

УДК 544.77: 661.185 + 554.25

**Е. П. Жильцова, М. Р. Ибатуллина, А. Б. Миргородская, Г. А. Гайнанова, Д. А. Кузнецова,  
Р. Р. Кашапов, Л. Я. Захарова**

## **ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА АМФИФИЛЬНОЙ И ГИБРИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ: САМООРГАНИЗАЦИЯ, МЕЗОГЕННЫЕ СВОЙСТВА, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН,  
ул. Акад. Арбузова, д. 8, 420088 Казань, Россия. E-mail: luciaz@mail.ru

*Обзор посвящен анализу современных публикаций в области самоорганизации амфи菲尔ных соединений, формирования полифункциональных наносистем различной морфологии, их прикладного потенциала вnano- и биотехнологиях. Рассмотрены самоорганизующиеся системы на основе амфи菲尔ных соединений, преимущественно катионных ПАВ, а также на гибридной платформе металл/амфи菲尔. Для серии катионных ПАВ проведен анализ влияния структуры головной группы на функциональную активность (солубилизирующие, катализитические, antimикробные свойства). Продемонстрированы перспективы их использования в качестве мицеллярных наноконтейнеров для гидрофобных спектральных зондов и лекарственных средств, невирусных векторов и antimикробных препаратов. Обсуждены гибридные системы на амфи菲尔ной платформе, в том числе металломицеллярные композиции, включающие металлы различной природы, установлена корреляция структура-активность при варьировании структуры ПАВ и природы металла. Отдельный раздел посвящен металломезогенам на амфи菲尔ной платформе, разработке наноматериалов различного назначения на их основе, применению в биомедицине, оптике, катализе. Спецификой таких систем является комбинация свойств, типичных для ПАВ (самоорганизация и поверхностная активность), и особенностей, характерных для координационных соединений (окислительно-восстановительные, катализитические, магнитные и оптические свойства). Введение иона металла может способствовать увеличению температурного интервала и концентрационной области существования мезофаз. Дополнительные возможности расширения морфологического поведения и функциональной активности предоставляет использование макроциклической матрицы, позволяющей создавать новые жидкокристаллические материалы.*

**Ключевые слова:** амфи菲尔ные соединения, катионные ПАВ, металлоПАВ, наноконтейнеры, металломезогены, металломакроцикли, жидкокристаллические материалы.

**DOI:** 10.18083/LCAppl.2020.3.5

**E. P. Zhiltsova, M. R. Ibatullina, A. B. Mirgorodskaya, G. A. Gainanova, D. A. Kuznetsova,  
R. R. Kashapov, L. Ya. Zakharova**

## **POLYFUNCTIONAL NANOSYSTEMS ON AMPHIPHILIC AND HYBRID PLATFORM: SELF-ASSEMBLY, MESOGENIC PROPERTIES AND APPLICATION**

Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS,  
8 Arbuzov St., 420088 Kazan, Russia. E-mail: luciaz@mail.ru

*The review is devoted to analysis of modern investigations in the field of self-assembly of amphiphilic compounds, formation of polyfunctional nanosystems of various morphologies, and their applied potential in nano- and biotechnologies. Self-assembling systems based on amphiphilic compounds, mainly cationic surfactants, as well as on a metal/amphiphile hybrid platform were considered. The analysis of the influence of the head group structure on functional activity (solubilizing, catalytic, antimicrobial properties) was carried out for a series of*

cationic surfactants. The prospects of their use as micellar nanocontainers for hydrophobic spectral probes and drugs, non-viral vectors and antimicrobial agents were demonstrated. Hybrid systems on an amphiphilic platform, including metal-micellar compositions containing metals of various nature, were discussed. The structure-activity correlation with varying the surfactant structure and the metal nature was established. A separate section is devoted to metallomesogens on an amphiphilic platform, the development of nanomaterials based on them for various purposes and their use in biomedicine, optics, and catalysis. The specificity of such systems is a combination of properties typical for surfactants (self-assembly and surface activity) and features typical for coordination compounds (redox, catalytic, magnetic, and optical properties). The introduction of a metal ion can contribute to an increase in the temperature range and concentration range of the mesophase existence. Additional opportunities for expanding morphological behavior and functional activity are provided by the use of a macrocyclic matrix, which makes it possible to create new liquid-crystal materials.

**Key words:** amphiphilic compounds, cationic surfactants, metallosurfactants, nanocontainers, metallomesogens, metallomacrocycles, liquid crystals.

Амфи菲尔ные соединения играют важную роль в живой природе и находят широкое применение в современных технологиях, обеспечивая возможность формирования наноразмерных структур с различной морфологией и многообразием физико-химических и функциональных свойств [1–3]. Химическое строение амфи菲尔ной матрицы во многом определяет спектр прикладных характеристик и направления возможного применения супрамолекулярных систем на ее основе. В области современной биомедицины широко востребованы катионные ПАВ, обладающие высоким сродством к отрицательно заряженным биомолекулам и структурам, таким как ДНК, клеточные мембранны, полипептиды и др. Большой интерес представляют металлоПАВ в качестве платформы для разработки гибридных органо-неорганических композиций, в том числе жидких кристаллов. Многообразие амфи菲尔ных систем может быть существенно расширено за счет использования макроциклических молекул и модифицирующих добавок, способных влиять как на морфологию наносистем, так и на функциональные характеристики. Поэтому дизайн амфи菲尔ных молекул (ПАВ, макроциклов, полимеров) является одним из ключевых направлений в междисциплинарной области, охватывающей физическую, органическую, супрамолекулярную химию, а также биологию и медицину.

## 1. Супрамолекулярные системы на основе катионных ПАВ: влияние природы головной группы на процесс самоорганизации и функциональную активность

Катионные ПАВ составляют отдельный класс амфи菲尔ных соединений, содержащих по-

ложительно заряженную головную группу, которые широко представлены в фундаментальных и прикладных исследованиях [2]. Возможность варьирования строения головной группы катионных ПАВ позволяет устанавливать закономерности структура-активность и осуществлять дизайн амфи菲尔ных соединений с заданными свойствами. В данной части обзора представлен цикл работ по созданию супрамолекулярных систем на основе ПАВ с циклической (морфолиниевой, имидазолиевой, диазабициклооктановой (ДАБКО)) и стерически затрудненной (трифенилфосфониевой (ТФФ)) головными группами, а также проведено сравнение их основных характеристик (критической концентрации мицеллообразования (ККМ), солюбилизационной емкости, чисел агрегации, антимикробных свойств) с рядом триметиламмониевых (ТМА) ПАВ (рис. 1, а). Модификация структуры головной группы позволяет расширять спектр межмолекулярных взаимодействий (вклад водородных связей, пи-стэкинг эффекта), способствовать делокализации заряда, таким образом контролируя эффективность мицеллообразования и связывания молекул-гостей. В этом плане особый интерес представляют ПАВ, содержащие гетероциклический фрагмент, включающий электроотрицательный атом. В качестве примера рассмотрены катионные ПАВ, имеющие в головной группе насыщенный морфолиниевый, ароматический имидазолиевый и диазабициклооктановый фрагменты.

В литературе представлено большое количество работ, посвященных исследованию ПАВ с морфолиниевой головной группой [4–13]. Известно их использование в качестве стабилизаторов наночастиц [4], солюбилизирующих [5–6] и антимикробных агентов [7], катализаторов разложения фосфорорганических экотоксикантов [5, 8–9].

Морфолиниевые ПАВ могут образовывать комплексы с синтетическими и природными полиэлектролитами и выступать в качестве потенциальных невирусных векторов [5, 8, 10].

Авторами работы [11] исследованы ПАВ с морфолиниевой головной группой и различной длиной углеводородного радикала ( $n = 12, 14, 16$ ) (рис. 1, б). С увеличением гидрофобности ПАВ, как и в случае ТМА аналогов, происходит сниже-

ние порога агрегации, однако найденные величины ККМ несколько выше по сравнению с классическими аммонийными ПАВ. Подобная закономерность установлена и другими авторами [9, 12]. В работе [9] для модификации свойств ПАВ в структуру вводили гидроксиэтильный фрагмент (рис. 1, в), что позволило несколько снизить значения ККМ.

