



(51) МПК  
*C09K 11/06* (2006.01)  
*C07D 487/22* (2006.01)  
*C07F 5/00* (2006.01)  
*C07F 3/06* (2006.01)  
*C07F 1/08* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C09K 11/06* (2023.02); *C09K 2211/1074* (2023.02); *C09K 2211/182* (2023.02); *C09K 2211/188* (2023.02)

(21)(22) Заявка: 2020143844, 29.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.12.2020

Дата регистрации:  
03.11.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.12.2020

(43) Дата публикации заявки: 29.06.2022 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 03.11.2023 Бюл. № 31

Адрес для переписки:  
105005, Москва, ул. Радио, 10а, Беляев В.В.

(72) Автор(ы):

Казак Александр Васильевич (RU),  
 Беляев Виктор Васильевич (RU),  
 Чаусов Денис Николаевич (RU),  
 Кучеров Роман Николаевич (RU),  
 Курилов Александр Дмитриевич (RU),  
 Усольцева Надежда Васильевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Государственный университет  
просвещения" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: VALLI L. Phthalocyanine-based  
Langmuir-Blodgett films as chemical sensors.  
Advances in Colloid and Interface Science, 2005,  
vol. 116, no. 1-3, p. 13-44. РОМАНОВ Н.М. и  
др. Состав и структура тонких пленок на  
основе металлопорфириновых комплексов,  
Научно-технические ведомости Санкт-  
Петербургского государственного  
политехнического университета. (см. прод.)

(54) Способ формирования флуоресцентных тонких плёнок на основе смешанно-замещённого производного фталоцианина

(57) Реферат:

Изобретение относится к методам создания материалов для сенсорных устройств, а именно к способу формирования флуоресцентных тонких пленок на основе производных фталоцианина. Способ заключается в формировании ленгмюровских слоев из раствора производного фталоцианина в органическом растворителе. С целью получения упорядоченных пленок производных фталоцианина, проявляющих эффект флуоресценции, используют смешанно-замещенные производные фталоцианина с аллокси- и хлорзаместителями или их комплексы с гольмием, цинком или медью, проявляющие

свойства доноров или акцепторов электронов. Упорядоченные пленки производных фталоцианина получают путем переноса слоев с поверхности воды на подложки методом Ленгмюра-Шеффера при скорости поджатия 15-45 см<sup>2</sup>/мин, поверхностном давлении 0-0,2 мН/м и температуре 293-295 К. Изобретение позволяет получить тонкопленочный материал, который может быть использован в качестве функционального и/или конструкционного материала в технологии производства разнообразных сенсорных устройств. 3 ил., 1 табл.

RU 2 806 720 C2

RU 2 806 720 C2

(56) (продолжение):

Физико-математические науки, 2016, т. 242, №. 2, с. 9-18. RU 2010143678 A, 26.10.2010. РЫБАКОВА Н.О.  
Получение и исследование тонких плёнок на основе фталоцианинов и их металлокомплексов, Молодой  
ученый, 2014, т. 79, № 20, с. 214-217. RU 2620270 C1, 24.05.2017.

R U 2 8 0 6 7 2 0 C 2

R U 2 8 0 6 7 2 0 C 2



(51) Int. Cl.  
*C09K 11/06* (2006.01)  
*C07D 487/22* (2006.01)  
*C07F 5/00* (2006.01)  
*C07F 3/06* (2006.01)  
*C07F 1/08* (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC  
*C09K 11/06* (2023.02); *C09K 2211/1074* (2023.02); *C09K 2211/182* (2023.02); *C09K 2211/188* (2023.02)

(21)(22) Application: 2020143844, 29.12.2020

(24) Effective date for property rights:  
29.12.2020

Registration date:  
03.11.2023

Priority:

(22) Date of filing: 29.12.2020

(43) Application published: 29.06.2022 Bull. № 19

(45) Date of publication: 03.11.2023 Bull. № 31

Mail address:  
105005, Moskva, ul. Radio, 10a, Belyaev V.V.

(72) Inventor(s):

Kazak Aleksandr Vasilevich (RU),  
Belyaev Viktor Vasilevich (RU),  
Chausov Denis Nikolaevich (RU),  
Kucherov Roman Nikolaevich (RU),  
Kurilov Aleksandr Dmitrievich (RU),  
Usoltseva Nadezhda Vasilevna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Gosudarstvennyj universitet  
prosvyashcheniya" (RU)

2 8 0 6 7 2 0

R U

R U  
2 8 0 6 7 2 0  
C 2

(54) METHOD FOR FORMING FLUORESCENT THIN FILMS BASED ON MIXED SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE DERIVATIVE

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing of thin films.

