

Научная статья
УДК 539.23

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА 2,3,9,10,16,17,23,24-ОКТА-(3-ЭТИЛТИО)ФЕНИЛ)ФТАЛОЦИАНИНАТА ЛЮТЕЦИЯ АЦЕТАТА

А. В. Казак^{1,2*}, К. С. Никитин^{3,1}, И. С. Чикалов³, Т. В. Дубинина⁴, И. В. Холодков³, Н. В. Усольцева¹

¹НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Московский государственный областной университет, Мытищи, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

⁴Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 28.06.2022

Одобрена 29.08.2022

Принята 5.09.2022

Ключевые слова:

производное фталоцианина,
плавающие слои,
пленки Ленгмюра-Шеффера,
надмолекулярная
организация,
UV/Vis-спектры,
агрегация

АННОТАЦИЯ

Получены плавающие слои и пленки Ленгмюра-Шеффера 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-(3-(этилтио)фенил)фталоцианината лютеция ацетата. Проведено моделирование плавающего слоя данного соединения и рассчитаны геометрические характеристики упаковки молекул на поверхности воды. Показано, что площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшей *face-on* упаковке монослоя, равна 4,94 нм². Анализ изотермы сжатия плавающего слоя, электронных спектров поглощения раствора в хлороформе и тонких пленках, а также АСМ изображений рельефа поверхности пленок Ленгмюра-Шеффера показал, что на границе раздела фаз воздух/вода, так же, как и на твердой подложке, молекулы расположены по типу *face-on*. Такая надмолекулярная организация исследуемого соединения, вероятно, связана с ориентирующим эффектом ацетатного остатка при атоме лютеция и атомов серы на водной субфазе. Методом электронной спектроскопии поглощения установлено, что пленки содержат небольшое количества агрегатов J-типа.

DOI:

10.18083/LCAppI.2022.3.81

Для цитирования:

Казак А. В., Никитин К. С., Чикалов И. С., Дубинина Т. В., Холодков И. В., Усольцева Н. В. Надмолекулярная организация и оптические свойства пленок Ленгмюра-Шеффера 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-(3-(этилтио)фенил)фталоцианината лютеция ацетата // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2022. Т. 22, № 3. С. 81–90.

*Адрес для переписки: alexkazak86@gmail.com

© Казак А. В., Никитин К. С., Чикалов И. С., Дубинина Т. В., Холодков И. В., Усольцева Н. В., 2022

Original Article**SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION AND OPTICAL PROPERTIES
OF LANGMUIR-SCHAEFER FILMS OF 2,3,9,10,16,17,23,24-OCTA-(3-(METHYLTHIO)-
PHENYL)PHTHALOCYANINATE LUTETIUM ACETATE**

A. V. Kazak^{1,2*}, K. S. Nikitin^{3,1}, I. S. Chikalov³, T. V. Dubinina⁴, I. V. Kholodkov³, N. V. Usol'tseva¹

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

²Moscow Region State University, Mytishchi, Russia

³Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

⁴Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

ARTICLE INFO:**Article history:**

Received 28 June 2022

Approved 29 August 2022

Accepted 5 September 2022

Key words:

phthalocyanine derivative,
floating layers,
Langmuir-Schaefer films,
supramolecular organization,
UV/Vis spectrum,
aggregation

ABSTRACT

Floating layers and Langmuir-Schaefer films of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(3-(ethylthio)phenyl)phthalocyaninate of lutetium acetate were obtained. A floating layer of this compound was modeled and the geometric characteristics of the densest packing on the water surface were calculated. It is shown that the area per one molecule in the densest *face-on* monolayer packing is equal to 4.94 nm². Analysis of the floating layer compression isotherm, the electron absorption spectra of chloroform solution and thin films, as well as AFM images of the surface relief of Langmuir-Schaefer films showed that at the air/water interface as well as on a solid substrate, molecules are arranged by *face-on* type. Such organization on the aqueous subphase is probably related to the orienting effect of the acetate residue at the lutetium atom and sulfur atoms. By the method of electron absorption spectroscopy, it was found that the films contain small amount of J-type aggregates.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.3.81

For citation:

Kazak A. V., Nikitin K. S., Chikalov I. S., Dubinina T. V., Kholodkov I. V., Usol'tseva N. V. Supramolecular organization and optical properties of Langmuir-Schaefer films of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa-(3-(methylthio)phenyl)phthalocyaninate lutetium acetate. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (3), 81–90 (in Russ.).