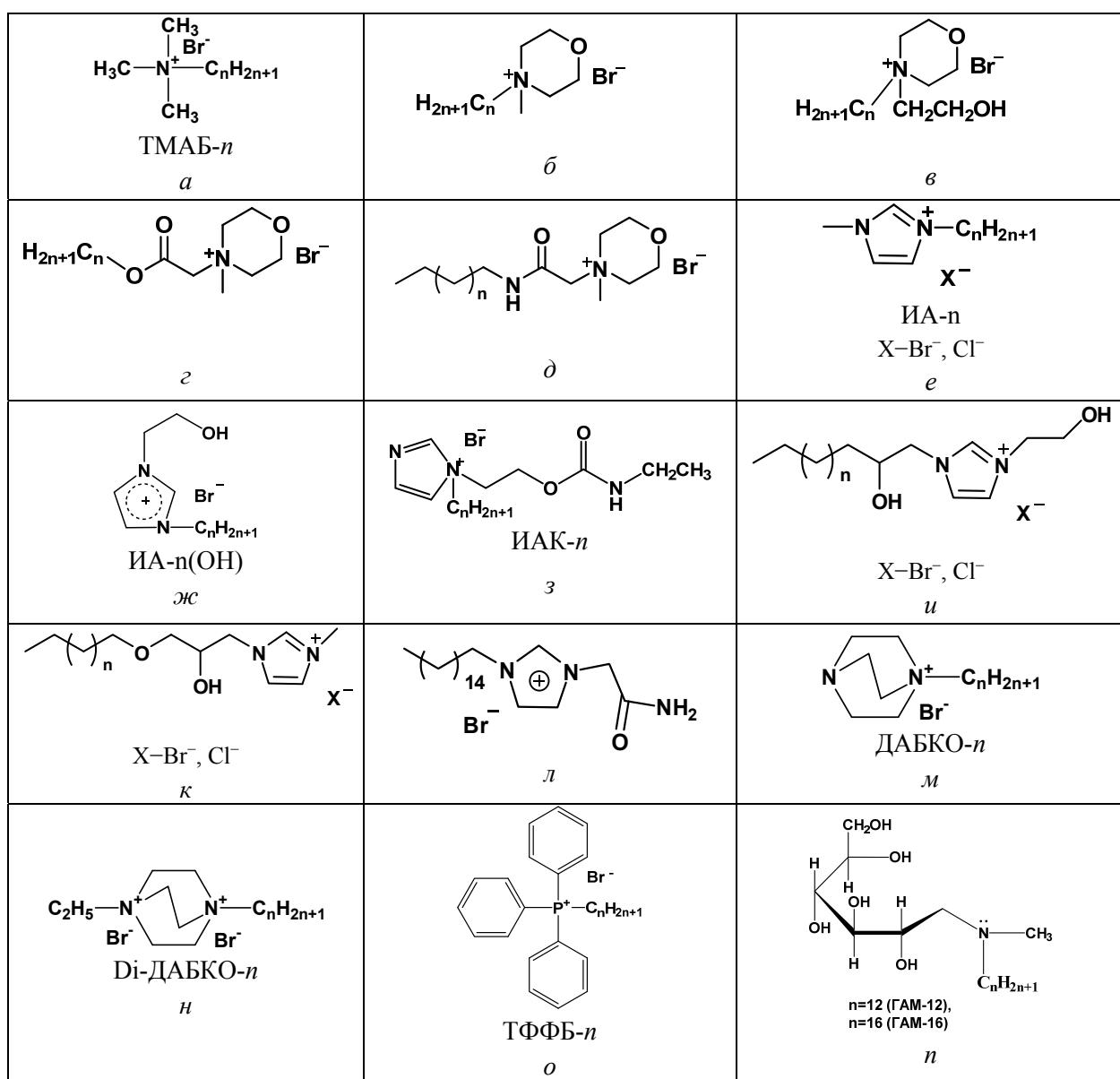


Рис. 1. Структурные формулы амфи菲尔ных соединений

Fig. 1. Structural formulas of amphiphilic compounds

Исследование каталитического эффекта систем в процессе разложения фосфорорганических экотоксикантов показало, что эффективность катализа в присутствии морфолиниевых ПАВ в два раза выше по сравнению с аммонийными аналогами, а введение в головную группу гидроксиэтильного фрагмента на порядок увеличивает скорость разложения эфиров кислот фосфора [9]. В работе [12] изучено влияние органических электролитов на свойства супрамолекулярных систем. Было показано значительное снижение ККМ морфолиниевых ПАВ, уменьшение дзета-потенциала агрегатов, что инициировало формирование цилиндрических мицелл, проявляющих псевдопластичное поведение. Для получения биоразлагаемых систем были синтезированы амфифилы, содержащие легко гидролизуемые эфирные и амидные группы (рис. 1, *г, д*). В работе [13] описаны морфолиниевые ПАВ с эфирными фрагментами. Показано снижение ККМ в 3 раза по сравнению с ТМА серией и в 5 раз по сравнению с нефункционализированными амфифилами. Размер агрегатов увеличивается с 10 до 27 нм при переходе от октильного к гексадецильному аналогу. Установлена пониженная термическая стабильность и невысокая цитотоксичность сформированных систем.

В современной литературе большое внимание уделяется ПАВ с имидазолиевым фрагментом (рис. 1, *е–л*), на основе которых созданы эффективные наноконтейнеры [14], микроэмulsionи [15] и липосомальные системы [16] для доставки лекарственных веществ. Обнаружена высокая антимикробная активность имидазолиевых ПАВ против грамположительных бактерий [17–18] и кишечной палочки [19]. Большое количество работ посвящено комплексообразованию с синтетическими и природными полизелектролитами [18–27]. Для нефункционализированных имидазолсодержащих ПАВ (ИА-*n*) (*n* = 14, 16, 18) был показан неклассический механизм связывания ПАВ и дегидролиза ДНК, обусловленный совокупным вкладом электростатических взаимодействий, гидрофобного эффекта и интеркаляционного механизма [20]. Аналогичная тенденция наблюдалась и при введении гидроксиэтильного фрагмента в головную группу (ИА-*n*(ОН)) (рис. 1, *ж*) [21], но не сохранилась при введении карбаматного фрагмента (ИАК-*n*) (рис. 1, *з*) [18]. Для липоплексов на основе ИАК-*n* была показана успешная трансфекция раковых

клеток HeLa [18]. На основе липидов и имидазолсодержащих ПАВ получены невирусные векторы [22]. Показано, что, хотя данные системы менее эффективны, чем коммерческий препарат липофектамин 2000, они менее токсичны. Имидазолсодержащие амфифилы проявляют мембранотропную способность, которая зависит от длины углеводородного радикала и функционализации различными группами [18, 20–21, 27]. В случае ИА-*n* и ИА-*n*(ОН) наблюдается разупорядочивание липидного бислоя (снижение температуры главного фазового перехода) в присутствии низших гомологов, тогда как октадецильный аналог стабилизирует липидный бислой. При одной и той же длине углеводородного радикала мембранотропная способность усиливается в ряду цетилтрииметиламмоний бромид (ЦТАБ) < ИА-16 < ИА-16(ОН) < ИАК-16 [18, 20–21, 27].

Изучение агрегационных характеристик имидазолиевых ПАВ ИА-*n* показало, что способность к самоассоциации начинает проявляться при достижении восьми атомов углерода в гидрофобном радикале [28]. Для октильного производного в области выше ККМ наблюдается формирование небольших сферических агрегатов, а в случае децильного аналога образуются вытянутые агрегаты большего размера. Для амфифилов с *n* = 12 и 14 в водных растворах происходит формирование мицеллоподобных структур с гидродинамическим диаметром до 10 нм, а при переходе к гексадецильному и октадецильному гомологам размеры агрегатов возрастают до 100 нм [20]. Для гомологической серии ИА-*n* отмечена высокая степень связывания противоионов, которая может достигать 98 % [20, 28]. Замена противоиона (рис. 1, *е*) не влияет на агрегационные свойства систем, но снижает температуру Крафта [29]. Для имидазолсодержащих ПАВ с гидроксильными и гидроксиэтильными заместителями [17, 30–31] найдены более низкие значения ККМ и чисел агрегации по сравнению с ТМА серией. Ряд  $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Im}^+\text{X}^-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  обладает высокой термической стабильностью; температура разложения уменьшалась с увеличением длины алкильной цепи. Для гомологической серии  $\text{ROC}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{Im}^+\text{X}^-$  наблюдалась обратная тенденция: термическая стабильность ПАВ возрастила с увеличением длины алкильной цепи, а также с увеличением размера противоиона [30–31].

В работе [17] показано, что введение гидроксиэтильного фрагмента в головную группу позволяет улучшить солюбилизационную способность агрегатов по сравнению с аммонийными аналогами и нефункционализированными имидазолиевыми ПАВ. Значительно снизить ККМ позволяет введение карбаматного фрагмента (ККМ снижается примерно в 3 раза), однако солюбилизационная способность систем ухудшается [18].