SUBSTANCE: invention relates to methods for creating materials for sensor devices, namely to a method for forming fluorescent thin films based on phthalocyanine derivatives. The method consists of formation of Langmuir layers from a solution of a phthalocyanine derivative in an organic solvent. In order to obtain ordered films of phthalocyanine derivatives exhibiting the fluorescence effect, mixed-substituted phthalocyanine derivatives with alkoxy and chloro substituents or their complexes with holmium, zinc, or copper, which exhibit the properties of electron donors

or acceptors, are used. Ordered films of phthalocyanine derivatives are obtained by transferring layers from the water surface to substrates using the Langmuir-Schaefer method at a compression rate of 15-45 cm<sup>2</sup>/min, a surface pressure of 0-0.2 mN/m and a temperature of 293-295 K.

EFFECT: invention makes it possible to obtain a thin-film material, which can be used as a functional and/or structural material in the production technology of various sensor devices.

1 cl, 3 dwg, 1 tbl

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способам создания материалов для сенсорных устройств, а именно к пленочным материалам, в которых формируется кристаллическая структура, обладающая флуоресцентными свойствами.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Значительный прогресс в разработке материалов для сенсорных устройств достигнут созданием композиций, в которых каждый из компонентов по отдельности отвечает за стеклование, абсорбцию света, перенос электронов и одномерную проводимость, необходимые для функционирования данных устройств, путем синтеза материала, сочетающего все эти свойства. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют

дискотические мезогены - производные фталоцианина (Фц) и их металлокомплексы. Поэтому актуальной задачей являются: а) синтез симметрично-замещенных в периферических положениях Фц стеклюющих производных Фц, имеющих максимум поглощения в видимой области и вольт-амперные характеристики, удовлетворяющие условиям применения в фотовольтаических и сенсорных устройствах, б) формирование тонкопленочной упорядоченной структуры, обладающей флуоресцентными свойствами.

В Патente РФ №2 518 893 «Бис[2-(n-тозиламино)бензилиден-4'-

диметиламинофенилиминато]цинка (ii) и электролюминесцентное устройство на его основе», Цивадзе А.Ю. и др. приводится конструкция и материалы пленочного

электролюминесцентного устройства, включающего дырочный инжектирующий слой, дырочный транспортный слой, электронный блокирующий слой, активный люминесцентный слой на основе люминесцентного вещества, дырочно-блокирующий слой, электронный транспортный слой, электронный инжектирующий слой. Квантовый выход фотолюминесценции материала в растворе хлороформа составляет 2%.

Различные производные фталоцианинов, в основном симметрично замещенные или кватернизованные фталоцианины, методы их синтеза, применения приведены в Патентах РФ (Патент РФ 2470051 «Гетерогенный сенсибилизатор и способ фотообеззараживания воды от вирусного загрязнения», Южакова О.А. и др.; Патент РФ 2447027 «Металлокомплексы тетра-4-[<sup>4</sup>-карбокси]фениламино]фталоцианина», Майзлиш В.Е.

и др.; Патент РФ 2507229 «Металлокомплексы тетра-(4-трет-бутил-5-нитро)фталоцианина», Майзлиш В.Е. и др.; Патент РФ 2 282 646 «Фотосенсибилизаторы для фотодинамической терапии», Ворожцов Г.Н. и др.).

Структура, свойства и применение ленгмюровских пленок симметрично замещенных производных фталоцианинов рассмотрены в L. Valli, Phthalocyanine-based Langmuir-

Blodgett films as chemical sensors. Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 116, No. 1-3, P. 13-44 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.04.008>.

По составу заместителей фталоцианинов (хлор, алкил) и методам получения наиболее близким к заявляемому решению является Патент РФ 2447027 «Гетерогенный сенсибилизатор и способ фотообеззараживания воды», Южакова О.А. и др., и статья

L. Valli, Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors. Advances in Colloid and Interface Science. Vol.116, Nos. 1-3, P. 13-44 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.04.008>

Недостатками современных тонкопленочных материалов на основе фталоцианина является отсутствие флуоресценции, что ограничивает их применение в сенсорных устройствах.

## РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей настоящего изобретения является разработка нового способа формирования флуоресцентных тонких пленок с использованием производных фталоцианина.