*Corresponding author: alexkazak86@gmail.com

© Kazak A. V., Nikitin K. S., Chikalov I. S., Dubinina T. V., Kholodkov I. V., Usol'tseva N. V., 2022

Введение

Фталоцианин, его производные и их металлокомплексы (Pc) представляют большой научный и практический интерес. Данные вещества находят применение в фотовольтаике [1–3], катализаторах [4–6], сенсорах [7–9] и оптических фильтрах [10–12]. Монофталоцианиновые комплексы лантаноидов, благодаря наличию аксиальных лигандов, обладают высокой активностью в химических реакциях [13–17] и широко применяются в нелинейной оптике [18–20]. Активно развиваются методы получения тонких пленок фталоцианинов для нелинейной оптики и не только [21–23]. Тонкие пленки фталоцианина и его производных формируются различными методами: Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера [24, 25], методами центрифугирования [26] и вакуумного напыления [27]. Два последних метода не позволяют контролировать надмолекулярную организацию исследуемых соединений в пленке [28, 29]. Иными словами, данными методами предотвратить агрегацию Pc затруднительно, которая влияет на структуру и свойства пленок. Таким образом контролируемая агрегация этих макрогетероциклических соединений является важной задачей в получении пленок с улучшенными функциональными свойствами.

Ленгмюровские методы являются привлекательными для получения плавающих слоев на границе раздела фаз воздух/вода. Метод Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) применяется для переноса плавающих слоев на твердые подложки и позволяет сформировать тонкопленочный материал с контролем в нем ориентации молекул и толщины в нанометровом диапазоне [30–33].

Целью данной работы было получение плавающих слоев и тонких пленок методом Ленгмюра-Шеффера 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-(3-(этилтио)фенил)фталоцианината лютеция ацетата (ArPcLuOAc), моделирование его надмолекулярной организации, анализ спектральных характеристик и рельефа поверхности.

Эксперимент

Материалы

2,3,9,10,16,17,23,24-окта-(3-(этилтио)фенил)фталоцианинат лютеция ацетат (рис. 1, а) синтезирован как описано в [34].

Перед переносом плавающих слоев стеклянные и кремниевые подложки тщательно очищали, промывая последовательно концентрированной серной кислотой, дистиллированной водой и хлороформом.

Компьютерное моделирование плавающего слоя

При моделировании в программе *HyperChem 8.0* плавающего слоя, состоящего из молекул фталоцианина, их располагали в одной плоскости на поверхности воды, что соответствует монослоевой упаковке в *face-on* геометрии. Такое расположение молекул было нами выбрано с учетом возможного заякоряющего эффекта атомами серы и ацетатным остатком при атоме лютеция. Сформированный монослой помещали на поверхность смоделированного объема воды методом MM+. После оптимизации методом молекулярной механики получали модель *face-on* мономолекулярного слоя на поверхности раздела фаз воздух/вода (рис. 1).

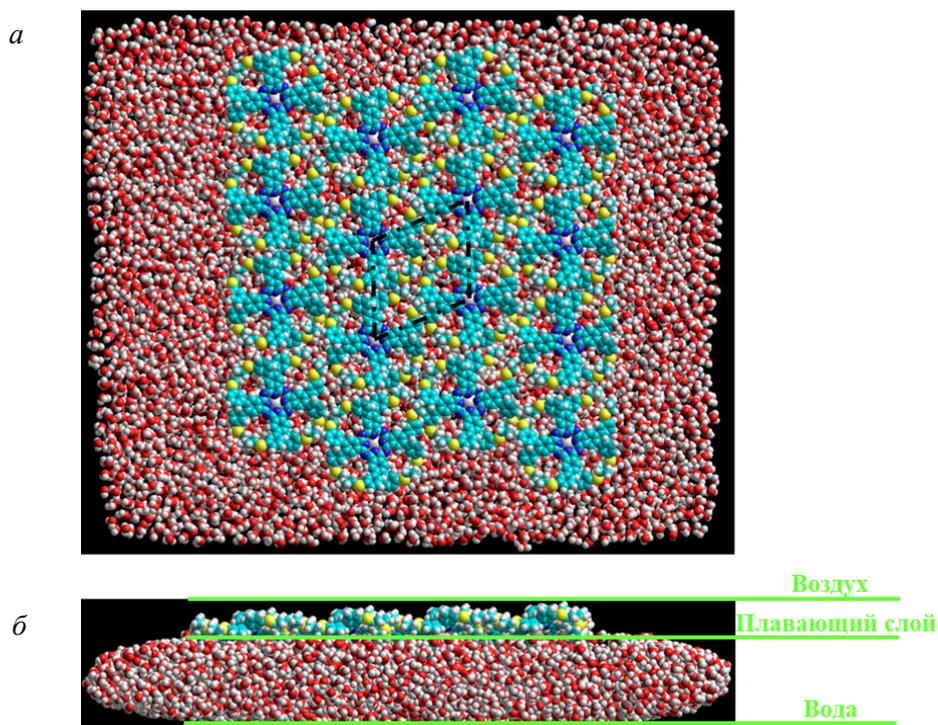


Рис. 1. Модель *face-on* монослойной упаковки ArPcLuOAc на поверхности раздела фаз воздух/вода: вид сверху (а), вид сбоку (б)

Fig. 1. Face-on model of ArPcLuOAc monolayer packing at the air/water interface: top view (a), side view (b)

По этим данным рассчитывали модельную площадь элементарной повторяющейся ячейки. Для исследуемого соединения площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшей *face-on* упаковке ($A_{\text{pack}(\text{face})} = 4,94 \text{ nm}^2$), представлена на рис. 1, а. Рассчитанный размер площадей затем сравнивали с площадями, полученными в

эксперименте, и на основании этих результатов делали вывод о структуре плавающего слоя.