Большой интерес представляют амфиильные производные 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО-*n*) (рис. 1, *m*), исследованные в работе [32]. Сравнение значений ККМ ДАБКО-16 (1 мМ) и ККМ ЦТАБ и цетилпиридиний бромида (0,85–0,9 мМ) свидетельствует о том, что переход от аммонийной к циклической и бициклической головной группе не способствует повышению агрегирующей способности. Числа агрегации для ДАБКО-12 и ДАБКО-14 равны 24 и 52 соответственно [33], что ниже, чем для ТМА серии, но укладывается в классическую тенденцию возрастания чисел агрегации с увеличением длины алкильного радикала. Антимикробное действие кватернизированных производных ДАБКО исследовано в работе [34]. Установлено, что острая токсичность ( $LD_{50}$ ) ДАБКО-12, ДАБКО-14 и ДАБКО-16 при внутрибрюшинном введении лабораторным мышам равна 61,1; 50,9 и 61,1 мг/кг соответственно, то есть данные соединения могут быть отнесены к умеренно токсичным (класс токсичности III). ДАБКО-16 в 2,5 раза менее токсичен, чем ЦТАБ ( $LD_{50} = 24,0$  мг/кг) и проявляет бактериостатическую активность на уровне ЦТАБ, но оказывает бактерицидное действие по отношению к *Staphylococcus aureus* 209 Р при концентрации на порядок более низкой. Методом поляризационной микроскопии показано, что ДАБКО-16 относится к амфотропным веществам [35]. Для лиотропной жидкокристаллической системы на его основе найден более широкий температурный диапазон существования мезофазы по сравнению с термотропной. При введении гидротропных добавок ККМ ДАБКО-16 резко снижается (с 1 мМ до 0,08 мМ в присутствии 0,5 мМ салицилата натрия), а гидродинамический диаметр агрегатов возрастает (с 2,3 нм до 25 нм), что, вероятно, связано с образованием цилиндрических мицелл, а водные растворы ДАБКО-16-салицилат натрия проявляют свойства упругого геля [36]. Введение эквимолярного количества N-метил-Д-глюкамина в раствор с монокватеризо-

ванным производным ДАБКО способствует увеличению солюбилизирующей способности по отношению к кверцетину (в 4 раза), а также позволяет в 2 раза снизить концентрацию ПАВ в антимикробной композиции, тем самым снижая ее токсичность [37]. Комплексом физико-химических методов было установлено, что 1-этил-4-алкил-1,4-диазониабицикло[2.2.2]октан дибромиды (Di-ДАБКО-*n*) (рис. 1, *n*) представляют собой ПАВ, которые способны образовывать везикулы в разбавленных водных растворах с переходом в мицеллы в области ККМ [38]. Дикватернизованные производные демонстрируют более высокие значения ККМ по сравнению с монокатионными аналогами [38–39].

В работе [40] сформирована смешанная система на основе ДАБКО-16 и диметиламинометилированного каликс[4]резорцинаrena с сульфонатными группами на нижнем ободе, для которой исследована самоорганизация и солюбилизация гидрофобного красителя Оранж ОТ. Бинарная система имеет критическую концентрацию ассоциации (ККА) в 2,5 раза ниже, чем ДАБКО-16, и не способна связывать гидрофобный краситель в отличие от индивидуальной мицеллярной системы. Установленные закономерности могут быть использованы для создания систем с контролируемым связыванием-высвобождением субстратов. Амфиильный каликс[4]резорцин, содержащий сульфонатные фрагменты на верхнем ободе, образует смешанные агрегаты с моно-, ди- и тетракатионными амфиильными производными ДАБКО в водных растворах [41]. Упаковка, морфология, размер агрегатов и их солюбилизирующие свойства зависят от заряда ПАВ и соотношения компонентов. Выявлена ключевая роль электростатических взаимодействий в формировании и перестройке смешанных надмолекулярных структур.

Новые мультикатионные ПАВ на основе ДАБКО с двумя углеводородными радикалами (*n*-ДАБКО-*s*-ДАБКО-*n*, где *s* = 2, 6, 12 и *n* = 12, 14, 16, 18) были использованы для модификации липосом [42]. Липосомальная формулировка на основе фосфатидилхолина и тетрадецильного геминального производного ДАБКО продемонстрировала самую высокую антибактериальную активность против *Staphylococcus aureus* (7,8 мкг/мл) и самую низкую цитотоксичность ( $IC_{50} > 125$  мкг/мл). Полученная композиция была протестирована для трансдермальной доставки лекарств.

Таким образом, 1,4-диазабицикло[2.2.2]-октан является удобной платформой для получения моно-, ди- и мультикатионных амфи菲尔ных производных, способных проявлять высокую солюбилизационную активность и улучшенные антимикробные свойства.

Алкилтрифенилфосфоний бромиды (ТФФБ-*n*) привлекают внимание исследователей благодаря их способности доставлять биологически активные соединения в митохондрии [43–44] и проявлять высокие солюбилизирующие свойства [45]. Самоорганизация ТФФБ-*n* в индивидуальных водных растворах была исследована методами тензиометрии, кондуктометрии, спектрофотометрии, ЯМР-самодиффузии [45–46], флуориметрии [47], капиллярной вискозиметрии [48], динамического светорассеяния [45, 48]. Алкилтрифенилфосфоний бромиды демонстрируют высокую агрегационную активность: значение ККМ ТФФБ-16 (0,1 мМ) почти на порядок ниже ККМ ЦТАБ (0,8 мМ). Авторами [48] сделано предположение о структурной перестройке сферических мицелл в эллипсоидальные структуры при более высоких концентрациях, обозначенных как ККМ<sub>2</sub>. Характерной особенностью ТФФБ-*n* является сочетание низких значений ККМ и чисел агрегации с высокой солюбилизационной активностью. Для классических ТМА ПАВ наблюдается тенденция увеличения чисел агрегации с возрастанием длины алкильного радикала; например, в работе [49] получены значения 55 (ТМАБ-12), 70 (ТМАБ-14), 89 (ТМАБ-16). Для ряда ТФФБ-*n* наблюдается противоположная картина. В работе [50] для ТФФБ-14 и ТФФБ-16 методом тушения флуоресценции получены числа агрегации 7 и 5, соответственно. Другими авторами [47] в области ККМ получены числа агрегации 11, 7 и 2 для ТФФБ-12, ТФФБ-14 и ТФФБ-16 соответственно. Низкие значения чисел агрегации для ТФФБ-серии могут быть объяснены наличием объемных фенильных заместителей, что создает стерические препятствия в слое Штерна, уменьшая количество мономеров в агрегированной форме [46–47, 50]. Однако авторы работы [51] выдвигают предположение о том, что ТФФБ-*n* сами являются тушителями флуоресценции, что может дать некорректные результаты при использовании метода флуориметрии.

Солюбилизационная емкость ТФФБ-*n* была исследована по отношению к гидрофобным красителям Оранж ОТ [45] и Судан I [47], к полициклическим ароматическим углеводородам (фенантре-

ну, флуорену и аценафтену) [52]. Регулировать солюбилизирующие свойства ТФФБ позволяет добавка гидротропов, например холина хлористого, что отражается в увеличении растворимости Судана I [53]. В мицеллярных растворах ТФФБ-*n* показана дезагрегация фталоцианината магния, что дает возможность применения мицеллярных водных растворов в фотодинамической терапии [54]. Во всех случаях сравнительный анализ с ТМА серии выявил более высокую солюбилизирующую способность для ТФФБ-*n* по отношению к гидрофобным субстратам. Это может быть обусловлено образованием на поверхности мицелл дополнительного гидрофобного слоя из фенильных групп, способных эффективно связывать солюбилизаты [46].

Наряду с индивидуальными катионными ПАВ широко практикуется применение смешанных композиций [46, 55–56]. Для бинарных систем ТФФБ-*n*/ТМАБ-*n* полученные экспериментальные значения ККМ ниже, чем рассчитанные по теории идеального смешивания, что указывает на синергетические взаимодействия в растворе [46, 55]. В работах [57–58] исследованы самоорганизация и катализитический эффект в реакции гидролитического расщепления эфиров фосфоновой кислоты в бинарных системах на основе ТФФБ-16 в присутствии полиэтиленгликолей (ПЭГ) с различной молекулярной массой. В смешанных системах в присутствии ПЭГ-2000 наблюдается синергетический эффект, то есть снижение ККМ в 2 раза и ускорение реакции гидролиза в 1,5–2 раза. Кроме того, было изучено мицелообразование ТФФБ-*n* в смешанных композициях с неионным ПАВ [59], триблокполимерами [50, 60], полиакриловой кислотой и бычьим сывороточным альбумином [10]. В работах [43, 61] обсужден биомедицинский потенциал трифенилфосфониевых ПАВ. Впервые показана комплексообразующая способность ТФФБ-*n* по отношению к декамерам ДНК [61]. Были получены липосомы, нековалентно модифицированные трифенилфосфоний бромидами, что обеспечивает более высокую степень ко-локализации модифицированных липосом, загруженных родамином B, с митохондриями опухолевых клеток [43].

Таким образом, катионные ПАВ являются перспективным классом амфи菲尔ных соединений с высокой агрегирующей и солюбилизирующей способностью, обладающих существенным потенциалом практического применения.

## 2. МеталлоПАВ: структура, самоорганизация, полифункциональность

Одним из способов целенаправленного изменения функциональной активности ПАВ является введение в их структуру металлов. Наличие иона переходного металла в амфилиле сохраняет его поверхностно-активные свойства и способность к самоорганизации. При этом появляются окислительно-восстановительная способность, магнитные свойства и заряд, вследствие чего возникают новые химические, биологические и физические функции, зависящие от степени окисления и лигандного окружения металла. Местоположение металла в комплексе может быть различным – в головной группе ПАВ [62], его гидрофобной части [63] и в составе противоиона [64]. Помимо металлоПАВ (МПАВ) с лигандами одного строения, достаточно широкой практикой является получение смешанно-лигандных комплексов с нейтральными и заряженными молекулами для стабилизации структуры и проявления синергетического действия [65].

