

УДК 539.23

К. С. Никитин¹, Ю. В. Поленов¹, А. В. Казак^{2,3}, Е. В. Егорова¹

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК
ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА N,N'-ДИ(3,5-ДИМЕТИЛФЕНИЛ)ДИИМИДА
1,1'-БИНАФТИЛ-4,4',5,5',8,8'-ГЕКСАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, д. 7, 153000 Иваново, Россия. E-mail: nikitin_kost@mail.ru

²НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия

³Московский государственный областной университет,
ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014 Мытищи, Россия

Получены плавающие слои N,N'-ди(3,5-диметилфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub) и пленки Ленгмюра-Шеффера данного соединения на кварцевой и кремниевой подложках. Методом электронной спектроскопии поглощения установлено, что в структуре пленки содержатся агрегаты только H-типа. При помощи атомно-силовой микроскопии определен средний размер агрегатов. Показано, что диоксид тиомочевины не изменяет структуру исследуемой пленки в отличие от ранее изученного его влияния на пленку, сформированную из N,N'-ди(4-хлорфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты, которая содержала агрегаты двух типов: J и H.

Ключевые слова: кубоген, диоксид тиомочевины, пленки Ленгмюра-Шеффера, электронные спектры поглощения, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.3.76

К. S. Nikitin¹, Yu. V. Polenov¹, A. V. Kazak^{2,3}, E. V. Egorova¹

**SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION AND OPTICAL PROPERTIES
OF LANGMUIR-SCHAEFER FILMS OF N,N'-DI(3,5-DIMETHYLPHENYL)DIIMIDE
1,1'-BINAPHTHYL-4,4',5,5',8,8'-HEXACARBOXYLIC ACID**

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia. E-mail: nikitin_kost@mail.ru

²Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia

³Moscow Region State University,
24 Very Voloshinoy St., Mytishchi, 141014, Russia

Floating layers of N,N'-di(3,5-dimethylphenyl)diimide of 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid (bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub) and Langmuir-Schaefer films of this compound on quartz and silicon substrates were obtained. By means of electron absorption spectroscopy it was found that only H-type aggregates contained in the film structure. The average size of the aggregates was determined using atomic force microscopy. It is shown that thiourea dioxide does not change the structure of the studied film, in contrast to its previously studied effect on the film formed by N,N'-di(4-chlorophenyl)diimide of 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid containing aggregates of two types: J and H.

Key words: cubogen, thiourea dioxide, Langmuir-Schaefer films, UV-Vis spectrum, atomic force microscopy.

Введение

В последние годы очень большое значение приобретают наноматериалы на основе органических веществ [1–6]. Данные материалы получают различными синтетическими и механическими способами [7, 8], что позволяет варьировать затраты на их производство. Большинство соединений, из которых формируются эти материалы, растворяются в органических растворителях. Следовательно, можно получать органические наноматериалы не только посредством вакуумной сублимации, но и с помощью других технологий, таких как *drop-casting*, *spin-* или *dip-coating*, технологии Ленгмюра-Блоджетт и др. [7–9]. В настоящее время все больший интерес приобретает именно технология Ленгмюра-Блоджетт. Данная технология формирования тонких пленок была разработана Ирвингом Ленгмюром и его ученицей Кэтрин Блоджетт в 1930-х гг. [10]. В последние годы она активно используется в производстве современных электронных приборов [9–11]. Основная идея технологии Ленгмюра-Блоджетт заключается в формировании на водной поверхности мономолекулярного плавающего слоя органического вещества с амфифильными свойствами и последующем его переносе на твердую подложку. Молекулы амфифильного вещества располагаются на поверхности раздела фаз вода-воздух. Данная технология получения мономолекулярных пленок является простой в использо-

вании и менее затратной нежели вакуумное напыление [7–9]. С помощью ее можно варьировать получаемую структуру в пленках [12–17], тем самым изменяя оптические свойства, которые зависят от типа агрегатов в тонкой пленке [18–24]. В 1936 году профессором *E.E. Jelley* была опубликована статья в *Nature* [25], где впервые было показано, что вещества в тонких пленках присутствуют в виде агрегатов двух типов. Соответственно J-агрегаты получили свое название благодаря своему первооткрывателю *Jelley*. Название H-агрегатов образовано от английского слова *Hypsochromic*, так как при их образовании из молекул в электронном спектре поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения. Оптические свойства молекулярных агрегатов, состоящих из органических красителей, существенно зависят от их формы и строения. Например, максимумы в спектрах поглощения J-агрегатов смещаются в сторону увеличения длины волны (в красную область), для H-агрегатов – в сторону уменьшения длины (в синюю область) относительно максимумов поглощения одиночных молекул (мономеров). Смещение максимумов в спектре поглощения агрегатов происходит благодаря кулоновскому взаимодействию так называемых переходных дипольных моментов молекул. Направление смещения для H-агрегатов объясняется особенностями упаковки молекул в агрегате «голова к голове», в J-агрегатах наблюдается упаковка «голова к хвосту» [25, 26] (рис. 1).

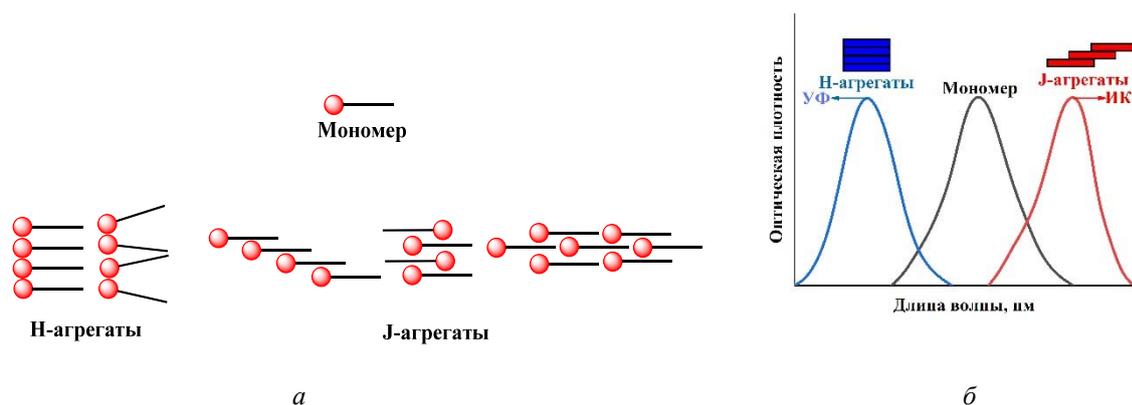


Рис. 1. Виды молекулярных агрегатов (а) и схематичные спектры поглощения мономолекулярного раствора, J- и H-агрегатов (б)

Fig. 1. Types of molecular aggregates (a) and schematic representation of a monomolecular solution, J- and H-aggregates absorption spectra (b)

Замещенные N,N' -диимиды бинафтилгексакарбоновых кислот, или кубогены, являются красителями с высокими колористическими показателями получаемых окрасок, соответствующими показателям лучших кубовых красителей [27]. Кубогены использовались в текстильной промышленности при крашении хлопчатобумажных тканей. Ткань обрабатывали кубогеном в щелочной среде в присутствии восстановителя при 80–85°C и затем окисляли. При этом на ткани образовывались производные перилентетракарбоновой кислоты. Данные красители характеризуются высокой устойчивостью ко всем видам обработки [27]. Ранее была опубликована работа [28], в которой были получены ЛШ-пленки кубогена с хлорфенильным заместителем, описано взаимодействие кубогена с водно-щелочным раствором диоксида тиомочевины (ДОТМ) и показано, что J-агрегаты полностью удаляются с кварцевой подложки, а H-агрегаты при взаимодействии с ДОТМ сохраняются. Целью данной работы является исследование взаимодействия ЛШ-пленки, образованной молекулами N,N' -ди(3,5-диметилфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты ($bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$) при атомах азота, с водно-щелочным раствором ДОТМ.

Эксперимент

Синтез диоксида тиомочевины

Диоксид тиомочевины синтезировали из тиомочевины путем ее окисления водным раствором пероксида водорода согласно методике, описанной в работе [29]. Содержание основного вещества в конечном продукте, определенное иодометрическим

методом, составляло 99,1 % [30]. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Пленки кубогена на кварцевой и кремниевой подложках

Пленки кубогена на кварцевой и кремниевой подложках формировали по методике, описанной в [31, 32]. Плавающие слои получали из раствора N,N' -ди(3,5-диметилфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты ($bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$) в ТГФ (С = $1,12 \cdot 10^{-2}$ мас. %) на лентгмюровской ванне фирмы «NT-MDT» (Зеленоград, Россия). Для получения слоев 224 мкл раствора наносили на поверхность бидистиллированной воды при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Слои сжимали со скоростью 55 см²/мин через 15 мин после нанесения раствора. Предварительно перед нанесением слоев кварцевые подложки тщательно очищали, промывая последовательно концентрированной серной кислотой, дистиллированной водой и хлороформом.

Для расчета начальной степени покрытия поверхности воды молекулами исследуемого соединения построена модель молекулы $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ с использованием метода РМЗ, реализованного в программе *HyperChem* 8.0. На рисунке 2 приведены структурная формула молекулы $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ и размеры двух проекций модели данного соединения. Площадь, занимаемую одной молекулой на поверхности воды, оценивали на основании представленной *face-on* геометрической модели, при этом из площади описываемого прямоугольника вычитали свободную часть, не занятую молекулой.

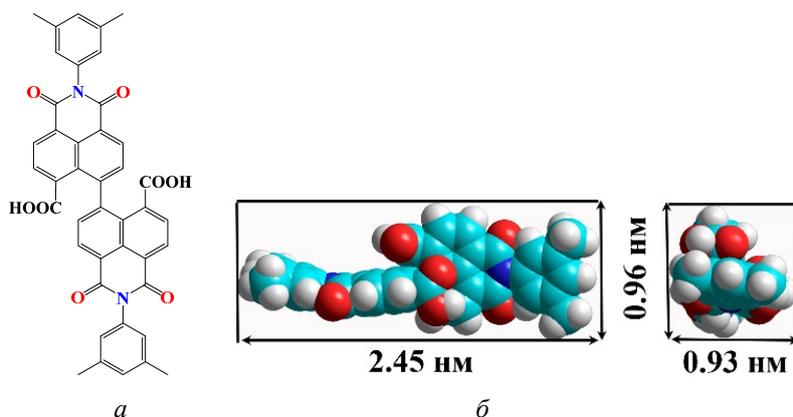


Рис. 2. Структурная формула (а) и модели молекулы $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ (б)

Fig. 2. Structural formula (a) and models of the $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ molecule (b)

Она составила $A_{\text{proj}(\text{face})} = 1,37 \text{ nm}^2$. При нанесении раствора исходная площадь покрытия поверхности молекулами составила $c_{\text{face}} = 69 \%$. Поверхностное давление (π) измеряли с помощью весов Вильгельми с точностью $0,02 \text{ мН/м}$. При $c_{\text{face}} = 100 \%$ барьеры в ванне останавливали и осуществляли последовательный перенос плавающих слоев на подложку методом горизонтального лифта. На кварцевую подложку было перенесено 100 слоев, на кремниевую – 1 и 5 слоев.

Взаимодействие кубогена с ДОТМ

Кварцевую подложку со 100 слоями *bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub* помещали в водно-щелочной раствор (C_{NaOH} = 0,13 М) ДОТМ (C_{ДОТМ} = 1·10⁻² М) на час при комнатной температуре. После этого кварцевую подложку аккуратно промывали дистиллированной водой и снимали электронный спектр поглощения с использованием спектрофотометра марки *LEKISS 2110 UV* (Финляндия).

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 приведены АСМ-изображения ЛШ-пленки *bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub*, полученной на кремниевой подложке по описанной ранее методике. По представленным данным можно сделать вывод, что агрегация исследуемого соединения довольно высокая, распределение агрегатов по поверхности неравномерное. При нанесении одного слоя преимущественная высота агрегатов составляет 5,3 нм, диаметр – 103 нм (рис. 3, б). При нанесении пяти слоев агрегаты укрупняются: высота агрегатов увеличивается до 15,1 нм, диаметр увеличивается до 644,5 нм (рис. 3, д).

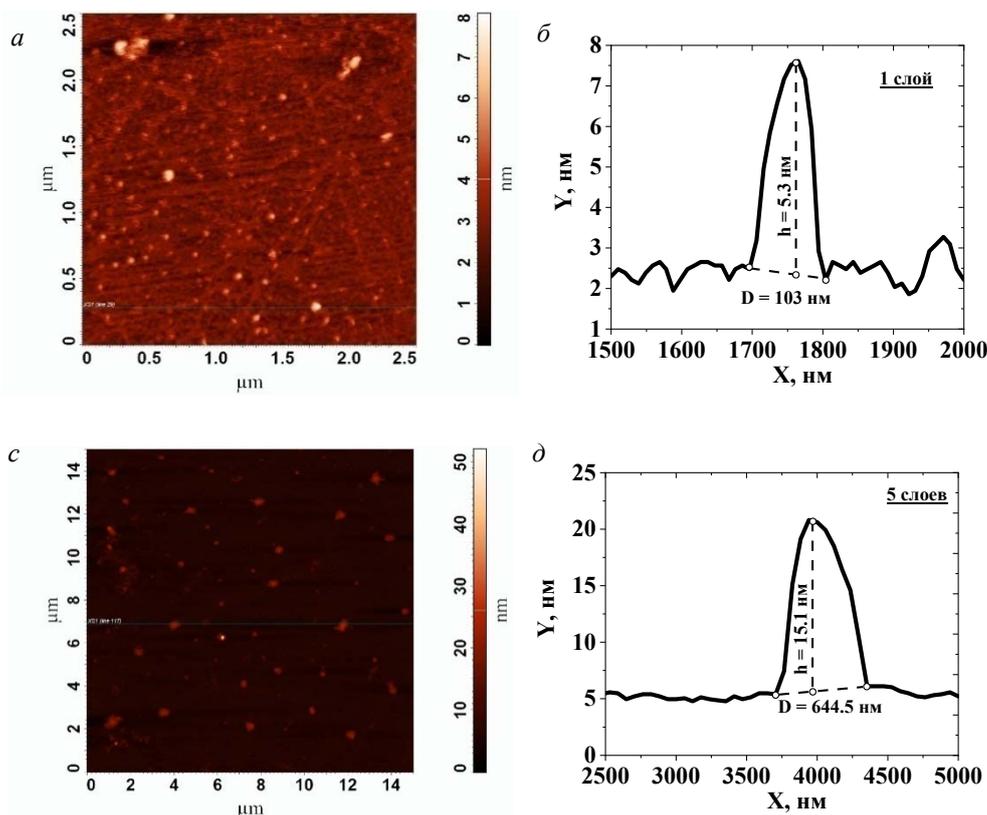
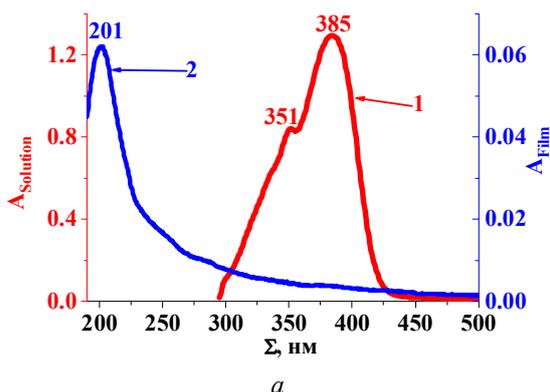


Рис. 3. АСМ-изображения пленок *bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub* на кремниевой подложке и линейные размеры их агрегатов: однослойная пленка (а, б), пятислойная пленка (с, д)

Fig. 3. AFM images of the films of *bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub* on silicon substrate and linear dimensions of their aggregates: one-layer film (a, b); five-layers film (c, d)

В ЭСП раствора $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ (рис. 4) в тетрагидрофуране наблюдается одна полоса поглощения при 385 нм с плечом 351 нм (рис. 4, а, кривая 1).

Смещение полосы поглощения в ЭСП пленки в синюю область спектра по сравнению с мономером свидетельствует об образовании только



H-агрегатов (рис. 4, а). Наличие только H- и отсутствие J-агрегатов можно объяснить сильным взаимодействием между донорными метильными группами у фенильного кольца, в отличие от кубогена $bis(Cl-Ph)Cub$, в котором заместитель хлор обладает акцепторными свойствами, и в пленке присутствуют оба вида агрегатов [28].

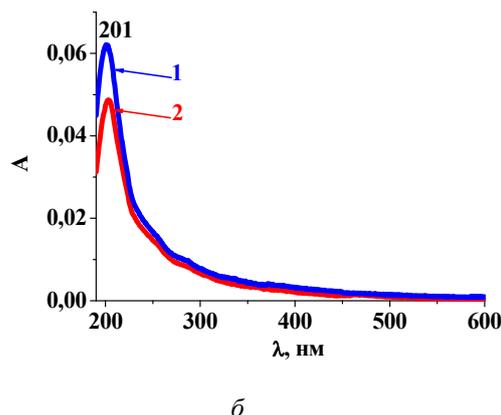


Рис. 4. ЭСП раствора $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ в тетрагидрофуране (1) и ЛШ-пленки на кварцевой подложке (2) (а); ЭСП ЛШ-пленки $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ до обработки водно-щелочным раствором ДОТМ (1) и после обработки (2) (б)

Fig. 4. UV-Vis spectra of $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$: a – in tetrahydrofuran solution (1) and LS-film on a quartz substrate (2); b – LS-film before (1) and after (2) the treatment with the ThDO aqueous-alkaline solution

Обработка ЛШ-пленки, полученной на кварцевой подложке и состоящей из 100 слоев в водно-щелочном растворе ДОТМ, проводилась в течение 1 часа при комнатной температуре. Далее щелочной раствор восстановителя аккуратно смывался дистиллированной водой, а подложка высушивалась при 40 °С в сушильном шкафу. Электронные спектры поглощения ЛШ-пленки $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ после обработки раствором ДОТМ показали, что восстановительной циклизации, как и в случае кубогена с хлорфенильным заместителем, не происходит. Наблюдается лишь уменьшение интенсивности полосы поглощения при 201 нм на 21 % (рис. 4, б). В случае действия ДОТМ на кубоген N,N' -ди(4-хлорфенил)димида $1,1'$ -бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты ($bis(Cl-Ph)Cub$) происходило удаление J-агрегатов из структуры пленки, которое объяснялось образованием хорошо растворимой в водной щелочи анионной лейкоформы [28].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что диоксид тимочевины не оказывает влияния на структуру H-агрегатов.

Исходя из структуры молекул $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ (рис. 2, б) можно схематично представить упаковку молекул в агрегатах пленки в виде пространственной модели (рис. 5).

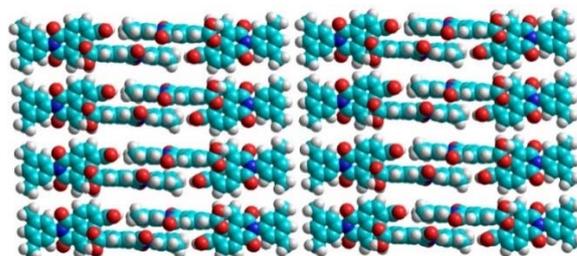


Рис. 5. Схематичная упаковка молекул $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ в H-агрегатах

Fig. 5. Schematic packing of $bis(3,5-(CH_3)_2Ph)Cub$ molecules in H-aggregates

Из данных АСМ (рис. 3, б) следует, что агрегаты исследуемого соединения имеют коническую форму. На этом основании можно рассчитать объем одного агрегата по формуле:

$$V_{\text{агр.}} = (1/3) \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h = 14712,92 \text{ нм}^3.$$

Объем одной молекулы $0,856 \text{ нм}^3$ рассчитывали с использованием программы *HyperChem 8.0* через Ван-дер-Ваальсовы радиусы. Зная данные величины, вычислили среднее количество молекул в агрегате, которое составило $17 \cdot 10^3$ молекул.

Заключение

Впервые получены тонкие ЛШ-пленки *bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub* из раствора в ТГФ на кварцевой и кремневой подложках. Методами АСМ и ЭСП определены морфология и тип агрегации молекул в тонкой пленке при сжатии плавающего слоя исследуемого соединения.

Показано, что при взаимодействии *bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub* с водно-щелочным раствором ДОТМ восстановительной циклизации не происходит. Наблюдается лишь уменьшение интенсивности максимума поглощения при 201 нм, который отвечает наличию Н-агрегатов в структуре пленки. Образование только Н- и отсутствие J-агрегатов, вероятно, связано с донорными свойствами метилфенильных заместителей при атомах азота в молекулах кубогена.

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 (гранты № 20-07-00181а и 20-47-370002р_а_Ивановская область). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы / References

1. Чаусов Д. Н., Курилов А. Д., Беляев В. В. Жидкокристаллические нанокomпозиты, легированные наночастицами редкоземельных элементов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2020. Т. 20, № 2. С. 6–22. [Chausov D.N., Kurilov A.D., Belyaev V.V. Liquid crystal nanocomposites doped with rare earth elements. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2020, **20** (2), 6–22 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2020.2.6].
2. Belyaev V.V., Solomatin A.S., Chausov D.N., Suarez D.A., Smirnov A.G., Kuleshova J.D. Optical properties of composite heterophase objects with liquid crystal material for different display applications. *Journal of the Society for Information Display*, 2017, **25** (9), 561–567. DOI: 10.1002/jsid.606.
3. Chausov D.N., Kurilov A.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Belyaev V.V., Gevorkyan E.V., Usol'tseva N.V. Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated graphene. *J. Mol. Liq.*, 2019, **291**, 111259. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111259.
4. Usol'tseva N., Bykova V., Zhamikova N., Alexandrov A., Semeikin A., Kazak A. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their mesogeneity. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **525** (1), 184–193. DOI: 10.1080/15421401003799557.
5. Chumakov A.S., Al-Alwani A.J., Gorbachev I.A., Ermakov A.V., Kletsov A.A., Glukhovskoy E.G., Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Shtykov S.N. Temperature and mixing ratio effects in the formation of CdSe/CdS/ZnS quantum dots with 4'-n-octyl-4-p-cyanobiphenyl thin films. *BioNanoSci.*, 2017, **7** (4), 666–671. DOI: 10.1007/s12668-017-0449-4.
6. Al-Alwani A.J., Kosolapova K.I., Chumakov A.S., Lukyanova V.O., Gorbachev I.A., Kazak A.V., Smirnova A.I., Shtykov S.N., Usol'tseva N.V., Glukhovskoy E.G. Studying of surfactant excess separation from non-aqueous quantum dots solution on its monolayer formation process. *BioNanoSci.*, 2018, **8** (4), 1081–1086. DOI: 10.1007/s12668-018-0537-0.
7. Поленов Ю. В., Егорова Е. В. Физико-химические основы нанотехнологий. Санкт-Петербург: Лань, 2019. 180 с. [Polenov Yu.V., Egorova E.V. Physical and chemical bases of nanotechnologies. St. Petersburg: Lan, 2019. 180 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-4113-6].
8. Рыжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л. Наноматериалы. 2-е изд. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. 365 с. [Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Nanomaterials. 2nd ed. Moscow: BINOM, Laboratory of Knowledge, 2010. 365 p. (in Russ.). ISBN 978-5-9963-0345-8].
9. Богач Н. В. Основы наноэлектронники: курс лекций. Севастополь: Севастопольский национальный технический университет, 2013. 208 с. [Bogach N.V. Fundamentals of nanoelectronics: a course of lectures. Sevastopol: Sevastopol National Technical University, 2013. 208 p. (in Russ.)].
10. 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.)].

11. Ковальчук М. В., Клеchkовская В. В., Фейгин Л. А. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт // *Природа*. 2003. № 11 С. 11–19. [Kovalchuk M.V., Klechkovskaya V.V., Feigin L.A. The Langmuir-Blodgett molecular constructor. *Nature*, 2003, (11), 11–19. (in Russ.)].
12. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I., Seregin A.Yu., Rogachev A.V., Warias J., Murphy B., Tereschenko E.Yu., Usol'tseva N.V. Floating layer structure of mesogenic phthalocyanine of A3B-type. *Mendeleev Commun.*, 2020, **30**, 52–54. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.017.
13. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V., Smirnova A.I., Tomilova L.G., Rogachev A.V., Chaurov 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.
14. Park J.H., Ravavar L., Kwak I., Fullerton-Shirey S.K., Choudhury P., Kummel A.C. Growth mode transition from monolayer by monolayer to bilayer by bilayer in molecularly flat titanyl phthalocyanine film. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121** (12), 6721–6728. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b13096.
15. 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.
16. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Khorikov K.S., Kochuev D.A., Rogachev A.V., Kholodkov I.V., Usol'tseva 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. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, **545**, 148993. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.148993.
17. Казак А. В., Дубинина Т. В., Чауров Д. Н., Кучеров Р. Н., Холодков И. В., Степанов А. А. Самоорганизация субфталоцианина бора А₂В типа в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, №. 1. С. 72–80. [Kazak A.V., Dubinina T.V., Chaurov D.N., Kucherov R.N., Kholodkov I.V., Stsiapanau A.A. Self-organization of A₂B type boron subphthalocyanine in floating layers and Langmuir-Schaefer films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (1), 72–80 (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2021.1.72].
18. Marfin Yu.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Vodyanova O.S., Novikova N.E., Verin I.A., Rummyantsev E.V., Kholodkov I.V., Merkushev D.A. Supramolecular organization and optical properties of BODIPY derivatives in Langmuir-Schaefer films. *New J. Chem.*, 2020, **44**, 19046–19053. DOI: 10.1039/d0nj02855j.
19. Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kalyagin A.A., Bocharov P.S., Kharitonova N.V., Kazak A.V., Antina E.V., Berezin M.B. The influence of alkylation on the photophysical properties of BODIPYs and their labeling in blood plasma proteins. *J. Mol. Liq.*, 2020, **304**, 112717. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112717.
20. Usol'tseva N.V., Kazak A.V., Luk'yanov I.Yu., Sotsky V.V., Smirnova A.I., Yudin S.G., Shaposhnikov G.P., Galanin N. E. Influence of molecular structure peculiarities of phthalocyanine derivatives on their supramolecular organization and properties in the bulk and thin films. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 2014, **87** (8), 801–813. DOI: 10.1080/01411594.2014.893343.
21. Marfin Y.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Rummyantsev E.V., Molchanov E.E., Kuznetsov V.V., Chumakov A.S., Glukhovskoy E.G. Synthesis and spectral properties of preorganized BODIPYs in solutions and Langmuir-Schaefer films. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **424**, 228–238. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.014.
22. Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Antina E.V., Berezin M.B. Effect of *ms*-substitution on aggregation behavior and spectroscopic properties of BODIPY dyes in aqueous solution, Langmuir-Schaefer and poly(methyl methacrylate) thin films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **618**, 126449. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126449.
23. Marfin Y.S., Vodyanova O.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Rummyantsev E.V. Oxophosphoryl complexes of dipyrin: spectral and aggregation characteristics of solutions and thin films. *Crystallography Reports*, 2019, **64** (4), 644–648. DOI: 10.1134/S1063774519040138.
24. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Sotsky V.V., Yudin S.G., Semekin A.S. Influence of meso-substituted tetraphenyl porphyrin derivatives structure on their supramolecular organization in floating layers and Langmuir-Blodgett films. *Langmuir*, 2012, **28** (49), 16951–16957. DOI: 10.1021/la303958q.
25. Jelley E.E. Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature*, 1936, **138**, 1009–1010. DOI: 10.1038/1381009a0.
26. Spano F., Silva C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2014, **65**, 477–500. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103639.
27. Бородкин В. Ф. Химия красителей. М. : Химия, 1981. 248 с. [Borodkin V.F. Chemistry of dyes. M. : Chemistry, 1981. 248 p. (in Russ.)].

28. 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.
29. Буданов В. В. Химия и технология восстановителей на основе сульфосиловой кислоты. Ронгалит и его аналоги. М. : Химия, 1984. 160 с. [Budanov V.V. Chemistry and technology of reducing agents based on sulfoxylic acid. Rongalite and its analogues. M. : Chemistry, 1984. 160 p. (in Russ.)].
30. Химические реактивы и препараты: труды ИРЕА / под ред. Р. П. Ластовского. М. : ИРЕА, 1963. Вып. 25. С. 215. [Chemical reagents and preparations: proceedings of IREA / ed. by R.P. Lastovsky. M. : IREA, 1963, (25), 215. (in Russ.)].
31. Казак А. В., Жукова Л. Н., Ковалева М. И., Чаусов Д. Н., Кузнецов М. М., Габдулсадыкова Г. Ф. Самоорганизация азокрасителя КД-2 в плавающих слоях и пленках Ленгмюра–Шеффера // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, № 3. С. 74–81. [Kazak A.V., Zhukova L.N., Kovaleva M.I., Chausov D.N., Kuznetsov M.M., Gabdulsadykova G.F. Self-organization of azo dye KD-2 in floating layers and Langmuir-Schaefer films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (3), 74–81 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.74].
32. Казак А. В., Дубинина Т. В., Холодков И. В. 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 A₃B-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].

Поступила 8.08.2021 г.

Received 8.08.2021

Принята 30.08.2021 г.

Accepted 30.08.2021