>1</sup>, С.М. Рамш<sup>1</sup>, М.М. Мездрогина<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: ziminov@inbox.ru

Поступила в Редакцию 28 декабря 2009 г.  
Синтезированы и изучены фотофизические характеристики (электронные спектры поглощения фотолюминесценции) аксиальных фталоцианинов европия Eu(dac)<sub>2</sub> и (оксидиолигандных) фталоцианинов европия Eu(dac)<sub>2</sub> с различными аксиальными лигандами. Предложена энергетическая диаграмма уровней комплексов. Выявлено влияние аксиального лиганда на спектральные характеристики комплексов.

#### 1. Введение

Комплексные соединения фталоцианинов лантаноидов отличаются разнообразием архитектурных типов моно-, ди- и трифталоцианинов [1]. Особенностью монофталоцианиновых комплексов является наличие в координационной сфере комплекса как фталоцианинового лиганда, так и аксиального лиганда. Целью нашей работы является исследование спектральных характеристик фталоцианинов европия с различными аксиальными лигандами. Целью нашей работы является исследование спектральных характеристик фталоцианинов европия с различными аксиальными лигандами.

#### 2. Эксперимент

### Investigation of optical and photoelectric properties of poly (o-hydroxyamide) sensitized by phthalocyanine as a perspective material for solar cells

Elvira Fazalova<sup>1,\*</sup>, Konstantin Kochunov<sup>1</sup>, Elena Bodyago<sup>1</sup>, Georgii Konoplev<sup>1</sup>, Nikolay Mukhin<sup>1</sup>, Irina Sokolova<sup>1</sup>, Dmitrii Chigirev<sup>1</sup>, Andrey Ziminov<sup>2</sup>, Ludmila Rudaya<sup>2</sup>, and Galina Lebedeva<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Saint-Petersburg Electrotechnical University, 197376, Saint-Petersburg, Russia  
<sup>2</sup>Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013, Saint-Petersburg, Russia  
<sup>3</sup>Institute of Macromolecular Compounds RAS, 199004, Saint-Petersburg, Russia

**Abstract.** Optical and photoelectric properties of poly (o-hydroxyamide) (PHA) sensitized with zinc phthalocyanines were investigated in the visible and near infrared spectral regions. The structures were deposited on glass substrates by centrifugation and subsequent drying of a PHA film without thermal annealing. Optical spectra revealed characteristic absorption peaks of phthalocyanine in the longer wavelength region at 620–640 nm and 680–700 nm; absorption of the PHA matrix monotonously increases to the shorter wavelengths starting from 700 nm. Measurements of the photocurrent under irradiation with a high-power LED at a wavelength 630 nm showed photoconductivity related to the organic dye; photoconductivity also was observed while irradiated at 540 nm, presumably due to the absorption of PHA matrix. For non-sensitized (dye-free) PHA films no detectable photocurrents were produced by 630 nm solar radiation lies. It was shown that introducing of phthalocyanines significantly improves optical absorption and photoconductivity of PHA thin films at the wavelengths, where the maximum in the spectral distribution of solar radiation lies. It was concluded that phthalocyanine-sensitized PHA has the potential use as a photosensitive organic material for solar applications, for example in developing composite organic-inorganic structures with ferroelectrics.

в режиме  
стационарных  
устройств  
используемых  
в качестве  
интерфейса  
с датчиками  
и исполнительными  
устройствами

ые

ы тем  
ни д



*Спасибо за внимание!!!*