Высокие агрегационные свойства МПАВ (более низкие ККМ по сравнению с лигандами), широкое разнообразие морфологических форм, контролируемые структурные переходы, возможность стабилизации агрегатов при переходе к смешанным структурам (металлосомам) создают хорошую основу для разработки систем для эффективной солюбилизации практически важных веществ (зондов, красителей, лекарств). Комплексы трихлората гексадецилтриметиламмония-хрома и тетрахлората бисгексадецилтриметиламмония-хрома были использованы для повышения растворимости ксантеновых красителей (флуоресцеин и эозин желтый). При этом ксантеновые красители продемонстрировали более высокий квантовый выход флуоресценции при использовании МПАВ по сравнению с исходным ПАВ [66]. Ионы Zn(II) и Cd(II) повышают растворимость пирена в мицеллярных растворах биоПАВ сапонина [67]. В работе [68] изучено влияние pH и температуры на профиль высвобождения противоракового препарата доксорубицина гидрохлорида из везикул на основе Cu(II) и алкилиминодиацетатов натрия. Везикулы додецильного ПАВ показали большую потенциальную перспективу применения с высокой эффективностью загрузки (выше 70 %) и с контролируемым высвобождением препарата. Авторами

[69] установлено благоприятное влияние холестерина на свойства металлосом на основе двухцепочечного комплекса додециламина и хлорида меди(II) (увеличение стабильности) и зависимость от его содержания степени загрузки и пролонгированности высвобождения противотуберкулезного препарата рифамицина. Гибридные липосомальные керасомы также были продемонстрированы в качестве потенциальной системы для инкапсулирования неорганических контрастных веществ (наночастицы суперпарамагнитного оксида железа) и доксорубицина [70]. Ван Дж. и соавторы [71] провели сопоставление липосомальных формулировок с керасомальными. Первым была присуща большая скорость высвобождения лекарства и биосовместимость, в то время как вторые характеризовались большей механической стабильностью.

### 2.1. Металломицеллярные системы на основе комплексов алкилированных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с переходными металлами

Амфилиевые комплексы монокватернизованных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]-октана с переходными металлами являются ярким примером многофункциональных возможностей металлоПАВ и систем на их основе. Авторами [72, 73] получены комплексы алкилированных производных ДАБКО-*n* (рис. 1, *m*) с дигромидом меди(II) и нитратами никеля(II), кобальта(II), меди(II) и лантана(III). Установлена более высокая, по сравнению с лигандами и традиционными ПАВ, агрегационная активность МПАВ [62, 72–74]. Показано концентрационно зависимое образование агрегатов различного размера и морфологии (предположительно сферического и ассиметричного мицеллярного строения и везикулярного типа) [72, 74, 75]. Перевод ДАБКО-*n* в металлокомплексную форму приводит к благоприятному изменению их функциональных возможностей – солюбилизирующей способности агрегатов, биологической активности и каталитических свойств. В работах [62, 73] на примере водонерастворимого красителя Оранж ОТ проведено спектрофотометрическое исследование влияния металломицеллярных растворов на растворимость гидрофобного субстрата. Увеличение содержания красителя в растворе достигало 700 раз.

Образование лигандом комплексов с медью и лантаном усиливает его солюбилизирующую способность. Значение солюбилизационной емкости (*S*)

этих комплексов в 1,3–2,5 раз больше, чем исходного ДАБКО-16, и существенно выше (до 3–6,5 раз), чем *S* их ациклического аналога – ЦТАБ.

Системы на основе МПАВ меди и лантана использованы для увеличения растворимости, а следовательно, и биодоступности, труднорастворимых препаратов кверцетина [76], нитрофурантоина [77] и гризофульвина [78]. В случае кверцетина металломицеллярные растворы комплекса [ДАБКО-16×CuBr<sub>2</sub>] позволили до 270 раз повысить его содержание в воде. Особенностью данных систем явилось существенное влияние МПАВ на растворимость лекарственных средств уже в области низких концентраций амфи菲尔ов (до ККМ<sub>1</sub>). Солюбилизационная емкость ассоциатов МПАВ на этом участке была наиболее высокой. К достоинствам систем можно также отнести их устойчивость во времени, физиологические значения рН, относительно низкую токсичность и способность проявлять собственную биологическую активность. Антимикробная и противогрибковая активность МПАВ на ряде штаммов превосходит активность лиганда, традиционного катионного ПАВ ЦТАБ и тестовых коммерческих соединений [72, 74].

Полифункциональность МПАВ на основе алкилированных ДАБКО проявляется также в их способности катализировать процесс гидролитического разложения фосфорорганических экотоксикантов (О-алкил-О-4-нитрофенилхлорметилфосфонатов, Alk = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, *n* = 4, 6) в мягких условиях. Увеличение скорости гидролиза фосфонатов в растворах комплексов [2ДАБКО-*n*×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (*n* = 16, 18) обусловлено фактором концентрирования реагентов в мицеллярной фазе и достигает 49 раз. При близкой катализитической активности систем на основе лиганда и металлокомплекса использование МПАВ является предпочтительным из-за его существенно более низкого необходимого содержания в растворе [75].

Можно отметить, что наряду с приведенными металлокомплексами моноалкилированных ДАБКО с Cu(II), Ni(II), Co(II), La(III) и формируемых ими в воде агрегатов известен пример получения металлосом на основе комплекса ДАБКО-18 с Mn (ДАБКО-18)[Mn(N)(CN)<sub>4</sub>(ДАБКО-18)] и фосфолипида [79]. Размеры и прочность координационных связей в металлосомах были доминирующими факторами в стабилизации: MnSO<sub>4</sub> стабилизировал большие и маленькие агрегаты, а для систем в присутствии NiSO<sub>4</sub> были характерны

только маленькие частицы с небольшим содержанием металла.

## 2.2. Металломицеллярные системы на основе ПАВ с глюкаминовым фрагментом

Среди широкого круга ПАВ особый интерес представляют соединения, содержащие природные фрагменты различной структуры. Это может увеличить их биосовместимость, что важно для создания систем адресной доставки лекарственных средств и генного материала, а также с точки зрения биомиметики. Преобразование ПАВ с сахарным фрагментом в металлокомплексную форму позволяет расширять и усиливать их функциональную активность. Большой интерес представляют сообщения о возможности использования комплексов гадолиния(III) с N-октаноил- и N-деканоил-N-метилглюкамином в качестве контрастных агентов. Эти комплексы показали высокую эффективность релаксации как в свободной форме, так и в составе липосом, улучшенную биологическую активность и меньшую токсичность по сравнению с коммерческими контрастными агентами [80]. Ф. Фернандес с соавторами получили биологически активные амфи菲尔ные комплексы сурьмы(V) с алкилметилглюкамидами, которые рассматриваются как инновационные и перспективные средства для пероральной терапии висцерального лейшманиза [81]. Смешанные системы ЦТАБ/комплекс N-алкил-N-метил-D-глюкамина (ГАМ-*n*, *n* = 12, 16; рис. 1, *n*) с нитратом лантана(III) проявляют высокую агрегационную и солюбилизационную активность [82]. Порог агрегации систем [ГАМ-*n*×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]/ЦТАБ (1:1) в 6–17 раз ниже, чем индивидуальных растворов ЦТАБ. Солюбилизационная активность смешанных агрегатов по отношению к красителю Оранж ОТ возрастает при переходе от композиций на основе лигандов и их смесей с неорганической солью (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O) к составам с металлопАВ, а также с увеличением гидрофобности последнего. В исследованных растворах увеличение растворимости Оранж ОТ достигает более двух-трех порядков, что позволяет рассматривать эти системы в качестве наноконтейнеров для практически важных веществ. Следует отметить, что МПАВ [ГАМ-*n*×La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] проявляют антибактериальный эффект по отношению к *S. aureus* и *B. cereus*, а додецильный комплекс относится к малотоксичным соединениям.

### 3. Супрамолекулярный дизайн жидкокристаллических систем на гибридной платформе

#### 3.1. Металломезогены на амфи菲尔ной матрице

Мезогены представляют собой органические молекулы, как правило, амфи菲尔ной природы, способные к спонтанной самоорганизации с образованием в определенном температурном интервале жидкокристаллической мезофазы, особенностью которой является сочетание текучести и анизотропии свойств. Жидкие кристаллы (ЖК) отличаются высокой чувствительностью к внешним воздействиям, приводящим к изменению их физических макроскопических характеристик. Именно это служит основой широкого применения ЖК в различных приборах отображения и обработки информации (дисплеи электронных устройств, индикаторы, оптические преобразователи и т.д.).

В последнее время новый импульс получило развитие междисциплинарного направления, связанного с синтезом и исследованием металломезогенов. Металлсодержащие ЖК проявляют те же разнообразные типы мезофаз, которые обнаруживаются в обычных органических ЖК, однако при этом фазовые переходы оказываются зависимыми не только от температуры и концентрации, но и от соотношения органической и неорганической составляющей.

Для ряда металлсодержащих ЖК в мезофазе наблюдается раздельное существование катионной и анионной частей молекул. Типичными представителями таких ионных ЖК являются соли карбоновых кислот. Однако гораздо шире представлены и наиболее детально исследованы координационные молекулярные ЖК. К их числу относятся комплексы с карбоксилатными, бета-дикетоатными, салицилиминатными и другими лигандами. Большинство из них и в некоординированном состоянии являются мезогенными соединениями, однако наличие металла обуславливает ряд новых свойств. Важную роль играет электронная конфигурация металла, контролирующая координационное число, стереометрию координационного узла, физические свойства и геометрические параметры жидкокристаллических комплексов. В последнее время все большее внимание уделяется гибридным системам, включающим наноразмерные частицы металлов или их оксидов, стабилизированные молекулярно организованными органическими со-

единениями. Эти системы сочетают в себе упорядоченность амфи菲尔ной мезогенной матрицы и квантово-размерные свойства наночастиц металлов, что позволяет получать композиции, которые отличаются от характеристик, присущих отдельным атомам и объемным материалам.