Задача решается за счет того, что, в отличие от симметрично замещенных

производных Фц и их металлокомплексов и тонких пленок на их основе, формируемых методами полива или кристаллизации из раствора, должны быть созданы материалы на основе смешанно-замещенного производного фталоцианина, способные в твердотельном или стеклообразном состоянии образовывать упорядоченную структуру, обладающую флуоресцентными свойствами.

Создан способ формирования флуоресцентных тонких пленок на основе смешанно-замещенного производного фталоцианина, заключающийся в формировании ленгмюровских слоев из раствора смешанно-замещенного производного фталоцианина в органическом растворителе путем переноса слоев с поверхности воды на подложки методом Ленгмюра-Шеффера в ограниченном диапазоне скорости поджатая (15-45 см<sup>2</sup>/мин) и поверхностного давления (0-0,2 мН/м) при температурах 293-295 К.

В тонкопленочном материале свойства ориентационно упорядоченных молекулярных структур в его твердотельном или стеклообразном состоянии проявляются в флуоресценции материала, уровень которой достаточен для применения в сенсорных устройствах.

В качестве рабочих веществ используют смешанно-замещенные производные фталоцианина и их металлокомплексы, содержащие донорные и акцепторные группы в одной молекуле, типов A<sub>3</sub>B, ABAB и AABB, где А - фрагменты Фц с аллоксизаместителями, имеющие свойства доноров, В - фрагменты, содержащие заместители служащие акцепторами электронов; эти вещества имеют необходимые для флуоресценции физические и физико-химические характеристики:

- формируют колончатые мезофазы,
- при охлаждении стеклются из мезофазы,
- имеют область максимального поглощения видимой части спектра порядка 600-750 нм,
- в одной и той же молекуле находятся как донорные, так и акцепторные заместители, что должно повысить электропроводность и снимает вопрос гетерогенности системы и разницы в температурах фазовых переходов, приводящих к большим потерям при рассеянии света на границах доменов, представленных кристаллами различных компонентов системы,
- соединения в растворе обладают флуоресцентными свойствами.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Сущность предлагаемого изобретения, поясняется на конкретных примерах реализации изобретения со ссылками на сопровождающие рисунки, на которых:

На фиг. 1 представлены структурные химические формулы металлокомплексов смешанно-замещенных производных фталоцианина с аллокси- и хлор- заместителями.

На фиг. 2. показан типичный вид кривых спектра флуоресценции раствора металлокомплекса смешанно-замещенного производного фталоцианина с гольмием в качестве металла типа A<sub>3</sub>B-Но в хлороформе при накачке с различными длинами волны а) 340 нм, б) 660 нм.

На фиг. 3 приведена морфология пленки по латеральному распределению флуоресценции для образца №3 (Таблица 1): а) на отражение, б) на просвет.

#### РЕАЛИЗАЦИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

На фиг. 1 приведены структурные формулы металлокомплексов смешанно-замещенных производных фталоцианина, содержащие донорные и акцепторные группы в одной молекуле, типов A<sub>3</sub>B, ABAB и AABB, где А - фрагменты Фц с аллоксизаместителями, имеющие свойства доноров, В - фрагменты, содержащие

заместители служащие акцепторами электронов, в твердых пленках которых был обнаружен эффект флуоресценции (Фиг. 3).

Фрагмент А - 3,6-Ди(гексадецилокси)фталонитрил (1) был получен алкилированием 2,3-дицианогидрохинона 1-гексадецилбромидом в присутствии  $K_2CO_3$  в среде ДМФА.

<sup>5</sup> Фрагмент В – хлорзамещенные фталонитрилы 4,5-дихлорфталонитрила (2a) или 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрила (2b) и их комплексы с медью(II) и цинком(II) 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-гексанолята лития с последующими обработкой уксусной <sup>10</sup> кислотой или внесением солей металлов приводит к образованию смесей фталоцианинов ( $A_3B$ ,  $AB_2$ ,  $AABB$ ,  $AB_3$ ), из которых соединения типов  $AzB$  были выделены методом колоночной хроматографии.

Далее в качестве примера приводится описание формирования твердой пленки металлокомплекса смешанно-замещенного производного фталоцианина с гольмием в качестве металла типа  $AzB\text{-Но}$  для заместителя типа  $R=C_nH_{2n+1}$  при  $n=8$ .