Получение пленок Ленгмюра-Шеффера

Пленки ArPcLuOAc на стеклянных и кремниевых подложках формировали по методике, описанной в работе [32].

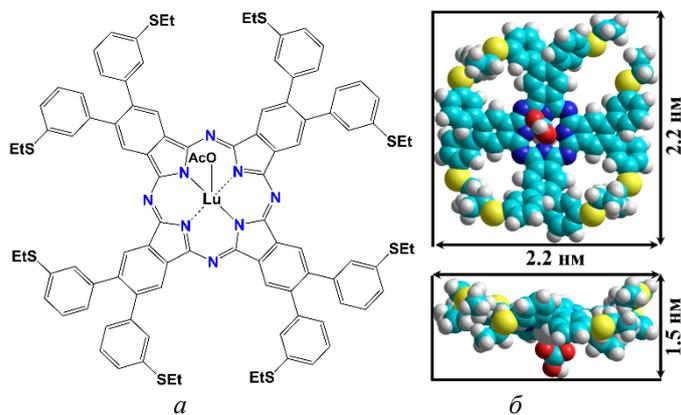


Рис. 2. Химическая структура ArPcLuOAc (а) и его геометрическая модель (б)

Fig. 2. Chemical structure (a) and geometric model (b) of ArPcLuOAc

Плавающие слои ArPcLuOAc получали из раствора в хлороформе ($C = 0,7 \cdot 10^{-3}$ мас. %) на лэнгмюровской ванне фирмы «НТ-МДТ» (Зеленоград, Россия). Для получения плавающих слоев раствор исследуемого соединения наносили на поверхность бидистиллированной воды при температуре 20 ± 1 °С. Слой через 20 мин после нанесения раствора сжимали со скоростью $55 \text{ см}^2/\text{мин}$.

Площадь, занимаемую одной молекулой на поверхности воды ($A_{\text{proj}(\text{face})}$), оценивали на основании представленной *face-on* геометрической модели, то есть при планарном расположении молекул относительно плоскости воды. Расчетное значение проекции молекулы $A_{\text{proj}(\text{face})}$ составляло $3,64 \text{ нм}^2$ (рис. 2, б). При нанесении раствора начальная степень покрытия поверхности молекулами составляла $c_{\text{face}} = 69$ %, которая рассчитывалась по методике, описанной в работах [35, 36]. При $c_{\text{face}} = 100$ % барьеры в ванне останавливали и осуществляли последовательный перенос плавающих слоев на стеклянные или кремниевые подложки методом горизонтального лифта.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

Рельеф поверхности ЛШ-пленок, нанесенных на твердые подложки, оценивали в полуконтактном

режиме с помощью микроскопа *Solver 47 Pro* (НТ-МДТ, Россия). Для АСМ-измерений тонкие пленки наносились на кремневые подложки (число переносов $n = 1$ и 5). Использован полуконтактный режим, так как он обладает более высокой разрешающей способностью при исследовании органических материалов и не повреждает исследуемую поверхность во время сканирования [35].

UV/Vis спектроскопия

Электронные спектры поглощения (ЭСП) ЛШ-пленок и раствора ArPcLuOAc регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 350–1100 нм на спектрофотометре марки UV-1800 фирмы *Shimadzu* (Япония) с точностью измерения длины волны $\pm 0,1$ нм. Для оптических исследований тонкие пленки наносились на стеклянную подложку (число переносов $n = 1$ –40).

Результаты и их обсуждение

Впервые нами получена изотерма сжатия плавающего слоя ArPcLuOAc (рис. 3, а) на границе раздела фаз воздух/вода.