Благодаря присутствию атомов металла в металломезогенах возникают такие явления, как высокая поляризуемость, цветность, редокс-активные и нелинейно-оптические свойства, термо- и фотохромизм, электропроводность, сегнето-электричество, парамагнетизм, люминесценция, металлоординарная супрамолекулярная ассоциация, каталитические свойства, спин-кроссоверные переходы, магнитный обмен, радиоактивность, гамма-резонанс, ЯМР на ядрах металлов и т. д. Широкое и многообразное использование металлсодержащих ЖК явилось причиной высокого внимания исследователей к этим системам и обусловило появление большого числа научных публикаций [83–90]. В данном разделеделено особое внимание публикациям последних лет, значительная часть которых связана с синтезом новых металлсодержащих соединений и исследованием влияния особенностей их химической структуры на жидкокристаллические свойства.

При исследовании мезогенных свойств металлсодержащих термотропных ЖК в настоящее время главное внимание уделяется установлению температуры и тепловых эффектов фазовых переходов, определению типа мезофазы. С этой целью успешно используется поляризационная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ [91–95]. При синтезе термотропных ЖК широко используют соли переходных металлов, имеющие незаполненные *d*- и *f*-подоболочки. Возможные разнообразные электронные переходы, высокая подвижность электронов на внешних оболочках металлов придают системам необычные оптические свойства, высокую электропроводность и др. [96–98]. В качестве лигандов часто применяют амфи菲尔ные координирующие соединения, имеющие в своей структуре оксиэтиленовые группы или гидрофобные алкильные радикалы. Возможность варьирования длины заместителей и их положения в молекулах лиганда является основой для молекулярного дизайна жидкокристаллических материалов [99–101].

Новые термотропные гибридные металломезогенные наносистемы были получены методом прямого введения металлов в органические материалы при совместной низкотемпературной вакуумной конденсации паров металла и органического компонента [102, 103]. В качестве составляющих подобных систем использованы металлы первой группы (серебро, медь), некоторые лантаноиды (европий, самарий) и мезогенные производные алкил-(алкокси)цианобифенилов, алкилцианофенилпиридинов и алкилфенилциклогексанов, которые формируют жидкокристаллическую матрицу для стабилизации ультрадисперсных металлов. Наночастицы серебра и меди широко используются для маркировки и визуализации биологических объектов, а соединения лантаноидов обладают интенсивной люминесценцией в видимой области [102]. Другим методом получения гибридных металломезогенных наносистем является химическое восстановление ионов металла в молекулярно организованных средах [103]. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц серебра и их анизометрических агрегатов осуществлено в холестерических фазах мезогенных производных холестерина и тиохолестерина, для которых реализуется спиральная пространственная упорядоченная структура. Полученные системы характеризуются цепочечным расположением практически моно-дисперсных наночастиц серебра и формированием объемных структур с кубической симметрией, которые могут быть использованы при создании фотонных наноструктур.

В случае лиотропных ЖК формирование лиомезофаз осуществляется не молекулами, а микрогетерогенными термодинамически устойчивыми структурами, представляющими собой комплексы металл–ПАВ. Процесс формирования комплекса металл–лиганд основан на координации ионом металла полярной части амфи菲尔ной молекулы. Получающиеся в этом случае системы сочетают в себе типичные свойства, характерные для ПАВ (самоорганизация и поверхностная активность) и особенности координационных соединений, проявляя свойства, характерные для ионов металла (окислительно-восстановительные, катализические, магнитные и оптические). В качестве амфи菲尔ной составляющей при получении лиотропных ЖК используют анионные ПАВ алкилбензо-сульфонаты и металлоПАВ [104, 105]. Успешно применяются также неионные амфифильты, содержащие оксиэтилированные группы, сочетающие

высокую гибкость цепей с возможностью образования водородных связей с протонными растворителями, что способствует инициированию и стабилизации жидкокристаллических фаз. В зависимости от типа иона реализуется различная надмолекулярная организация в мезофазе. Впервые синтез лиотропных металломезогенов серии переходных металлов и неионного оксиэтилированного ПАВ C12EO10 в водной среде описан в работах [106, 107]. Показано, что системы, содержащие ионы Ni(II), Co(II), Zn(II), обладают гексагональной симметрией, тогда как система на основе Cd при температуре 25–42,5 °C способна образовывать высоковязкую кубическую фазу, а в области температур 42,5–113 °C – анизотропную гексагональную мезофазу. Было установлено, что жидкокристаллическая мезофаза чувствительна к типу аниона в применяемых солях и ионной силе среды. В настоящее время эти исследования продолжаются; металлы содержащие лиотропные ЖК успешно используются в качестве темплатов для получения мезопористых солей ванадия, лития и других элементов [108–110]. Применение в качестве лигандов переходных металлов находят и катионные ПАВ. Изучение фазового поведения систем на основе додецил- или гексадецилtrimетиламмоний хлоридов с хлоридами меди, цинка, кадмия в условиях варьирования объемной доли неорганической составляющей позволило обнаружить в них большое разнообразие жидкокристаллических фаз: ламеллярная, смектическая, кубическая, гексагональная [111].

Выраженная тенденция амфи菲尔ных молекул к самоорганизации, приводящая к многообразию типов молекулярных упаковок в лиотропных системах, в сочетании с уникальными свойствами ионов лантаноидов позволила получить ряд полифункциональных материалов, обладающих различным типом надмолекулярной организации. Показано, что введение иона лантаноида приводит к увеличению температурного интервала и расширению концентрационной области существования мезофаз. Для молекулярного дизайна жидкокристаллических материалов в качестве амфи菲尔ной компоненты наиболее интересными признаны оксиэтилированные соединения. Охарактеризованы оптические свойства лиотропных лантанидомезогенов в различных фазовых состояниях. Установлено, что существенный вклад в люминесценцию вносит тип надмолекулярной организации мезофазы. В гексагональной фазе эффективность

люминесценции комплексов европия выше в два раза по сравнению с ламеллярной фазой [112–114]. Уникальные люминесцентные и координационные свойства ионов лантаноидов позволяют использовать системы на их основе в качестве оптических зондов в биоанализе и медицинской диагностике. В работе [115] исследованы индивидуальные и лантаноид содержащие системы на основе оксиэтилированного холестерина со степенью оксиэтилирования 10 (CholEO<sub>10</sub>). Установлено, что жесткий гидрофобный фрагмент оказывает сильное влияние на лиотропный мезоморфизм в водных средах. Показано, что при уменьшении концентрации комплекса CholEO<sub>10</sub>/La<sup>3+</sup> и увеличении содержания воды наблюдается переход от ламеллярной к гексагональной фазе. Сравнение с амфи菲尔ным аналогом показывает, что в случае оксиэтилированного холестерина значительно расширяется концентрационная область существования лиомезофаз, а также повышается температура изотропизации на 10–30 °С. Люминесцентные свойства этих ЖК, проявляющиеся в видимой области, а также длительное время возбужденного состояния открывают перспективу их использования в качестве диагностических зондов.

### 3.2. Гибридные металломезогенные системы на макроциклической матрице

Макроциклические соединения являются нетрадиционными мезогенными соединениями, поскольку представляют собой молекулы необычной формы. Подобные соединения самоорганизуются путем разделения (сегрегации) гидрофобных и гидрофильных областей растворимых молекул из раствора и эффективного заполнения мезофаз более высокого порядка (пластинчатой, столбчатой или кубической) [116]. Преимущество макроциклов заключается в том, что они имеют собственное свободное пространство. Помимо межмолекулярных пустот, формируемых обычно при фазовых переходах в ЖК, внутримолекулярная полость макроциклической молекулы-хозяина способна включать молекулы «гостей» с необходимыми свойствами. Под полостью подразумевается определенный объем, в котором молекула «гостя» может быть почти полностью окружена, и она может быть образована как одной молекулой, так и ансамблем макроциклических молекул.

Как правило, типичным «гостем» является отдельная молекула, введенная в полость «хозяина» благодаря нековалентным супрамолекуляр-

ным взаимодействиям. Кроме того, иногда выделяют «псевдогость», который ковалентно пришит к мезогену. Однако, чтобы более точно контролировать наличие и размер собственных пустот макроциклов в ЖК, макроциклическую платформу необходимо модифицировать жесткими молекулярными каркасами, неспособными занять их внутренние пустоты. Тем не менее периферия макроциклического лиганда может быть модифицирована гибкими цепями, и в этом случае наносегрегация внутри жидкокристаллической фазы более высокого порядка способствует заполнению только внешнего фазового пространства [117]. Также важно подчеркнуть, что в жидкокристаллическом материале более высокого порядка должны одновременно реализовываться наносегрегация и подвижность макроциклов. Хотя даже в неподвижных кристаллах различные макроциклические строительные блоки наносегрегированы, но в меньшей степени [118, 119]. Любая молекулярная подвижность может привести к смешиванию сегрегированных структур и, таким образом, к дестабилизации кристалла в результате заполнения пустот гибкими цепями. Следовательно, для сохранения агрегационной стабильности в упорядоченных мезофазах устойчивые макроциклы должны обеспечивать сегрегацию при сохранении молекулярной подвижности [120]. Действительно, несколько примеров демонстрируют, что данная супрамолекулярная стратегия комплементарных взаимодействий с макроциклами может быть использована для создания ЖК с интересными свойствами. Чашеобразные молекулы цикловатриленов, содержащие додецильные «хвосты», образуют высокоупорядоченные столбчатые структуры из агрегатов, сформированных по типу «голова-к-хвосту» [121]. Более того, две молекулы циклотривератриленов своей внутренней полостью могут капсулировать одну молекулу фуллерена, формируя мицеллоподобные супремезогены, способные к самоорганизации в кубическую жидкокристаллическую фазу [122]. В кристаллическом состоянии депротонированная форма циклотривератрилена также образует капсулы, которые могут инкапсулировать катионы металлов. Капсулоподобная ориентация реализуется благодаря водородным связям между частично депротонированными анионами макроцикла. Данные комплексы способны связывать катионы щелочных металлов, которые располагаются внутри капсулы, за счет координации с кислородом макроцикла [123].

Пирамидальная форма и инкапсулирующая способность лигандов на основе циклотривератрилена делают их перспективными компонентами для конструирования металлокомплексов супрамолекулярных призм [124].

Одним из эффективных способов получения металломакроциклов является процесс циклизации с помощью координационного взаимодействия с ионами металлов [125–130]. Эффективной циклизации способствует сочетание формирования определенных углов, образованных координационными связями, с координационной геометрией металлических центров. Группой К. Танака было показано, что полученные таким образом макроциклы могут агрегировать в столбчатые ЖК [131–134]. При создании металлогигандов может быть использована  $\pi$ -координация для связывания металла. Например, в работе [135] металломакроциклы, проявляющие термотропные свойства, были получены в результате хелатирования ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$   $\pi$ -конъюгированными лигандами нафтилин-дигидроксамата. В другой работе был представлен синтез металломакроциклов из  $\pi$ -конъюгированных лигандов бис(гидроксиридионо)-толуола [136]. Депротонирование координированного лиганда приводит к большому сдвигу в спектрах поглощения, что может придать уникальное оптическое возмущение мягким материалам на основе ЖК. Такие  $\pi$ -конъюгированные макроциклы эффективно сегрегируются от алифатических боковых цепей и формируют столбчатые жидкокристаллические фазы с хорошей упорядоченной структурой.

В качестве хелатирующих лигандов могут выступать сами макроциклы с размером внутрициклического пространства, достаточным для помещения атома комплексообразователя. Чем меньше различие между геометрическими размерами катионов и полости макроциклов, тем выше устойчивость образующихся при связывании ионов металлокомплексов. Примером макроциклических лигандов, комплексующих ионы металлов для создания ЖК, могут служить порфириновые производные [137–139] и краун-эфиры [140–142]. Причем в качестве мезогенов могут быть задействованы как алкилированные производные макроциклов, так и суперамфильтные комплексы макроциклических фталоцианинов [143, 144]. Тонкие пленки мезогенного комплекса фталоци-

нина с гольмием были сформированы в работах [145, 146]. Пленки такого типа очень перспективны для создания новых фотоэлектрических устройств. Более того, комплексы фталоцианинов с гольмием вызывают тушение люминесценции в присутствии фуллерена, что открывает перспективы применения данных металлокомплексов в качестве сенсоров микролюминесценции фуллерена [147].

Таким образом, анализ современной литературы показывает, что супрамолекулярные системы на основе амфильтных соединений представляют значительный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и практического использования в различных областях, прежде всего, в биомедицинских приложениях. Особый интерес для создания систем доставки лекарств представляют катионные ПАВ, обладающие антимикробной, со-любилизационной и мембранотропной активностью, а также высоким средством к биополианионам. Введение металлов в амфильтную матрицу значительно расширяет спектр прикладных характеристик ПАВ, позволяя создавать гибридные молекулярные платформы с мезогенными свойствами. В рамках супрамолекулярной стратегии дополнительные возможности расширения морфологического поведения и функциональной активности предоставляет использование макроциклической матрицы, что позволяет конструировать наноструктуры на основе комплексов «гость–хозяин» со специфическими жидкокристаллическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-30012).

#### Список литературы / References

1. Porta B., Khamsi J., Noveron J.C. Metallomesogens: supramolecular design via alkane-rich metal complexes. *Curr. Org. Chem.*, 2008, **12** (15), 1298–1321. **DOI:** 10.2174/138527208785909565.
2. Zakharova L.Ya., Pashirova T.N., Doktorovova S., Fernandes A.R., Sanchez-Lopez E., Silva A.M., Souto S.B., Souto E.B. Cationic surfactants: self-assembly, structure-activity correlation and their biological applications. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, **20** (22), 5534. **DOI:** 10.3390/ijms20225534.
3. Жарникова Н. В., Смирнова А. И., Гиричева Н. И., Баделин В. Г., Усольцева Н. В. Влияние добавок аминокислот и олигопептидов на формирование лиотропной гексагональной фазы в водных растворах додецилсульфата натрия // Жидк. крист. и их практич. использ. 2019. Т. 19. № 1. С. 14–25.

- [Zharnikova N.V., Smirnova A.I., Giricheva N.I., Badelin V.G., Usol'tseva N.V. Effect of amino acid and oligopeptide additives on formation of lyotropic hexagonal phase in aqueous solutions of sodium dodecyl sulphate. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, **19** (1), 14–25 (in Russ.)  
**DOI:** 10.18083/LCAppl.2019.1.14.]
4. Huang D., Cui J., Chen X. A morpholinium surfactant crystallization induced formation of Au nanoparticle sheet-like assemblies with uniform SERS activity. *Colloids Surf. A*, 2014, **456**, 100–107.  
**DOI:** 10.1016/J.COLSURFA.2014.05.027.
5. Mirgorodskaya A.B., Yackovich E.I., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Zuev Yu.F., Zakharova L.Ya. Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpholinium head group. *J. Mol. Liq.*, 2016, **220**, 992–998.  
**DOI:** 10.1016/j.molliq.2016.05.010.
6. Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Ya., Khairutdinova E.I., Lukashenko S.S., Sinyashin O.G. Supramolecular systems based on gemini surfactants for enhancing solubility of spectral probes and drugs in aqueous solution. *Colloids Surf. A*, 2016, **510**, 33–42.  
**DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2016.07.065.
7. Wieczorek D., Kwas'newska D., Hsu L-H., Shen T.-L., Chen Y.-L. Antifungal activity of morpholine and piperidine based surfactants. *Tenside Surf. Det.*, 2020, **57** (2), 104–108. **DOI:** 10.3139/113.110667.
8. Кузнецова Д. А., Габдрахманов Д. Р., Васильева Э. А., Лукашенко С. С., Ахтамянова Л. Р., Сираев И. Ш., Захарова Л. Я. Супрамолекулярные каталитические системы на основе катионного амфифилла и полистиролсульфоната натрия для расщепления фосфорорганических экотоксикантов // Журн. орган. химии. 2019. Т. 55, № 1. С. 22–30. **DOI:** 10.1134/S0514749219010038. [Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Vasilieva E.A. Lukashenko S.S., Ahtamyanova L.R., Siraev I.Sh., Zakharova L.Ya. Supramolecular catalytic systems based on a cationic amphiphile and sodium polystyrene sulfonate for decomposition of organophosphorus pollutants. *Russ. J. Org. Chem.*, 2019, **55**, 11–16.  
**DOI:** 10.1134/S1070428019010032].
9. Яцкевич Е. И., Миргородская А. Б., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я. Полифункциональные супрамолекулярные системы на основе ПАВ, содержащих гидроксиалкильный фрагмент в головной группе // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 8. С. 1801–1806. [Yackovich E.I., Mirgorodskaya A.B., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. Polyfunctional supramolecular systems based on surfactants containing the hydroxy-alkyl moiety in the head group. *Russ. Chem. Bull.* 2014, **63** (8), 1801–1806.  
**DOI:** 10.1007/s11172-014-0669-5].
10. Vasilieva E.A., Samarkina D.A., Gaynanova G.A., Lukashenko S.S., Gabdrakhmanov D.R., Zakharov V.M., Vasilieva L.A., Zakharova L.Ya. Self-assembly of the mixed systems based on cationic surfactants and different types of polyanions: The influence of structural and concentration factors. *J. Mol. Liq.*, 2018, **272**, 892–901.  
**DOI:** 10.1016/j.molliq.2018.10.079.
11. Qian Z., Huang D., Yi S., Li Q., Wang J., Chen X. Micelle formation of morpholinium bromide surfactants in aqueous solution. *Tenside Surf. Det.*, 2016, **53** (6), 540–546. **DOI:** 10.3139/113.110467.
12. Миргородская А. Б., Валеева Ф. Г., Захаров С. В., Куряшов Д. А., Башкирцева Н. Ю., Захарова Л. Я. Агрегационное поведение морфолиниевых ПАВ в присутствии органических электролитов // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 291–296. [Mirgorodskaya A.B., Valeeva F.G., Zakharov S.V., Kuryashov D.A., Bashkirtseva N.Yu., Zakharova L.Ya. Aggregation behavior of morpholinium surfactants in the presence of organic electrolytes. *Russ. Chem. Bull.*, 2018, **67** (2), 291–296.  
**DOI:** 10.1007/s11172-018-2072-0].
13. Chauhan V., Kamboj R., Singh Rana S.P., Kaur T., Kaur G., Singh S., Singh Kang T. Aggregation behavior of non-cytotoxic ester functionalized morpholinium based ionic liquids in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **446**, 263–271.  
**DOI:** 10.1016/j.jcis.2015.01.044.
14. Mandal S., Kuchlyan J., Ghosh S., Banerjee C., Kundu N., Banik D., Sarkar N. Vesicles formed in aqueous mixtures of cholesterol and imidazolium surface active ionic liquid: a comparison with common cationic surfactant by water dynamics. *J. Phys. Chem. B.*, 2014, **118**, 5913–5923. **DOI:** 10.1021/jp501033n.
15. Kaur M., Singh G., Kumar S., Tejwant N., Kang S. Thermally stable microemulsions comprising imidazolium based surface active ionic liquids, non-polar ionic liquid and ethylene glycol as polar phase. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **511**, 344–354.  
**DOI:** 10.1016/j.jcis.2017.10.025.
16. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Ahtamyanova L.R., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Ya. Novel hybrid liposomal formulations based on imidazolium-containing amphiphiles for drug encapsulation. *Colloids Surf., B*, 2019, **178**, 352–357.  
**DOI:** 10.1016/j.colsurfb.2019.03.025.
17. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Kashapov R.R., Zakharova L.Ya. Supramolecular systems based on cationic imidazole-containing amphiphiles bearing hydroxyethyl fragment: aggregation properties and functional activity. *J. Mol. Liq.*, 2019, **289**, 111058.  
**DOI:** 10.1016/j.molliq.2019.111058.

18. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Ahtamyanova L.R., Lukashenko S.S., Kusova A.M., Zuev Y.F., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Kuznetsov D.M., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Ya. Novel self-assembling systems based on imidazolium amphiphiles with cleavable urethane fragment for construction of soft nanocontainers for biomedicine application. *J. Mol. Liq.*, 2020, **298**, 111961. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2019.111961.
19. Kleyi P., Ray S., King Abia Ak., Ubomba-Jaswa Eu., Wesley-Smith J., Maity Ar. Preparation and evaluation of quaternary imidazolium-modified montmorillonite for disinfection of drinking water. *Appl. Clay Sci.*, 2016, **127**, 95–104. **DOI:** 10.1016/j.clay.2016.04.012.
20. Samarkina D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I., Zakharova L.Ya. Cationic amphiphiles bearing imidazole fragment: From aggregation properties to potential in biotechnologies. *Colloids Surf., A*, 2017, **529**, 990–997. **DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2017.07.018.
21. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kashapov R.R., Zakharova L.Ya. Self-assembled systems based on novel hydroxyethylated imidazolium-containing amphiphiles: Interaction with DNA decamer, protein and lipid. *Chem. Phys. Lipids*, 2019, **223**, 104791. **DOI:** 10.1016/j.chemphyslip.2019.104791.
22. Huang Q., Ou W., Chen H., Feng Z., Wang J-Yi., Zhang J., Zhu W., Yu X-Q. Novel cationic lipids possessing protonated cyclen and imidazolium salt for gene delivery. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2011, **78**, 326–335. **DOI:** 10.1016/j.ejpb.2011.03.017.
23. Самаркина Д. А., Габдрахманов Д. Р., Лукашенко С. С., Хаматгалимов А. Р., Захарова Л. Я. Агрегирующая способность и комплексообразующие свойства системы на основе имидазолсодержащего амфифилла и бычьего сывороточного альбумина // *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87, № 12. С. 2009–2015. [Samarkina D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Khamatgalimov A.R., Zakharova L.Ya. Aggregation capacity and complexation properties of a system based on an imidazole-containing amphiphile and bovine serum albumin. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, **87** (12), 2826–2831. **DOI:** 10.1134/S1070363217120118].
24. Samarkina D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Ya. Homologous series of amphiphiles bearing imidazolium head group: Complexation with bovine serum albumin. *J. Mol. Liq.*, 2019, **275**, 232–240. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2018.11.082.
25. Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Faizullin D.A., Zuev Y.F., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Kuznetsov D.M., Zakharova L.Ya. Interaction of bovine serum albumin with cationic imidazolium containing amphiphiles bearing urethane fragment: Effect of hydrophobic tail length. *J. Mol. Liq.*, 2020, **307**, 113001. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2020.113001.
26. Кузнецова Д. А., Габдрахманов Д. Р., Кузнецова Д. М., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я. Полимер-коллоидные комплексы на основе имидазолиевого ПАВ и полиакриловой кислоты // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94, № 11. С. 1692–1697. [Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Kuznetsov D.M., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. Polymer Colloid Complexes Based on an Imidazolium Surfactant and Polyacrylic Acid. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2020, **94** (11), 1633–1637. **DOI:** 10.1134/S0036024420110199].
27. Кузнецова Д. А., Габдрахманов Д. Р., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я. Адсорбционные и мембранные свойства коллоидных систем на основе катионных амфифилов: влияние структуры головной группы // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93, № 8. С. 1243–1248. [Kuznetsova D.A., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. Adsorption and membranotropic properties of colloid systems based on cationic amphiphiles: the effect of the head group structure. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2019, **93** (8), 1584–1588. **DOI:** 10.1134/S0036024419080168].
28. Bhadani A., Misono T., Singh S., Sakai K., Sakai H., Abe M. Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, **231**, 36–58. **DOI:** 10.1016/j.cis.2016.03.005.
29. Łuczak J., Jungnickel C., Joskowska M., Thöming J., Hupka J. Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, **336**, 111–116. **DOI:** 10.1016/j.jcis.2009.03.017.
30. Kamboj R., Singh S., Chauhan V. Synthesis, characterization and surface properties of N-(2-hydroxyalkyl)-N'-(2-hydroxyethyl)imidazolium surfactants. *Colloids Surf A*, 2014, **441**, 233–241. **DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2013.08.063.
31. Chauhan V., Singh S., Bhadani A. Synthesis, characterization and surface properties of long chain  $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -alkyloxy-N-methylimidazolium surfactants. *Colloids Surf A*, 2012, **395**, 1–9. **DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2011.11.022.
32. Паширова Т. Н., Жильцова Е. П., Карапов Р. Р., Лукашенко С. С., Литвинов А. И., Кадиров М. К., Захарова Л. Я., Коновалов А. И. Супрамолекулярные системы на основе 1-алкил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октанбромидов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. № 9. С. 1699–1706. [Pashirova T.N., Zhiltsova E.P., Kashapov R.R., Lukashenko S.S., Litvinov A.I., Kadirov M.K., Zakharova L.Y., Konovalov A.I. Supramolecular systems based on 1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromides. *Russ. Chem. Bull.*, 2010, **59** (9), 1745–1752. **DOI:** 10.1007/s11172-010-0307-9].