Ленгмюровские слои формировали из раствора исследуемого соединения в хлороформе на установках НТ-МДТ (Россия) и KSV 5000 (Финляндия). Системы очистки воды: Millipore Elix 3, Millipore Simplicity 158. Удельное сопротивление воды  $\rho=18$  МОм<sup>\*</sup>см Тонкие пленки получали переносом слоев с поверхности воды на кварцевые и ориентированные стеклянные подложки при комнатной температуре (293-295 К) и поверхностном давлении  $\pi=0-0,4$  мН/м (Таблица 1). Перенос слоев с поверхности воды осуществлялся методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) (горизонтальный лифт),  $n=1-4$  слоя. Ориентацию стеклянных подложек проводили натиранием абразивным материалом. Съемка спектров флуоресценции пленок выполнялась на спектрофлуориметре Сагу Eclipse (Varian) в диапазоне длин волн возбуждения флуоресценции 220-750 нм и 350-850 нм. Размер щели - 5 нм.

Для решения задачи получения флуоресцирующих пленок варьировалась скорость поджатия образцов и площади, приходящиеся на одну молекулу. При этом получалась различная структура плавающих слоев. С целью контроля надмолекулярной организации в пленках Ленгмюра-Шеффера и сравнения структуры плавающих слоев со структурой перенесенных пленок, проводилось исследование рельефа поверхности тонкопленочных образцов, полученных при разных начальных условиях (Таблица 1).

**Таблица 1.** Параметры переноса слоев  $AzB\text{-Но}$  на кварцевые подложки методом Ленгмюра-Шеффера. Ванна KSV 5000, НТ-МДТ.  $V=750\text{cm}^2$

№ образца	C, мг/мл	M, г/моль	V, мкл	$\pi$ , мН/м	v, см <sup>2</sup> /мин	Площадь на молекулу, нм <sup>2</sup>	Субфаза	Подложка	Количество переносов	Тип упаковки
1	0,19	1514	200	0,4	90	0,97	Вода	Кварцевое стекло, стекло с ИГО покрытием	4	Бислой
2				0,4	45	0,97			4	Бислой
3				0,2	45	2,4			4	Монослой
4			150	0	30	5,9			3	Монослой
5			150	0	15	5,9			1	Монослой

где С – концентрация раствора, М – молярная масса, V – объем нанесенного раствора,  $\pi$  – поверхностное давление, v – скорость движения барьеров.

При этом осуществляется постоянный контроль структуры переносимых монослоев методами Брюстеровской микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

На Фиг. 2 показано, что флуоресцентные свойства гольмивого комплекса смешанно-замещенного производного фталоцианина  $A_3B\text{-Но}$  в пленках Ленгмюра-Шеффера

<sup>5</sup> проявляются, если перенос производить строго из монослоя, причем оптимальными условиями формирования слоя являются скорость поджатия барьеров  $15\text{-}45 \text{ см}^2/\text{мин}$ , и поверхностное давление  $0\text{-}0,2 \text{ мН/м}$ .

Формирование твердой пленки металлокомплексов других типов (АВАВ и ААВВ) смешанно-замещенного производного фталоцианина с другими металлами выполняется <sup>10</sup> тем же способом.

### ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Предложенный в заявляемом изобретении материал может быть использован в качестве функционального и/или конструкционного материала в технологии <sup>15</sup> производства разнообразных сенсорных устройств.

### (57) Формула изобретения

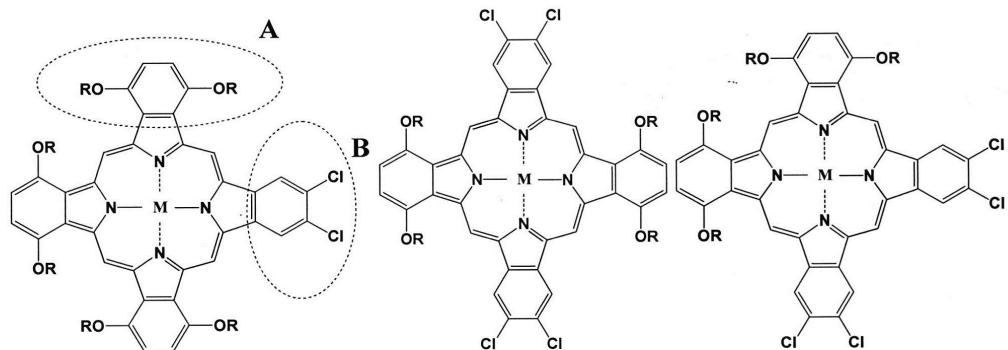
Способ формирования флуоресцентных тонких пленок на основе производных фталоцианина, заключающийся в формировании ленгмюровских слоев из раствора производного фталоцианина в органическом растворителе, отличающийся тем, что с <sup>20</sup> целью получения упорядоченных пленок производных фталоцианина, проявляющих эффект флуоресценции, используют смешанно-замещенные производные фталоцианина с алкокси- и хлорзаместителями или их комплексы с гольмием, цинком или медью, проявляющие свойства доноров или акцепторов электронов, а упорядоченные пленки производных фталоцианина получают путем переноса слоев с поверхности воды на <sup>25</sup> подложки методом Ленгмюра-Шеффера при скорости поджатия  $15\text{-}45 \text{ см}^2/\text{мин}$ , поверхностном давлении  $0\text{-}0,2 \text{ мН/м}$  и температуре  $293\text{-}295 \text{ К}$ .

<sup>30</sup>

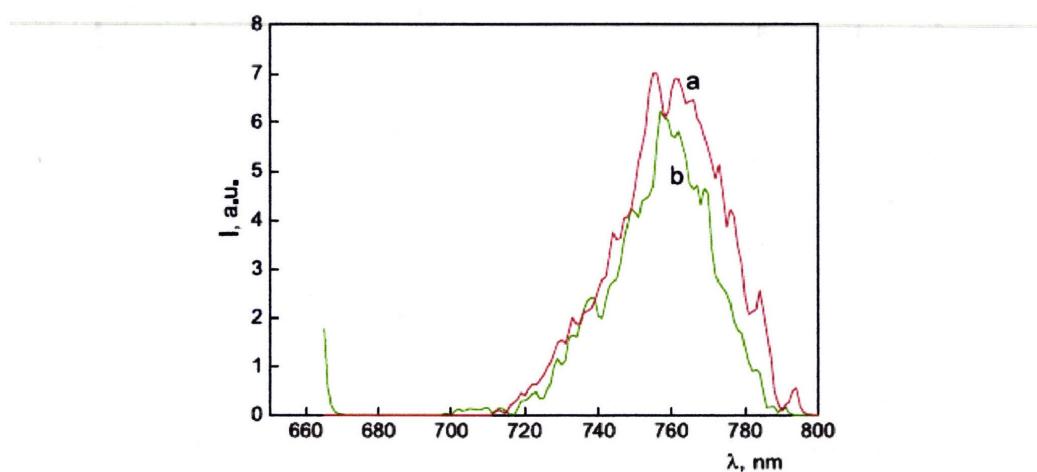
<sup>35</sup>

<sup>40</sup>

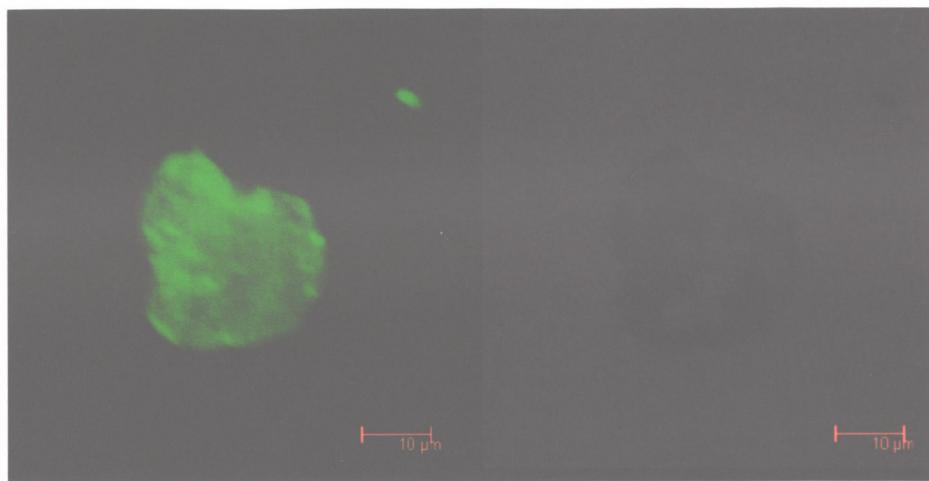
<sup>45</sup>



Фиг. 1 Структурные формулы смешанно-замещенных производных фталоцианина, где  
заместители R=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n=6,8,16, металл M=HoOH, Zn, Cu, 2H



Фиг. 2 Спектр флуоресценции раствора  $A_3B\text{-Ho}$  в хлороформе при накачке с различными длинами волн а) 340 нм, б) 660 нм.



a)

b)

Фиг. 3 Изображение морфологии пленки по латеральному распределению флуоресценции для образца №3 (Таблица 1): а) на отражение, б) на просвет.