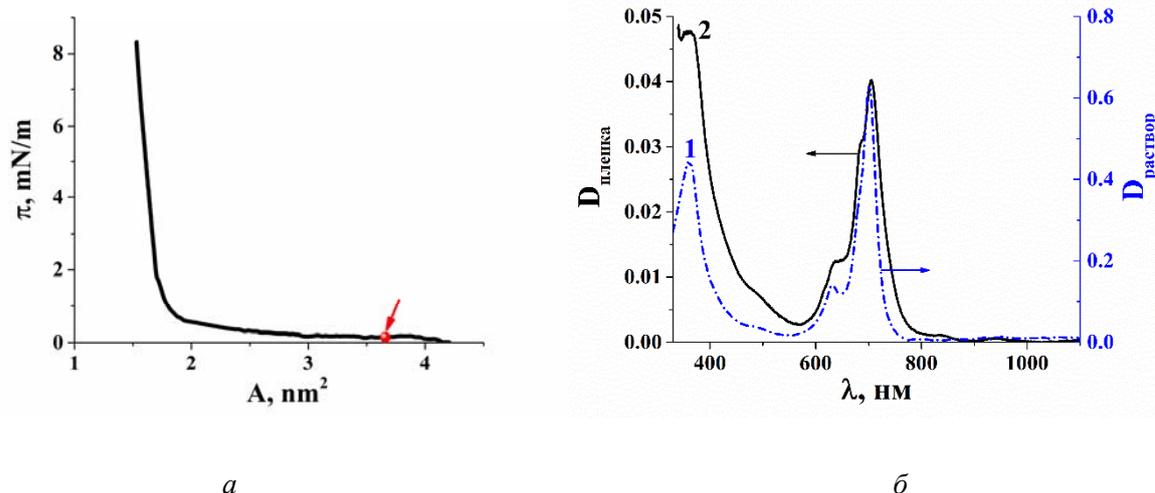


Рис. 3. Изотерма сжатия плавающего слоя ArPcLuOAc (а), стрелкой указана точка переноса. ЭСП раствора в хлороформе (линия 1) и ЛШ-пленки (40 слоев) ArPcLuOAc (б)

Fig. 3. Compression isotherm of the ArPcLuOAc floating layer (а), the arrow indicates the transfer point. Electronic absorption spectra of chloroform solution (line 1) and LS film (40 layers) (line 2) of ArPcLuOAc (б)

Площадь, приходящаяся на молекулу при степени покрытия поверхности 100 %, составила $3,66 \text{ nm}^2$ (точка переноса указана на изотерме стрелкой, рис. 3, *a*). Сравнивая рассчитанное значение площади, приходящейся на одну молекулу в плотнейшей упаковке ($4,94 \text{ nm}^2$), с площадью на молекулу в плавающем слое в точке переноса ($3,66 \text{ nm}^2$), можно сделать вывод о *face-on* расположении молекул на поверхности воды. Небольшое уменьшение экспериментального значения площади, приходящейся на одну молекулу, по сравнению с расчетными данными, может быть связано с незначительной агрегацией молекул исследуемого соединения в пленке Ленгмюра-Шеффера и с вытеснением латеральных заместителей из плоскости макроцикла.

Для выяснения процесса агрегации молекул в тонких пленках проводилось спектральное исследование. Анализ ЭСП ЛШ-пленки (рис. 3, *б*, линия 2), по сравнению со спектром раствора в хлороформе (рис. 3, *б*, линия 1), показал небольшое уширение Q-полосы и полосы Core, батохромное смещение основной полосы поглощения на 3 нм, что свидетельствует о незначительной агрегации ArPcLuOAc.

Для подтверждения формирования однородных пленок с незначительным числом 3D-агрегатов была получена зависимость оптической плотности от числа переносов ArPcLuOAc.

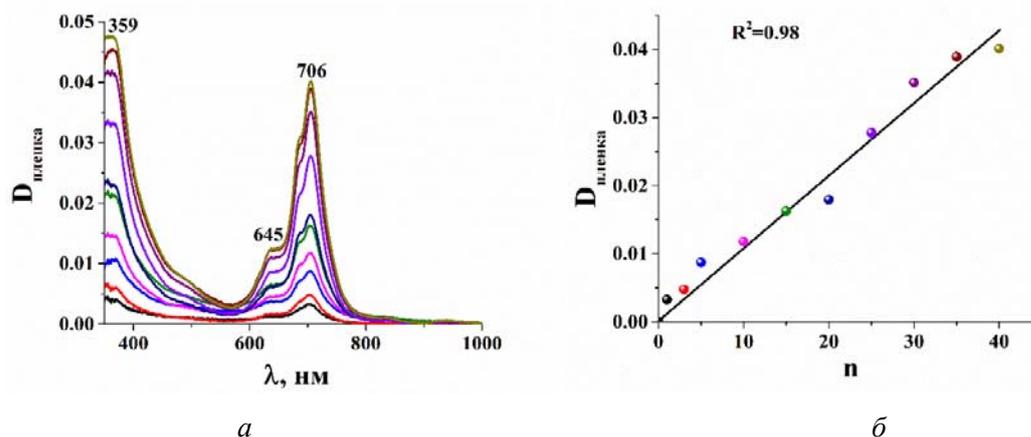


Рис. 4. ЭСП ЛШ-пленок (*a*), зависимость оптической плотности ЛШ-пленок от числа переносов (*б*)

Fig. 4. Electronic absorption spectra of LS-films (*a*), dependence of the optical density of LS-films on the number of transfers (*b*)

При перенесении плавающих слоев соединения ArPcLuOAc каждый последующий перенос линейно увеличивает интенсивность поглощения пленки (рис. 4). Данная зависимость (рис. 4, *б*) описывается линейным уравнением с коэффициентом корреляции не ниже 0,98. Оптическая плотность при переносе одного и 40 слоев увеличивается в 16 раз. Эти данные позволяют сделать вывод о формировании на поверхности твердой подложки малодефектной

тонкой пленки с *face-on* расположением молекул. Причину данного расположения молекул можно объяснить тем, что ацетатный остаток при атоме лютетия и атомы серы фиксируют ArPcLuOAc в *face-on* геометрии на поверхности воды. Максимумы спектра поглощения ЛШ-пленки демонстрируют незначительное батохромное смещение и уширения основных полос поглощения, что указывает на появление хорошо структурированных агрегатов J-типа.

Анализ рельефа поверхности пленки Ленгмюра-Шеффера ArPcLuOAc показал, что пленка однородна, однако в ее структуре присутствует незначительное количество 3D-агрегатов (рис. 5, а, с).

Диаметр этих агрегатов увеличивается при нанесении от 1 слоя до 5 слоев в диапазоне 145–290 нм. Высота агрегатов также возрастает с 2 нм до 12 нм при переносе 5 слоев (рис. 5, б, д).

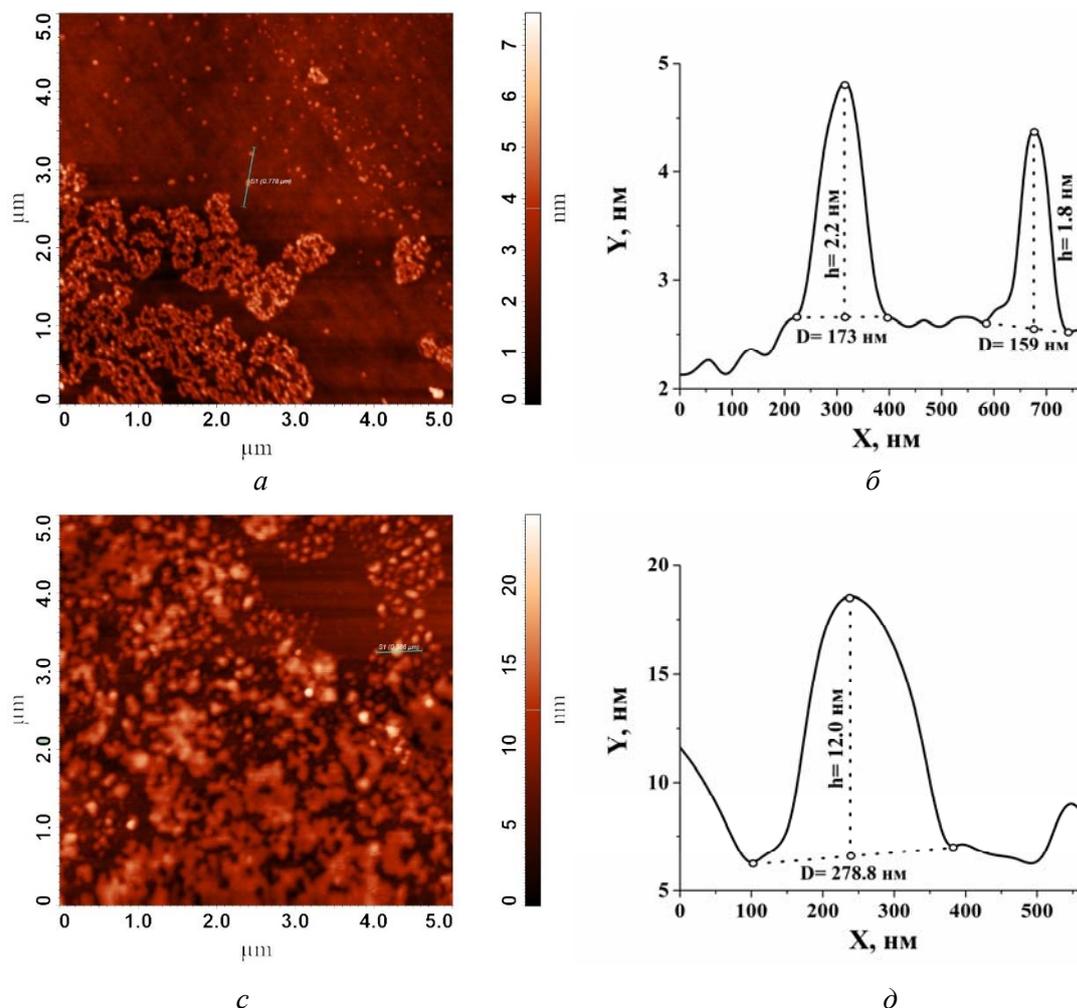


Рис. 5. АСМ-изображения и линейные размеры 3D-агрегатов пленок ArPcLuOAc, полученных при переносе: одного слоя (а, б) и 5 слоев (с, д)

Fig. 5. AFM images and linear dimensions of the 3D-aggregate of ArPcLuOAc films obtained by transferring of one layer (a, b) and 5 layers (c, d)

Наблюдается островковое расположение 3D-агрегатов в пленке, полученной при переносе одного слоя (рис. 5, а). В случае переноса 5 слоев сама пленка в целом становится более однородной из-за слияния агрегатов (рис. 5, а, с), что подтверждается зависимостью оптической плотности от числа переносов при спектральных исследованиях (рис. 4, б). Основываясь на результатах АСМ и компьютерного моделирования можно предположить расположение молекул ArPcLuOAc на поверхности твердой подложки. Согласно

компьютерному моделированию плавающего слоя на поверхности раздела фаз воздух/вода толщина молекулы ArPcLuOAc составляет порядка 1,5 нм (рис. 1, б, рис. 2, б). Толщина пленки при переносе 1 слоя достигает 2 нм, что позволяет судить о сохранении *face-on* расположения молекул и на твердых подложках. Небольшое увеличение толщины пленки может быть связано с вытеснением латеральных заместителей из плоскости макроцикла.

Результаты изучения рельефа поверхности пленок Ленгмюра-Шеффера методом атомно-силовой микроскопии и спектральных исследований доказывают возможность получения малодефектных тонкопленочных материалов на основе исследуемого соединения.

Выводы

Проведено моделирование плавающего слоя 2,3,9,10,16,17,23,24-окта-(3-(этилтио)фенил)фта-лоцианината лютеция ацетата на поверхности воды и рассчитаны геометрические характеристики плотнейшей *face-on* упаковки ($A_{\text{мол}} = 4,94 \text{ нм}^2$). Впервые получены стабильные плавающие слои данного соединения на границе раздела фаз воздух/вода при начальной степени покрытия поверхности 69 % и пленки Ленгмюра-Шеффера на стеклянных и кремниевых подложках. Анализ изотермы сжатия плавающего слоя AgPcLuOAc , электронных спектров поглощения и изображений атомно-силовой микроскопии рельефа поверхности пленок Ленгмюра-Шеффера показал, что молекулы AgPcLuOAc располагаются плоскостью макроцикла как к поверхности воды, так и твердой подложки. Такое расположение молекул объясняется тем, что ацетатный остаток при атоме лютеция и атомы серы фиксируют AgPcLuOAc в *face-on* геометрии в плавающем слое и, как следствие, на поверхности твердой подложки. Однако в структуре монослойной пленки образуется небольшое количество агрегатов *J*-типа. Кроме того, установлено, что зависимость оптической плотности ЛШ-пленки от числа переносов описывается линейной зависимостью с высокой точностью, что говорит о формировании достаточно однородных пленок AgPcLuOAc . Таким образом, нами доказана возможность получения малодефектных ЛШ-пленок AgPcLuOAc .

Благодарности: Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ № FZZM-2020-0006 и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-07-00181а), РФФИ и Правительства Ивановской области (грант № 20-47-370002). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием

ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Acknowledgments: The work was supported by the program of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the state assignment to Ivanovo State University for the implementation of research works No. FZZM-2020-0006 and partially carried out with the financial support of the RFBR (grant No. 20-07-00181a), RFBR and Ivanovo Region (grant No. 20-47-370002). The study was conducted using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of ISUCT (supported by the Ministry of Education and Science of Russia, Agreement No. 075-15-2021-671).

Список источников / References

- Ghadari R., Saei P.-S., Sabri A., Ghasemi Z., Kong F. Enhanced phthalocyanine-sensitized solar cell efficiency via cooperation of nitrogen-doped carbon dots. *J. of Cleaner Production*, 2020, **268**, 122236. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122236.
- Yıldız B., Güzel E., Menges N., Şişman İ., Şener M.K. Pyrazole-3-carboxylic acid as a new anchoring group for phthalocyanine-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 2018, **174**, 527–536. DOI: 10.1016/j.solener.2018.09.039.
- Urbani M., Ragoussi M.-E., Nazeeruddin M.K., Torres T. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, **381**, 1–64. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.10.007.
- Sorokin A.B. From mononuclear iron phthalocyanines in catalysis to μ -nitrido diiron complexes and beyond. *Catalysis Today*, 2021, **373**, 38–58. DOI: 10.1016/j.cattod.2021.03.016.
- Zhu M., Chen J., Guo R., Xu J., Fang X., Han Y.-F. Cobalt phthalocyanine coordinated to pyridine-functionalized carbon nanotubes with enhanced CO_2 electroreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **251**, 112–118. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.03.047.
- Ma D.-D., Hana S.-G., Cao C., Li X., Wu X.-T., Zhu Q.-L. Remarkable electrocatalytic CO_2 reduction with ultrahigh CO/H_2 ratio over single-molecularly immobilized pyrrolidinonyl nickel phthalocyanine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **264**, 118530. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118530.
- Şahin Z., Meunier-Prest R., Dumoulin F., Kumar A., İsci Ü., Bouvet M. Tuning of organic heterojunction conductivity by the substituents' electronic effects in phthalocyanines for ambipolar gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, **332**, 129505. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129505.

8. Erem Ahmetali, Karaoğlu H.P., Urfa Y., Altındal A., Koçak M.B. A series of asymmetric zinc (II) phthalocyanines containing fluoro and alkynyl groups: Synthesis and examination of humidity sensing performance by using QCM based sensor. *Mater. Chem. and Phys.*, 2020, **254**, 123477.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123477.
9. Ridhi R., Neerua, Gautam S., Saini G.S.S., Tripathi S.K., Rawat J.S., Jha P. Study of the effect of orbital on interaction behaviour of SWCNT-metal phthalocyanines composites with ammonia gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, **337**, 129767.
DOI: 10.1016/j.snb.2021.129767.
10. Benhaliliba M., Ahmed A.B. The phthalocyanine blue-green pigments devices intended for optical filters. *Optik*, 2022, **258**, 168808.
DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.168808/
11. Darwish A.A.A., Hamdalla T.A., Al-Ghamdi S.A., Alzahrani A.O.M., Khasim S., Yahia I.S., El-Zaidia E.F.M. Facile deposition of non-crystalline films of indium (III) phthalocyanine chloride for flexible electronic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, **571**, 121043.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121043.
12. Namgoong J.W., Kim H.M., Kim S.H., Yuk S.B., Choi J., Kim J.P. Synthesis and characterization of metal phthalocyanine bearing carboxylic acid anchoring groups for nanoparticle dispersion and their application to color filters. *Dyes and Pigments*, 2021, **184**, 108737.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.121043.
13. Wang H., Cao W., Liu T., Duan C., Jiang J. Synthesis, structure, and single-molecule magnetic properties of rare-earth sandwich complexes with mixed phthalocyanine and Schiff base ligands. *Chem. Eur. J.*, 2013, **19** (7), 2266–2270.
DOI: 10.1002/chem.201203912.
14. Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N. Historic overview and new developments in synthetic methods for preparation of the rare-earth tetrapyrrolic complexes. *Coordination Chem. Rev.*, 2016, **319**, 110–179.
DOI: 10.1016/j.ccr.2016.04.005.
15. Bertani F., Cristiani N., Mannini M., Pinalli R., Sessoli R., Dalcanale E. Iodinated bis(phthalocyaninato)terbium(III) complexes: versatile platforms for functionalization of single-molecule magnets through sonogashira reaction. *European J. Org. Chem.*, 2015, **2015** (32), 7036–7042.
DOI: 10.1002/ejoc.201501015.
16. Jiang J., Ng D.K.P. A decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo-rare earth complexes. *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42** (1), 79–88.
DOI: 10.1021/ar800097s.
17. Cao W., Wang H., Wang X., Lee H.K., Ng D.K.P., Jiang J. Constructing sandwich-type rare earth double-decker complexes with N-confused porphyrinato and phthalocyaninato ligands. *Inorg. Chem.*, 2012, **51** (17), 9265–9272. **DOI:** 10.1021/ic300789j.
18. Kuzmina E.A., Dubinina T.V., Borisova N.E., Tarasevich B.N., Krasovskii V.I., Feofanov I.N., Dzuban A.V., Tomilova L.G. Planar and sandwich-type Pr(III) and Nd(III) chlorinated phthalocyaninates: synthesis, thermal stability and optical properties. *Dyes and Pigments*, 2020, **174**, 108075.
DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108075.
19. Kuzmina E.A., Dubinina T.V., Zasedatelev A.V., Baranikov A.V., Makedonskaya M.I., Egorova T.B., Tomilova L.G. Hexadecachloro-substituted lanthanide(III) phthalocyaninates and their hybrid conjugates with gold nanoparticles: synthesis and optical properties. *Polyhedron*, 2017, **135**, 41–48.
DOI: 10.1016/j.poly.2017.06.048.
20. Kuzmina E.A., Dubinina T.V., Vasilevsky P.N., Saveliev M.S., Gerasimenko A.Yu., Borisova N.E., Tomilova L.G. Novel octabromo-substituted lanthanide(III) phthalocyanines – prospective compounds for nonlinear optics. *Dyes and Pigments*, 2021, **185**, 108871. **DOI:** 10.1016/j.dyepig.2020.108871.
21. Koczorowski T., Cerbin-Koczorowska M., Rębiś T. Azaporphyrins embedded on carbon-based nanomaterials for potential use in electrochemical sensing: a review. *Nanomaterials*, 2021, **11** (11), 2861.
DOI: 10.3390/nano11112861.
22. Köksoy B., Akyüz D., Şenocak A., Durmuş M., Demirbaş E. Novel SWCNT-hybrid nanomaterial functionalized with subphthalocyanine substituted asymmetrical zinc (II) phthalocyanine conjugate: design, synthesis, characterization and sensor properties for pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, **329**, 129198. **DOI:** 10.1016/j.snb.2020.129198.
23. Ndebele N., Mgidlana S., Nyokong T. Electrocatalytic activity of cobalt phthalocyanines revisited: effect of the number of oxygen atoms and conjugation to carbon nanomaterials. *Electrocatalysis*, 2021, **12**, 499–515.
DOI: 10.1007/s12678-021-00670-x.
24. Nayak P., Viswanath P. Structural, morphological and photoluminescence studies on annealed Langmuir-Blodgett films of copper and zinc octakis-octyloxy phthalocyanine and their mixture. *Opt. Mater.*, 2022, **125**, 112069. **DOI:** 10.1016/j.optmat.2022.112069.
25. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Khorkov K.S., Kochuev D.A., Rogachev A.V., Kholodkov I.V., Usoltseva N.V., Savelyev M.S., Tolbin A.Yu. Ultrathin Langmuir–Schaefer films of slipped-cofacial J-type phthalocyanine dimer: supramolecular organization, UV/Vis/NIR study and nonlinear absorbance of femtosecond laser radiation. *Applied Surface Science*, 2021, **545**, 148993.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.148993.
26. Cranston R.R., Lessard B.H. Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties. *RSC Adv.*, 2021, **11**, 21716–21737.
DOI: 10.1039/D1RA03853B.

27. Sridevi B.R., Hoskeri P.A., Joseph C.M. Effect of annealing on the optical, structural and electrochromic properties of vacuum evaporated manganese phthalocyanine thin films. *Thin Solid Films*, 2021, **723**, 138584. DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138584.
28. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Bodnarchuk V.V., Sul'yanov S.N., Yablonskii S.V. Structure and physicochemical properties of thin film photoconductor cells based on porphine derivatives. *Crystallography Reports*, 2016, **61** (3), 493–498. DOI: 10.134/S1063774516030159.
29. Wanga B., Zuoc X., Wuab Y., Chena Z., Hea C., Duan W. Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, **152** (2), 191–195. DOI: 10.1016/j.snb.2010.12.006.
30. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки // *Успехи физических наук*. 1988. Т. 155, № 3. С. 444–457. [Blinov L.M. Langmuir films. *Achievements of physical sciences*, 1988, **155** (3), 444–457 (in Russ.)].
31. Martin C.S., Alessio P., Crespilho F.N., Brett C.M.A., Constantino C.J.L. Influence of the supramolecular arrangement of iron phthalocyanine thin films on catecholamine oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, **836**, 7–15. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.01.029.
32. Nikitin K.S., Polenov Yu.V., Kazak A.V., Egorova E.V., Usol'tseva N.V. Interaction of *N,N'*-di(4-chlorophenyl) diimide 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid with thiourea dioxide in solution and thin film. *Crystallography Reports*, 2020, **65** (5), 779–785. DOI: 10.1134/S1063774520050156.
33. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V., Smirnova A.I., Tomilova L.G., Rogachev A.V., Chaousov D.N., Stsiapanau A.A., Usol'tseva N.V. Self-organization of octaphenyl-2,3-naphthalocyaninato zinc floating layers. *New J. Chem.*, 2020, **44**, 3833–3837. DOI: 10.1039/c9nj06041c.
34. Dubinina T.V., Tychinsky P.I., Borisova N.E., Krasovski V.I., Ivanov A.S., Savilov S.V., Maklakov S.S., Sedova M.V., Tomilova L.G. Lanthanide (III) complexes of 3-(ethylthio)phenyl-substituted phthalocyanines: synthesis and physicochemical properties. *Dyes and Pigments*, 2018, **156**, 386–394. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.04.028.
35. Kazak A. V., Dubinina T. V., Kholodkov I. V. Самоорганизация несимметрично замещенного производного фталоцианина А₃В-типа в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 4. С. 88–96. [Kazak A.V., Dubinina T.V., Kholodkov I.V. Self-organization of asymmetrical phthalocyanine derivative of А₃В-type in floating layers and Langmuir-Schaefer films. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2019, **19** (4), 88–96 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.88].
36. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I., Seregin A.Yu., Rogachev A.V., Klechkovskaya V.V., Arkharova N.A., Warias J.E., Murphy B.M., Tereschenko E.Yu., Usol'tseva N.V., Kovalchuk M.V. Floating layers and thin films of mesogenic mix-substituted phthalocyanine holmium complex. *Thin Solid Films*, 2020, **704**, 137952. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.137952.

Вклад авторов:

¹Казак А. В. – написание текста статьи, проведение ленгмюровских и оптических исследований, редактирование текста статьи, обеспечение финансирования.

²Никитин К. С. – написание текста статьи, проведение ленгмюровских и оптических исследований, подготовка иллюстраций.

³Чикалов И. С. – проведение ленгмюровских исследований.

⁴Дубинина Т. В. – проведение исследований, редактирование текста статьи.

⁵Холодков И. В. – проведение АСМ исследований.

⁶Усольцева Н. В. – редактирование текста статьи, обеспечение финансирования, общее руководство.

Contribution of the authors:

¹Kazak A. V. – writing the text of the article, conducting research, editing the text of the article, funding acquisition.

²Nikitin K. S. – conducting research, preparing illustrations, writing the text of the article.

³Chikalov I. S. – conducting research.

⁴Dubinina T. V. – conducting research, editing the text of the article.

⁵Kholodkov I. V. – conducting research.

⁶Usol'tseva N. V. – editing the text of the article, funding acquisition, project administration.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0001-7007-9111>

²<https://orcid.org/0000-0002-3504-7998>

³<https://orcid.org/0000-0002-0980-3366>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-9970-7123>

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

⁶<https://orcid.org/0000-0001-8963-8024>

Поступила 28.06.2022; одобрена 29.08.2022; принята 5.09.2022.
Received 28.06.2022; approved 29.08.2022; accepted 5.09.2022.