33. Захарова Л. Я., Паширова Т. Н., Кашапов Р. Р., Жильцова Е. П., Гайсин Н. К., Гнездилов О. И., Конов А. Б., Лукашенко С. С., Магдеев И. М. Каталитические свойства мицеллярных систем на основе 4-аза-1-алкил-1-азониабицикло[2.2.2]октан-бромидов // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52, № 2. С. 186–192. [Zakharova L.Ya., Pashirova T.N., Kashapov R.R., Zhiltsova E.P., Gaisin N.K., Gnedilov O.I., Konov A.B., Lukashenko S.S., Magdeev I.M. Catalytic properties of micellar systems based on 4-aza-1-alkyl-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromides. *Kinet. Catal.*, 2011, **52**(2), 179–185. **DOI:** 10.1134/S0023158411020236].
34. Жильцова Е. П., Паширова Т. Н., Кашапов Р. Р., Гайсин Н. К., Гнездилов О. И., Лукашенко С. С., Волошина А. Д., Кулик Н. В., Зобов В. В., Захарова Л. Я., Коновалов А. И. Алкилированные производные 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана: самоассоциация, каталитические свойства и биологическая активность // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 1. С. 110–118. [Zhiltsova E.P., Pashirova T.N., Kashapov R.R., Gaisin N.K., Gnedilov O.I., Lukashenko S.S., Voloshina A.D., Kulik N.V., Zobov V.V., Zakharova L.Y., Konovalov A.I. Alkylated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanes: self-association, catalytic properties, and biological activity. *Russ. Chem. Bull.*, 2012, **61** (1), 113–120. **DOI:** 10.1007/s11172-012-0016-7].
35. Гайсин Н. К., Гнездилов О. И., Паширова Т. Н., Жильцова Е. П., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я., Осипова В. В., Джабаров В. И., Галиметдинов Ю. Г. Мицеллярные и жидкокристаллические свойства катионного поверхностно-активного вещества, содержащего бициклический фрагмент // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72, № 6. С. 755–761. [Gaisin N.K., Gnedilov O.I., Pashirova T.N., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Y., Osipova V.V., Dzhabarov V.I., Galyametdinov Y.G. Micellar and liquid-crystalline properties of bicyclic fragment-containing cationic surfactant. *Colloid J.*, 2010, **72** (6), 764–770. **DOI:** 10.1134/S1061933X10060062].
36. Валеева Ф. Г., Куряшов Д. А., Захаров С. В., Вагапова Г. И., Васильева Э. А., Башкирцева Н. Ю., Захарова Л. Я., Коновалов А. И. Супрамолекулярная система бромид 4-аза-1-гексадецил-1-азониабицикло[2.2.2]октанасалицилат натрия. Агрегационные и реологические свойства // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 4. С. 989–993. [Valeeva F.G., Kuryashov D.A., Zakharov S.V., Vagapova G.I., Vasilieva E.A., Bashkirtseva N.Y., Zakharova L.Y., Konovalov A.I. Supramolecular system 4-aza-1-hexadecyl-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide – sodium salicylate. Aggregation and rheological properties. *Russ. Chem. Bull.*, 2013, **62** (4), 989–993. **DOI:** 10.1007/s11172-013-0129-7].
37. Pashirova T.N., Lukashenko S.S., Zakharov S.V., Voloshina A.D., Zhiltsova E.P., Zobov V.V., Souto E.B., Zakharova L.Y. Self-assembling systems based on quaternized derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane in nutrient broth as antimicrobial agents and carriers for hydrophobic drugs. *Colloids Surf., B.*, 2015, **127**, 266–273. **DOI:** 10.1016/j.colsurfb.2015.01.044.
38. Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Pashirova T.N., Valeeva F.G., Zakharova L.Y. Self-assembling systems based on diquaternized derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *J. Mol. Liq.*, 2015, **210**, 136–142. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2015.01.018.
39. Жильцова Е. П., Гимранова Р. Ф., Лукашенко С. С., Паширова Т. Н., Харлампи迪 Х. Э., Захарова Л. Я. Супрамолекулярные каталитические системы на основе алкилированных дичетвертичных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54, № 5. С. 583. [Zhiltsova E.P., Gimranova R.F., Lukashenko S.S., Pashirova T.N., Kharlampidi K.E., Zakharova L.Y. Supramolecular catalytic systems based on alkylated diquaternary 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivatives. *Kinet. Catal.*, 2013, **54** (5), 552–558. **DOI:** 10.1134/S0023158413050200].
40. Kashapov R.R., Pashirova T.N., Kharlamov S.V., Ziganshina A.Y., Zhiltsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Y., Habicher W.D., Latypov S.K., Konovalov A.I. Novel self-assembling system based on resorcinarene and cationic surfactant. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 15891–15898. **DOI:** 10.1039/c1cp20906j.
41. Pashirova T.N., Ziganshina A.Y., Sultanova E.D., Lukashenko S.S., Kudryashova Y.R., Zhiltsova E.P., Zakharova L.Y., Konovalov A.I. Supramolecular systems based on calix[4]resorcin with mono-, di-, and tetracationic surfactants: Synergetic structural and solubilization behavior. *Colloids Surf., A.*, 2014, **448**, 67–72. **DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2014.02.012.
42. Pashirova T.N., Sapunova A.S., Lukashenko S.S., Burilova E.A., Lubina A.P., Shaihutdinova Z.M., Gerasimova T.P., Kovalenko V.I., Voloshina A.D., Souto E.B., Zakharova L.Y. Synthesis, structure-activity relationship and biological evaluation of tetracationic gemini Dabco-surfactants for transdermal liposomal formulations. *Int. J. Pharm.*, 2020, **575**, 118953. **DOI:** 10.1016/j.ijpharm.2019.118953.
43. Kuznetsova D., Gaynanova G., Vasileva L., Sibgatullina G., Samigullin D., Sapunova A., Voloshina A., Galkina I., Petrov K., Zakharova L. Mitochondria-targeted cationic liposomes modified with alkyltritylphenylphosphonium bromides loaded with hydrophilic drugs: preparation, cytotoxicity and colocalization assay. *J. Mater. Chem. B.*, 2019, **7**, 7351–7362. **DOI:** 10.1039/c9tb01853k.

44. D'Souza G.G.M., Wagle M.A., Saxena V., Shah A. Approaches for targeting mitochondria in cancer therapy. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, 2011, **1807**, 689–696. **DOI:** 10.1016/j.bbabi.2010.08.008.
45. Gainanova G.A., Vagapova G.I., Syakaev V.V., Ibragimova A.R., Valeeva F.G., Tudriy E.V., Galkina I.V., Kataeva O.N., Zakharova L.Y., Latypov S.K., Konovalov A.I. Self-assembling systems based on amphiphilic alkyltriphenylphosphonium bromides: Elucidation of the role of head group. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **367**, 327–336. **DOI:** 10.1016/j.jcis.2011.10.074.
46. Padasala S., Kanoje B., Kuperkar K., Bahadur P. Mixed micellization study of alkyltrimethylammonium and alkyltriphenylphosphonium bromides in aqueous solution. *J. Surfactants Deterg.*, 2016, **19**, 389–398. **DOI:** 10.1007/s11743-015-1780-9.
47. Gainanova G.A., Vagapova G.I., Valeeva F.G., Vasileeva E.A., Galkina I.V., Zakharova L.Y., Sinyashin O.G. A novel supramolecular catalytic system based on amphiphilic triphenylphosphonium bromide for the hydrolysis of phosphorus acid esters. *Colloids Surf., A.*, 2016, **489**, 95–102. **DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2015.10.032.
48. Movchan T. G., Rusanov A. I., Plotnikova E. B., Soboleva I. V. Диффузия бромидов алкилтрифенилфосфония в водных мицеллярных растворах // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80, № 3. С. 308–314. **DOI:** 10.7868/S0023291218030072. [Movchan T.G., Rusanov A.I., Plotnikova E.V., Soboleva I.V. Diffusion of alkyltriphenylphosphonium bromides in aqueous micellar solutions. *Colloid J.*, 2018, **80** (3), 290–297. **DOI:** 10.1134/S1061933X18030109].
49. Lianos P., Zana R. Fluorescence probe studies of the effect of concentration on the state of aggregation of surfactants in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **84**, 100–107. **DOI:** 10.1016/0021-9797(81)90263-0.
50. Bakshi M.S., Kaur G., Ahmad I. Synergistic interactions in mixed micelles of alkyltriphenylphosphonium bromides and triblock polymers. *Colloids Surf., A.*, 2005, **253**, 1–8. **DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2004.10.122.
51. Basu Ray G., Ghosh S., Moulik S.P. Ternary mixtures of alkyltriphenylphosphonium bromides (C12TPB, C14TPB and C16TPB) in aqueous medium: Their interfacial, bulk and fluorescence quenching behavior. *J. Chem. Sci.*, 2010, **122**, 109–117. **DOI:** 10.1007/s12039-010-0011-1.
52. Yadav T., Tikariha D., Lakra J., Satnami M.L., Tiwari A.K., Saha S.K., Ghosh K.K. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in structurally different gemini and monomeric surfactants: A comparative study. *J. Mol. Liq.*, 2015, **204**, 216–221. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2015.01.015.
53. Гайнанова Г. А., Валеева Ф. Г., Кушназарова Р. А., Бекмухаметова А. М., Захаров С. В., Миргородская А. Б., Захарова Л. Я. Влияние гидротропных соединений на самоорганизацию и солюбилизационные свойства катионных ПАВ // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92, № 7. С. 1158–1163. **DOI:** 10.7868/S0044453718070191. [Gainanova G.A., Valeeva F.G., Kushnazarova R.A., Bekmukhametova A.M., Zakharov S.V., Mirgorodskaya A.B., Zakharova L.Y. Effect of hydrotropic compounds on the self-organization and solubilization properties of cationic surfactants. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2018, **92** (7), 1400–1405. **DOI:** 10.1134/S0036024418070129].
54. Мовчан Т. Г., Чернядьев А. Ю., Плотникова Е. В., Аверин А. А., Цивадзе А. Ю., Баулин В. Е. Дезагрегация окта[(4'-бензо-15-краун-5)окси]фталоцианината магния в водных мицеллярных растворах бромидов алкилтрифенилфосфония // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80, № 6. С. 694–702. **DOI:** 10.1134/S0023291218060095. [Movchan T.G., Chernyad'ev A.Y., Plotnikova E.V., Averin A.A., Tsivadze A.Y., Baulin V.E. Disaggregation of magnesium octa[(4'-benzo-15-crown-5)oxy]phthalocyaninate in aqueous micellar solutions of alkyltriphenylphosphonium bromide. *Colloid J.*, 2018, **80** (6), 667–675. **DOI:** 10.1134/S1061933X18060091].
55. Owoyomi O., Ige J., Soriyan O. Mixed micelles of tetradecyltrimethylammonium and n-alkyltriphenylphosphonium bromides. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2014, **35**, 826–831. **DOI:** 10.1080/01932691.2013.817950.
56. Prasad M., