

УДК 539.23

**А. В. Казак<sup>1,2</sup>, Т. В. Дубинина<sup>3,4</sup>, Д. Н. Чausов<sup>2,5</sup>, Р. Н. Кучеров<sup>2</sup>, И. В. Холодков<sup>6</sup>, А. А. Степанов<sup>7</sup>**

## САМООРГАНИЗАЦИЯ СУБФТАЛОЦИАНИНА БОРА A<sub>2</sub>B ТИПА В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА

<sup>1</sup>НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: alexkazak86@gmail.com

<sup>2</sup>Московский государственный областной университет,  
ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014 Мытищи, Россия.

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, д. 1, 119991 Москва, Россия.

<sup>4</sup>Институт физиологически активных веществ РАН,  
Северный проезд, д. 1, 142432 Черноголовка, Россия.

<sup>5</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский проспект, д. 4, 119049 Москва, Россия.

<sup>6</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия

<sup>7</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. Петруся Бровки, д. 6, 220013 Минск, Беларусь

*Получены плавающие слои и пленки Ленгмюра-Шеффера субфталоцианина бора A<sub>2</sub>B типа. Построены модели face-on и edge-on монослоевых упаковок исследуемого соединения на поверхности раздела фаз воздух/вода и рассчитаны геометрические характеристики данных упаковок. Установлено, что площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшем face-on монослое, равна 1,99 нм<sup>2</sup> ( $A_{\text{мол}} = 1,99 \text{ нм}^2$ ), edge-on монослое – 1,02 нм<sup>2</sup> ( $A_{\text{мол}} = 1,02 \text{ нм}^2$ ). Изучены спектральные характеристики исследуемого соединения в хлороформе и в пленках Ленгмюра-Шеффера. В спектре пленки Ленгмюра-Шеффера по сравнению со спектром раствора в хлороформе полосы поглощения смешены в длинноволновую область и незначительно уширены. Данные изменения спектров пленок Ленгмюра-Шеффера мы объясняем наличием межмолекулярных π–π взаимодействий push-pull молекул субфталоцианина в этих пленках и хаотическим расположением агрегатов в них. Методом атомно-силовой микроскопии установлена толщина перенесенной пленки ( $d = 0,7 \text{ нм}$ ).*

**Ключевые слова:** субфталоцианин, модель надмолекулярной упаковки, плавающие слои, пленки Ленгмюра-Шеффера, атомно-силовая микроскопия, оптические свойства.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2021.1.72

**A. V. Kazak<sup>1,2</sup>, T. V. Dubinina<sup>3,4</sup>, D. N. Chausov<sup>2,5</sup>, R. N. Kucherov<sup>2</sup>, I. V. Kholodkov<sup>6</sup>, A. A. Stsiapanau<sup>7</sup>**

## SELF-ORGANIZATION OF A<sub>2</sub>B TYPE BORON SUBPHTHALOCYANINE IN FLOATING LAYERS AND LANGMUIR-SCHAEFER FILMS

<sup>1</sup>Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,  
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: alexkazak86@gmail.com

<sup>2</sup>Moscow Region State University,  
24 Very Voloshinoy St., Mytishi, 141014, Russia.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,  
1 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia.

<sup>4</sup>Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences,  
1 Severny Proezd, Chernogolovka, 142432, Russia.

<sup>5</sup>National University of Science and Technology «MISIS»,  
4 Leninsky Pr., Moscow, 119049, Russia.

<sup>6</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
7 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia.

<sup>7</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 Petrusia. Brovki St., Minsk, 220013, Belarus.

*Floating layers and Langmuir-Schaefer films of A<sub>2</sub>B type boron subphthalocyanine were obtained. The face-on and edge-on models of monolayer packaging of this compound at the air/water interface were constructed. The geometric characteristics of these packages were calculated. It was established that the area per one molecule in the dense face-on monolayer is 1.99 nm<sup>2</sup> ( $A_{mol} = 1.99 \text{ nm}^2$ ) and in the edge-on monolayer is 1.02 nm<sup>2</sup> ( $A_{mol} = 1.02 \text{ nm}^2$ ). The spectral characteristics of the subphthalocyanine in chloroform solution and Langmuir-Schaefer films were studied. In the spectrum of the Langmuir-Schaefer film, the absorption bands are shifted to long wavelength region and slightly broadened in comparison with the spectrum of a solution in chloroform. This fact can be explained by the π-π intermolecular interactions of push-pull type molecules and the random arrangement of aggregates in the films. Using atomic force microscopy, the thickness of the transferred film was established ( $d = 0.7 \text{ nm}$ ).*

**Key words:** subphthalocyanine, supramolecular packaging model, floating layers, Langmuir-Schaefer films, atomic force microscopy, optical properties.

### Введение

В настоящее время актуальным и динамично развивающимся направлением науки и техники является наноэлектроника [1–4]. В этом направлении важным сегментом являются устройства и материалы для фотovoltaических систем [5–8]. Солнечная энергия – один из важнейших альтернативных путей по отношению к невозобновляемым источникам энергии. Поэтому последние годы активно рассматривают и сравнивают существующие фотovoltaические устройства, превращающие свет в электрическую энергию: кристаллические (кремниевые), органические или гибридные. Хотя на современном рынке фотovoltaики доминируют солнечные батареи, использующие кристаллические, поликристаллические и аморфные

материалы [9], на первый план стала выходить органическая фотовольтаика. Это связано с более высоким коэффициентом абсорбции и более широким диапазоном поглощения солнечного света, в том числе за счет многообразной функционализации органических полупроводников. Последнее перекрывает все имеющиеся преимущества неорганических материалов для фотovoltaики [10]. Среди органических низкомолекулярных соединений наиболее перспективными являются производные порфина [11–15], фталоцианина [16–19], нафталоцианина [20] и субфталоцианина [21]. В последнее время субфталоцианины (*SubPc*) привлекают внимание исследователей, занимающихся созданием фотovoltaических устройств на основе низкомолекулярных комплексов.

Так, в литературе показано, что использование *SubPc* в фотовольтаических ячейках с гетеропереходом приводит к повышению эффективности фотопреобразования [5, 22]. Однако на пути создания эффективных тонкопленочных материалов на основе производных фталоцианина возникает очень серьезная проблема – агрегация макроциклических молекул, которая негативно влияет на физико-химические характеристики материалов для фотовольтаических устройств [23]. Поэтому мы в своей работе обратились к ленгмюровским методам получения плавающих слоев и тонкопленочных материалов, соответственно. Этот выбор обусловлен тем, что указанные технологии дают возможность получать малодефектные однородные плавающие слои с молекулярным контролем их толщины [24–28]. Применяя ленгмюровские методы, регулируя легко изменяемые факторы во время образования монослоя (например, начальную степень покрытия поверхности или скорость сжатия), можно добиться существенного различия в его конечных параметрах [29–32]. После формирования полученные монослои можно легко перенести на твердую подложку, выдержав необходимую толщину результирующей пленки количеством циклов переноса [33–37].

Таким образом, целью настоящей работы был выбор условий получения упорядоченных пленок Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) производного субфталоцианина бора A<sub>2</sub>B типа (рис. 1), а также определение их надмолекулярной организации и оптических свойств.

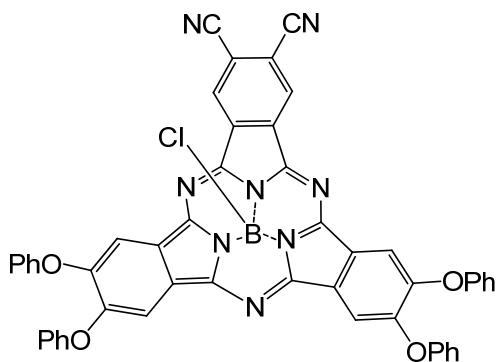


Рис. 1. Структурная формула исследуемого производного субфталоцианина

*Fig. 1. Structural formula of the studied subphthalocyanine derivative*

## Эксперимент

Синтез исследуемого производного субфталоцианина бора A<sub>2</sub>B типа был выполнен по методике, описанной ранее [38].

Построение модели молекулы исследуемого производного субфталоцианина, мономолекулярного слоя и расчет их геометрических характеристик выполнены в программе *HyperChem* 8.0 (*MM+ method*) по методу, указанному ранее [39, 40]. Эти данные были использованы для определения типа упаковки молекул в плавающих слоях.

Ленгмюровские слои формировали из раствора исследуемого соединения в хлороформе (C = 0,006 мас. %, где C – массовая доля растворенного вещества), на установке фирмы *NT-MDT* (Россия) при исходной степени покрытия поверхности *c* = 53 %. Начальную степень покрытия поверхности воды молекулами производного фталоцианина рассчитывали по методике, опубликованной в [41]. Скорость сжатия слоя составляла 55 см<sup>2</sup>/мин.

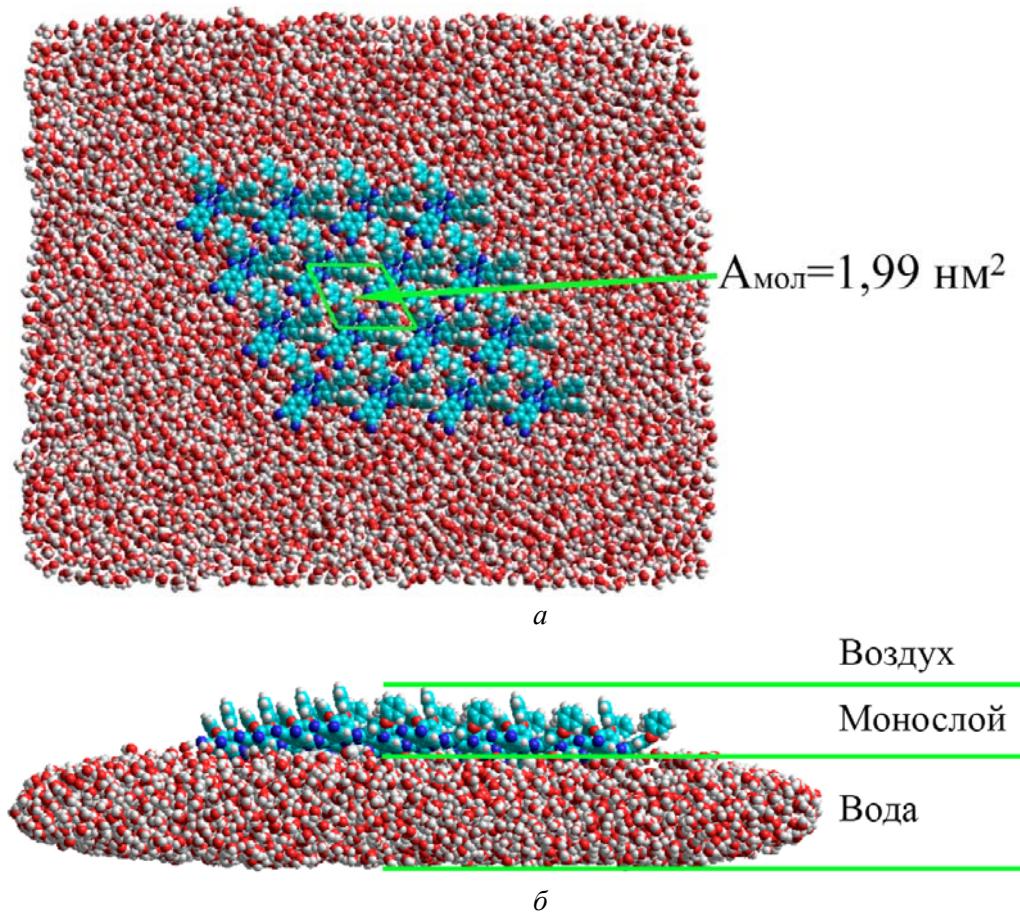
Тонкие пленки получали последовательным переносом слоев исследуемого соединения с поверхности воды на стеклянные и кремниевые подложки при комнатной температуре (293–295 К) и поверхностном давлении  $\pi$  = 0,3 мН/м. Перенос слоев с поверхности воды на кремниевые и стеклянные подложки осуществлялся методом Ленгмюра-Шеффера (горизонтальный лифт), *n* = 1–25 слоев. Однородность поверхности и толщину однослойных пленок, нанесенных на твердые подложки, оценивали с помощью ACM. Для ACM-измерений тонкие пленки наносились на кремниевые подложки (*n* = 1). Топология поверхности образцов тонких пленок исследовалась методом ACM в полуконтактном режиме с помощью микроскопа *Solver 47 Pro* (НТ-МДТ, Россия). Был использован полуконтактный режим, так как он обладает более высокой разрешающей способностью при исследовании органических материалов и не повреждает исследуемую поверхность во время сканирования. Для оптических измерений тонкие пленки наносили на стеклянные подложки (*n* = 25).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора в хлороформе и тонких пленок исследуемого соединения регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 300–1100 нм на спектрофотометре *UV-1800 Shimadzu* (Германия).

## Результаты и их обсуждение

При моделировании плавающих слоев молекулы исследуемого производного субфталоцианина располагали в одной плоскости в двух вариациях: *face-on* и *edge-on* расположение молекул, что соответствует монослоевым упаковкам. Сформированные монослои помещались на поверхность смоделированного ранее объема воды. После оптимизации методом молекулярной механики получались модели мономолекулярных слоев на по-

верхности воды (рис. 2). По полученным данным рассчитывали модельную площадь элементарной повторяющейся ячейки. Площадь, приходящаяся на одну молекулу исследуемого соединения в плотнейшей *face-on* мономолекулярной упаковке, равна  $1,99 \text{ нм}^2$ , в *edge-on* мономолекулярной упаковке –  $1,02 \text{ нм}^2$ . Рассчитанный размер площади затем сравнивали с площадями, полученными в эксперименте, и на основании этих результатов делали вывод о структуре слоя.



*Рис. 2. Модель монослоевой *face-on* упаковки субфталоцианина бора A<sub>2</sub>B типа на поверхности воды:*  
*а – вид сверху, б – вид сбоку*

*Fig. 2. Face-on monomolecular layer packing model of the A<sub>2</sub>B type boron subphthalocyanine on the water surface:*  
*a – top view, b – side view*

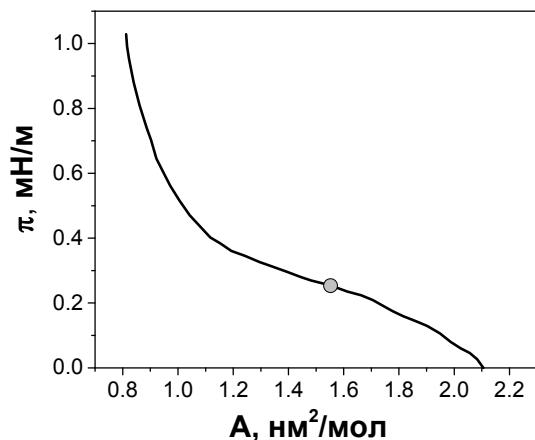


Рис. 3. Изотерма сжатия исследуемого производного субфталоцианина ( $c = 53 \%$ )

Fig. 3.  $\pi$ - $A$  isotherm of the studied subphthalocyanine derivative ( $c = 53 \%$ )

Для определения надмолекулярной организации в тонкопленочных материалах исследуемого производного субфталоцианина и изучения их оптических свойств перенос плавающих слоев на

кремниевую ( $n = 1$ ) и стеклянную ( $n = 25$ ) подложки осуществлялся из монослоя  $A_{\text{мол}} = 1,55 \text{ nm}^2$ ,  $\pi = 0,3 \text{ mH/m}$  (на рис. 3 условия переноса обозначены точкой).

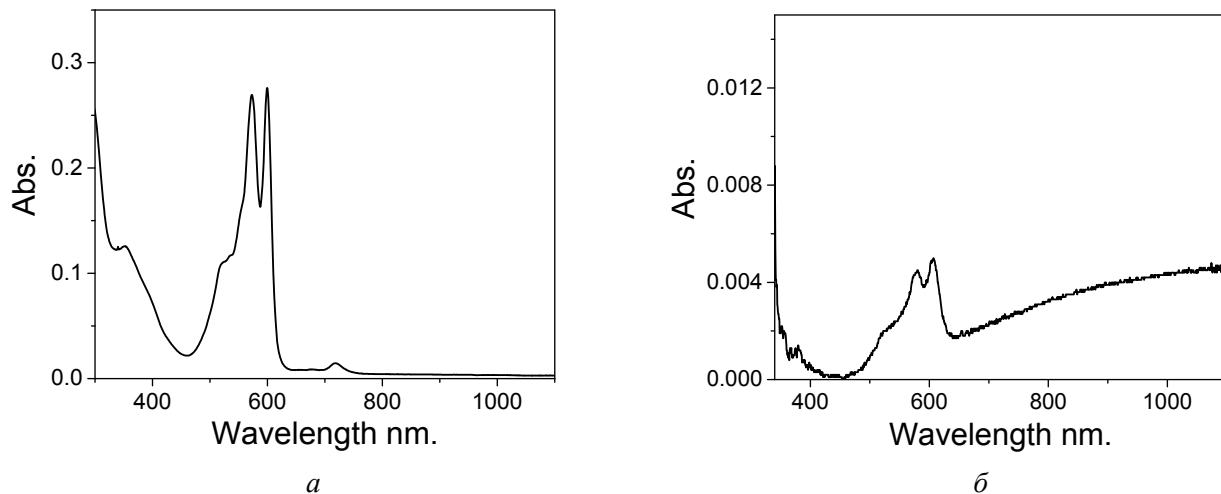


Рис. 4. Электронные спектры поглощения исследуемого производного субфталоцианина:  
а – в хлороформе и б – пленки Ленгмюра-Шеффера ( $n = 25$ )

Fig. 4. Electronic absorption spectra of the studied subphthalocyanine:  
a – in chloroform, b – Langmuir-Schaefer film ( $n = 25$ )

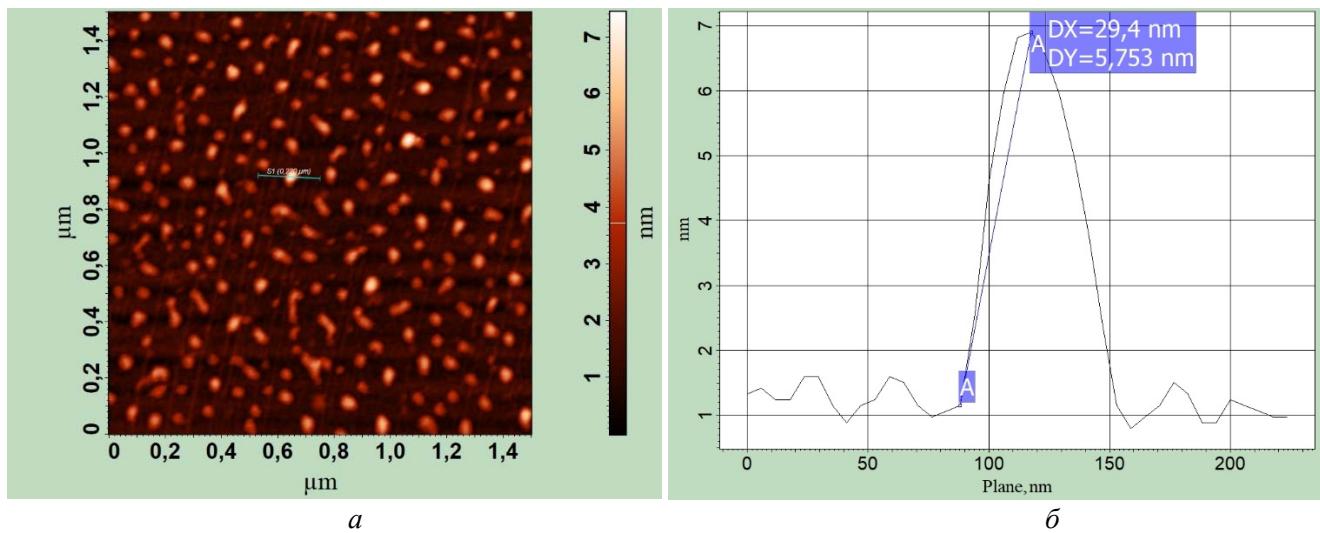


Рис. 5. Данные атомно-силовой микроскопии: *а* – ACM-изображение пленки исследуемого соединения на кремниевой подложке; *б* – линейные измерения 3D-агрегата, отмеченного отрезком на рис. 5, *а*

Fig. 5. Atomic force microscopy data: *a* – AFM image of the film of the studied compound on a silicon substrate; *b* – linear dimensions of the 3D-aggregate, which is marked by a segment in fig. 5, *a*

Анализ спектров поглощения раствора субфталоцианина бора  $A_2B$  типа в хлороформе ( $\lambda_{\max} = 353$  нм,  $\lambda_{\max} = 573$  нм и  $\lambda_{\max} = 599$  нм) и пленках Ленгмюра-Шеффера ( $\lambda_{\max} = 379$  нм,  $\lambda_{\max} = 579$  нм и  $\lambda_{\max} = 607$  нм, соответственно) показал, что в ЛШ-пленках по сравнению с раствором проявляется небольшое батохромное смещение полос поглощения и незначительное их уширение (рис. 4). Батохромное смещение полос поглощения можно объяснить наличием межмолекулярных взаимодействий в тонкой пленке субфталоцианина. Присутствие в молекуле субфталоцианина одновременно электронодонорных (фенокси-) и электроноакцепторных (циано) функциональных групп приводит к межмолекулярным  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиям между соответствующими изоиндолиновыми фрагментами. В литературе описаны преимущественно случаи *J*-агрегатов для подобных *push-pull* соединений [42], для которых характерно батохромное смещение Q полосы [43]. Уширение полос поглощения в спектре ЛШ-пленок свидетельствует о хаотическом расположении формируемых агрегатов.

Анализ рельефа поверхности пленки Ленгмюра-Шеффера исследуемого производного субфталоцианина подтвердил образование 3D-агрегатов и их хаотичное расположение в сплош-

ной монослоевой пленке (рис. 5, *а*). Размеры формируемых 3D-агрегатов доходят до 60 нм при высоте до 5,8 нм (рис. 5, *б*). При этом толщина монослоевой пленки 0,7 нм, что в совокупности с данными моделирования может свидетельствовать о формировании *face-on* монослоя.

## Заключение

В рамках работы были построены модели *face-on* и *edge-on* мономолекулярных слоев субфталоцианина бора  $A_2B$  типа и рассчитаны их геометрические характеристики. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшем *face-on* монослое, составляет 1,99 нм<sup>2</sup>, *edge-on* монослое – 1,02 нм<sup>2</sup>. Получены стабильные плавающие слои и пленки Ленгмюра-Шеффера данного соединения. Спектральные характеристики исследуемого производного субфталоцианина в пленках Ленгмюра-Шеффера отличаются от таковых в растворе. В пленках Ленгмюра-Шеффера происходит небольшое смещение полос поглощения в длинноволновую область и незначительное их уширение. Данные изменения спектра поглощения связаны с формированием *J*-агрегатов и их хаотическим расположением в монослоевой пленке. Хаотическое расположение 3D-агрегатов подтверждается ре-

зультатами атомно-силовой микроскопии. Данные атомно-силовой микроскопии в совокупности с данными моделирования и изотермы сжатия свидетельствуют о формировании стабильной монослоевой пленки с *face-on* расположением молекул в слое. Толщина данной пленки порядка 0,7 нм.

*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 № 19-03-00763а, 19-57-04002бел\_мол\_а, 20-07-00181а, 20-47-370002р\_а Ивановская область). Результаты исследования атомно-силовой микроскопии получены на оборудовании ЦКП ИГХТУ. Синтез и идентификация субфталоцианина A<sub>2</sub>B типа осуществлялись в рамках гранта РНФ № 19-73-00099.*

### Список литературы/References

- Mei J., Leung N.L.C., Kwok R.T.K., Lam J.W.Y., Tang B.Z. Aggregation-induced emission: together we shine, united we soar. *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11718–11940. **DOI:** 10.1021/acs.chemrev.5b00263.
- Чаусов Д. Н., Курилов А. Д., Беляев В. В. Жидкокристаллические нанокомпозиты, легированные наночастицами редкоземельных элементов // Жидкокристаллические нанокомпозиты, легированные наночастицами редкоземельных элементов // *Жидкокрист. и их практическ. 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].
- 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.
- 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.
- Bottari G., De la Torre G., Guldi D.M., Torres T. Covalent and noncovalent phthalocyanine – carbon nanostructure systems: synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics. *Chem. Rev.*, 2010, **110** (11), 6768–6816. **DOI:** 10.1021/cr900254z.
- Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Bodnar-chuk V.V., Sul'yanov S.N., Yablonskii S.V. Structure and physicochemical properties of thin film photosemiconductor cells based on porphine derivatives. *Crystallography Reports*, 2016, **61** (3), 493–498. **DOI:** 10.134/S1063774516030159.
- Opeyemia O.M., Louis H., Opara C.I., Funmilayo O.O., Magu T.O. Porphyrin and phthalocyanines-based solar cells: fundamental mechanisms and recent advances. *Adv. J. Chem. A.*, 2019, **2** (1), 21–44. **DOI:** 10.29088/sami/AJCA.2019.2.2144.
- Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnar-chuk V.V., Yablonskii S.V. Mix-substituted phthalocyanines of a “push–pull”-type and their metal complexes as prospective nanostructured materials for optoelectronics. *Opto-Electronics Review*, 2017, **25** (2), 127–136. **DOI:** 10.1016/j.opelre.2017.03.003.
- Powell D.M., Winkler M.T., Choi H.J., Simmons C.B., Needlemann D.B., Buonassisi T. Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity cost. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 5874–5883. **DOI:** 10.1039/C2EE03489A.
- Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D., Levi D.H., Ho-Baillie A.W.Y. Solar cell efficiency tables (version 49). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 2017, **25**, 3–13. **DOI:** 10.1002/pip.2855.
- Fuhrhop J.-H. Porphyrin assemblies and their scaffolds. *Langmuir*, 2014, **30** (1), 1–12. **DOI:** 10.1021/la402228g.
- Usol'Tseva N., Bykova V., Zharnikova N., Alexandrov A., Semeikin A., Kazak A. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their mesogenicity. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **525** (1), 184–193. **DOI:** 10.1080/15421401003799557.
- Bhattacharjee J., Banik S., Hussain S.A., Bhattacharjee D. A study on the interactions of cationic porphyrin with nano clay platelets in Layer-by-Layer (LbL) self assembled films. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **633**, 82–88. **DOI:** 10.1016/j.cplett.2015.05.021.
- Kazak A.V., Usol'Tseva N.V., Sotsky V.V., Yudin S.G., Semeikin 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.
- Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Semeikin A.S., Yudin S.G. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their self-organization in floating layers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **541** (1), 28–34. **DOI:** 10.1080/15421406.2011.569529.
- Pellegrino G., Alberti A., Condorelli G.G., Giannazzo F., Magna A.L., Paoletti A.M., Pennesi G., Rossi G., Zanotti G. Study of the anchoring process of tethered

- unsymmetrical Zn-phthalocyanines on TiO<sub>2</sub> nanostructured thin films. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 11176–11185. DOI: 10.1021/jp4018458.
17. Mack J., Kobayashi N. Low symmetry phthalocyanines and their analogues. *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 281–321. DOI: 10.1021/cr9003049.
18. 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.
19. Dubinina T.V., Kosov A.D., Petrusevich E.F., Maklakov S.S., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Heteroleptic naphthalo-phthalocyaninates of lutetium: synthesis and spectral and conductivity properties. *Dalton Trans.*, 2015, **44** (17), 7973–7981. DOI: 10.1039/C5DT00635J.
20. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V., Smirnova A.I., Tomilova L.G., Rogachev A.V., Chausov D.N., Stsiapanau A.A., Usol'tseva N.V. Self-organization of octa-phenyl-2,3-naphthalocyaninato zinc floating layers. *New J. Chem.*, 2020, **44**, 3833–3837. DOI: 10.1039/C9nj06041c.
21. Stuzhin P.A., Mikhailov M.S., Travkin V.V., Gudkov E.Yu., Pakhomov G.L. Multilayer photovoltaic structures based on tetrathiadiazoloporphyrazine/ subphthalocyanine heterojunction. *Macroheterocycles*, 2012, **5** (2), 162–165. DOI: 10.6060/mhc2012.120573p.
22. Pakhomov G.L., Travkin V.V., Tropanova A.N., Gudkov E.Y., Drozdov Y.N. Prototypes of photovoltaic cells based on subphthalocyanine with a lower buffer layer. *Semiconductors*, 2012, **46** (11), 1381–1386. DOI: 10.1134/S1063782612110152.
23. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Dyakova Yu.A., Marchenkova M.A., Nabatov B.V., Tereschenko E. Yu., Kholodkov I. V. Optical properties and supramolecular organization of mix-substituted phthalocyanine holmium complex in Langmuir-Schaefer films. *Macroheterocycles*, 2015, **8** (3), 284–289. DOI: 10.6060/mhc150972k.
24. Paczesny J., Binkiewicz I., Janczuk M., Wybrańska K., Richter Ł., Hołyst R. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of unsymmetrical and fully condensed polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119** (48), 27007–27017.
25. Marfin Yu.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Vodyanova O.S., Novikova N.E., Verin I.A., Rumyantsev 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. Hoffmann F., Hühnerfuss H., Keith J. Stine temperature dependence of chiral discrimination in Langmuir monolayers of *n*-acyl amino acids as inferred from  $\pi/A$  measurements and infrared reflection-absorption spectroscopy. *Langmuir*, 1998, **14** (16), 4525–4534. DOI: 10.1021/la9802670.
30. Marfin Y.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Rumyantsev 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.
31. 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.
32. Казак А. В., Дубинина Т. В., Холодков И. В. Самоорганизация несимметрично замещенного производного фталоцианина А<sub>3</sub>В-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 unsymmetrical phthalocyanine derivative of A<sub>3</sub>B-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].
33. Li T., Shang W., Zhang F., Mao L., Tang C., Song M., Du C., Wu Y. Luminescent properties of europium complexes with different long chains in Langmuir-Blodgett (LB) films. *Engineering*, 2011, **3** (4), 301–311. DOI: 10.4236/eng.2011.34035.
34. Marfin Y.S., Vodyanova O.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Rumyantsev E.V. Oxophosphoryl complexes of dipyrrom: spectral and aggregation characteristics of solutions and thin films. *Crystallography Reports*, 2019, **64** (4), 644–648. DOI: 10.1134/S1063774519040138.

35. Chumakov A.S., Al-Alwani A.J., Gorbachev I.A., Er-makov 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.
36. Antina L.A., Ksenofontov A.A., Kalyagin A.A., Bo-charov 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.
37. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Khorkov 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.
38. Дубинина Т. В., Закирова Г. Г., Осипова М. М., Петрусеевич Е. Ф., Томилова Л. Г. Новые фенокси-замещенные субфталоцианины с расширенной π-системой: синтез и исследование свойств // Изв. АН, Сер. Хим. 2015. № 9. С. 2253–2256. [Dubinina T.V., Zakirova G.G., Osipova M.M., Petrushevich E.F., Tomilova L.G. Novel phenoxy-substituted subphthalocyanines possessing an extended π-system: synthesis and property investigation. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2015, 9, 2253–2256. **DOI:** 10.1007/s11172-015-1147-4].
39. Казак А. В., Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Кашицын А. С., Kovaleva M. I. Моделирование надмолекулярной упаковки в плавающих слоях смешанно-замещенных производных фталоцианина // Жидк. крист. и их практическ. использ. 2014. Т. 14, №. 4. С. 85–90. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kashitsyn A.S., Kovaleva M.I. Modelling of supramolecular organization of mixed-substituted phthalocyanine derivatives in floating layers. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2014, **14** (4), 85–90. (in Russ.)].
40. 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., Tere-schenko 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.
41. Казак А. В., Жукова Л. Н., Kovaleva M. I., Чausov Д. Н., Кузнецов М. М., Габдулсадыкова Г. Ф. Самоорганизация азокрасителя КД-2 в плавающих слоях и пленках Ленгмюра-Шеффера // Жидк. крист. и их практическ. 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].
42. Chauhan S.M.S., Kumari P. Synthesis of unsymmetrical benzoporphyrazines in functional ionic liquids and formation of self-aggregates of zinc(II) pyrido[3,4]tribenzoporphyrazines in solutions. *Tetrahe-dron*, 2009, **65** (12), 2518–2524.  
**DOI:** 10.1016/j.tet.2009.01.046.
43. Kasha M., Rawls H.R., Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 1965, **11** (3/4), 371–392.  
**DOI:** 10.1351/pac196511030371.

Поступила 12.01.2021 г.

Received 12.01.2021

Принята 15.02.2021 г.

Accepted 15.02.2021