

УДК 539.23

А. В. Казак^{1,2}, Т. В. Дубинина^{3,4}, Д. Н. Чаусов^{2,5}, Р. Н. Кучеров², И. В. Холодков⁶, А. А. Степанов⁷

**САМООРГАНИЗАЦИЯ СУБФТАЛОЦИАНИНА БОРА A_2B ТИПА
В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА**

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

²Московский государственный областной университет,
ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014 Мытищи, Россия.

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

⁴Институт физиологически активных веществ РАН,
Северный проезд, д. 1, 142432 Черноголовка, Россия.

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

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

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

*Получены плавающие слои и пленки Ленгмюра-Шеффера субфталоцианина бора A_2B 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 $1,99 \text{ нм}^2$ ($A_{\text{мол}} = 1,99 \text{ нм}^2$), *edge-on* монослое – $1,02 \text{ нм}^2$ ($A_{\text{мол}} = 1,02 \text{ нм}^2$). 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 смещены 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^{1,2}, T. V. Dubinina^{3,4}, D. N. Chausov^{2,5}, R. N. Kucherov², I. V. Kholodkov⁶, A. A. Stsiapanau⁷

SELF-ORGANIZATION OF A₂B TYPE BORON SUBPHTHALOCYANINE IN FLOATING LAYERS AND LANGMUIR-SCHAEFER FILMS

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

²Moscow Region State University,
24 Very Voloshinoy St., Mytishi, 141014, Russia.

³Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia.

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

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

⁶Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
7 Sheremetievsky Ave., Ivanovo, 153000, Russia.

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

Floating layers and Langmuir-Schaefer films of A₂B 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 nm² ($A_{mol} = 1.99 \text{ nm}^2$) and in the edge-on monolayer is 1.02 nm² ($A_{mol} = 1.02 \text{ nm}^2$). 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 нанoeлектроника [1–4]. В этом направлении важным сегментом являются устройства и материалы для фотовольтаических систем [5–8]. Солнечная энергия – один из важнейших альтернативных путей по отношению к невозобновляемым источникам энергии. Поэтому последние годы активно рассматривают и сравнивают существующие фотовольтаические устройства, превращающие свет в электрическую энергию: кристаллические (кремниевые), органические или гибридные. Хотя на современном рынке фотовольтаики 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 фотовольтаики [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 фотовольтаических 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_2B типа (рис. 1), а также определение их надмолекулярной организации и оптических свойств.

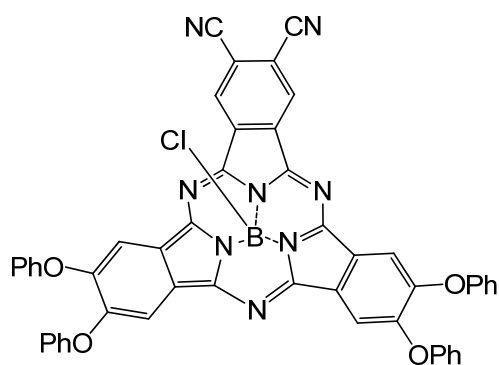


Рис. 1. Структурная формула исследуемого производного субфталоцианина

Fig. 1. Structural formula of the studied subphthalocyanine derivative

Эксперимент

Синтез исследуемого производного субфталоцианина бора A_2B 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 $55 \text{ см}^2/\text{мин}$.

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 АСМ. Для АСМ-измерений тонкие пленки наносились на кремниевые подложки ($n = 1$). Топология поверхности образцов тонких пленок исследовалась методом АСМ 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.

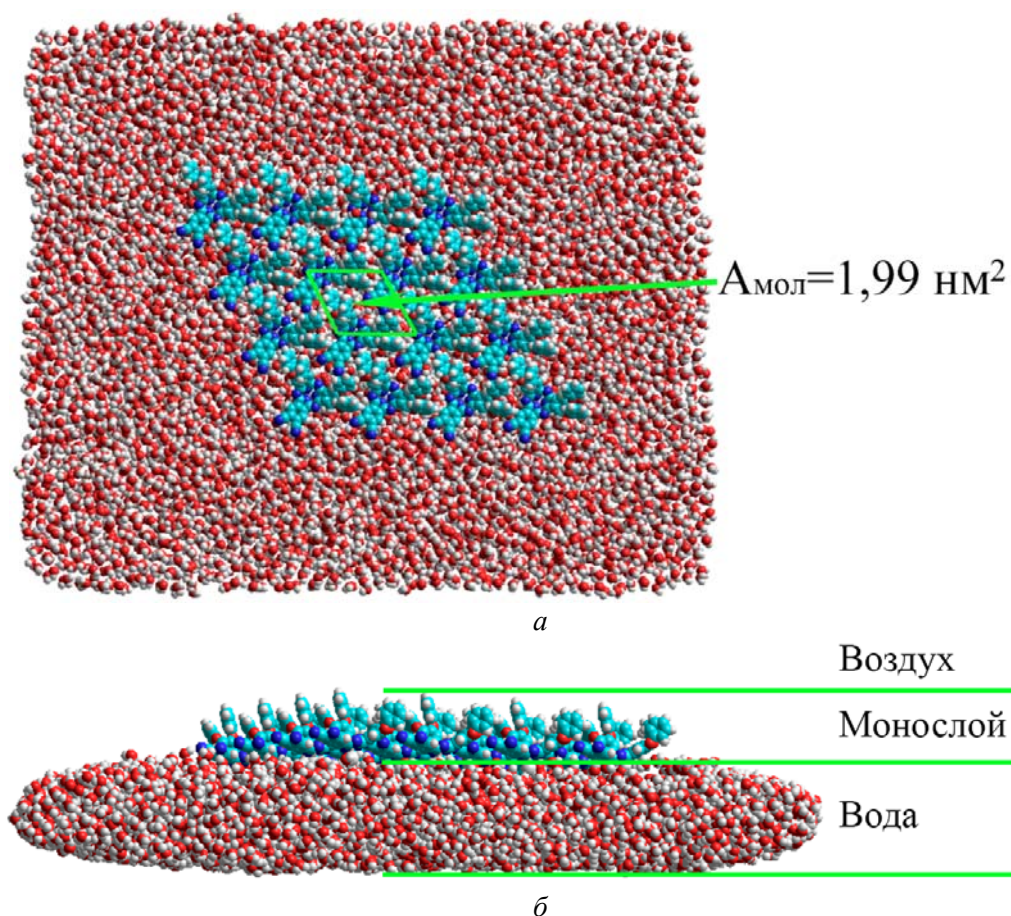


Рис. 2. Модель монослоевой *face-on* упаковки субфталоцианина бора A_2B типа на поверхности воды: *a* – вид сверху, *б* – вид сбоку

Fig. 2. Face-on monomolecular layer packing model of the A_2B type boron subphthalocyanine on the water surface: *a* – top view, *b* – side view

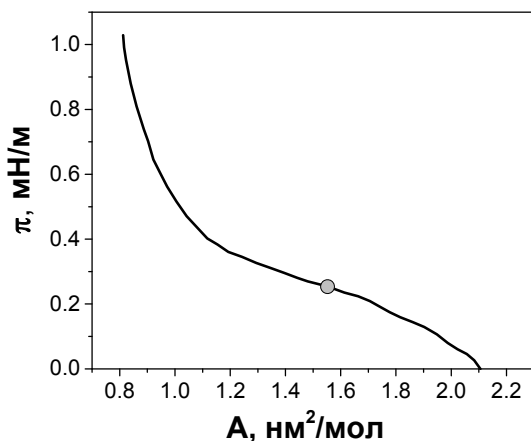
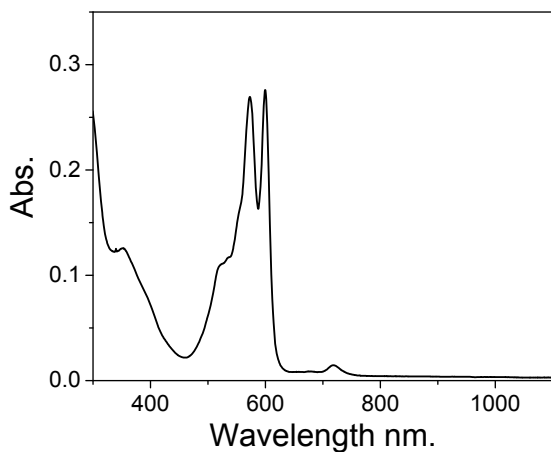


Рис. 3. Изотерма сжатия исследуемого производного субфталоцианина ($c = 53\%$)

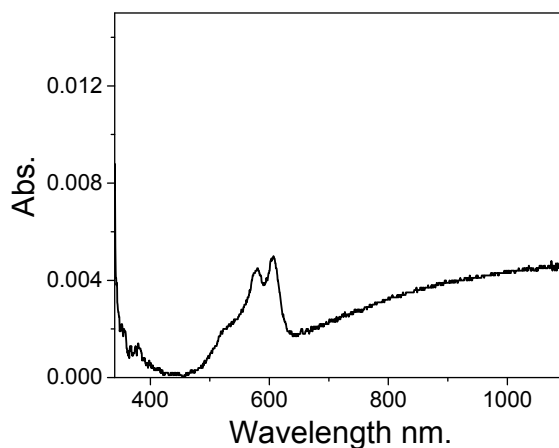
Fig. 3. π -A isotherm of the studied subphthalocyanine derivative ($c = 53\%$)

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 $A_{\text{мол}} = 1,55 \text{ нм}^2$, $\pi = 0,3 \text{ мН/м}$ (на рис. 3 условия переноса обозначены точкой).



a



б

Рис. 4. Электронные спектры поглощения исследуемого производного субфталоцианина: *a* – 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 ($n = 25$)

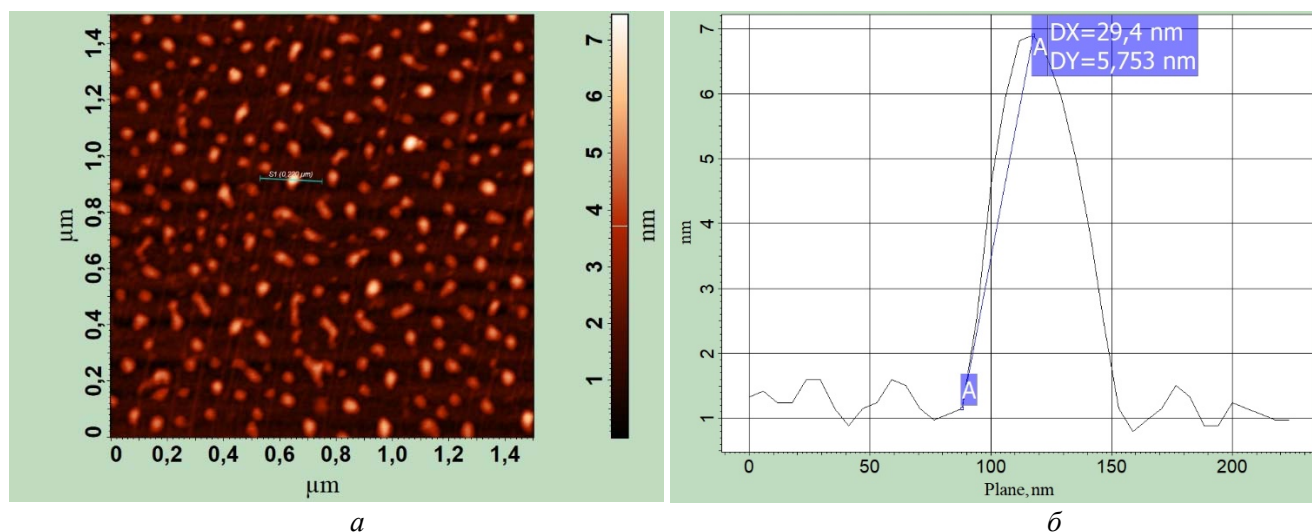


Рис. 5. Данные атомно-силовой микроскопии: *a* – АСМ-изображение пленки исследуемого соединения на кремниевой подложке; *б* – линейные измерения 3D-агрегата, отмеченного отрезком на рис. 5, *a*

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 bathochromное смещение полос поглощения и незначительное их уширение (рис. 4). Bathochromное 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 π - π взаимодействиям между соответствующими изоиндолиновыми фрагментами. В литературе описаны преимущественно случаи *J*-агрегатов для подобных *push-pull* соединений [42], для которых характерно bathochromное 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 монослойной пленке (рис. 5, *a*). Размеры формируемых 3D-агрегатов достигают до 60 нм при высоте до 5,8 нм (рис. 5, *б*). При этом толщина монослойной 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 $1,99$ нм², *edge-on* монослой – $1,02$ нм². 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 монослойной 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 монослойной 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 А₂В 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.
- Чausов Д. Н., Курилов А. Д., Беляев В. В. Жидкокристаллические наноккомпозиты, 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].
- 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., 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.
- 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., Bodnarchuk 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., Needleman 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/ppp.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 mesogeneity. *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 supra-molecular 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., Zannotti G. Study of the anchoring process of tethered

- unsymmetrical Zn-phthalocyanines on TiO₂ 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., Chaусov 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 L., 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., 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.
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 π/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., 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.
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 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].
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., 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.

35. 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.
36. 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.
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., Петрусеви́ч 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., Petrusovich E.F., Tomilova L.G. Novel phenoxysubstituted 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., Ковалева М. И. Моделирование надмолекулярной упаковки в плавающих слоях смешанно-замещенных производных фталоцианина // *Жидк. крист. и их практич. 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., Terechenko E.Yu., Usol'tseva N.V., Kovalchuk M.V. Floating layers and thin films of mesogenic mixed-substituted phthalocyanine holmium complex. *Thin Solid Films*, 2020, **704**, 137952. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.137952.
41. 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].
42. Chauhan S.M.S., Kumari P. Synthesis of unsymmetrical benzoporphyrazines in functional ionic liquids and formation of self-aggregates of zinc(II) pyridino[3,4]tribenzoporphyrazines in solutions. *Tetrahedron*, 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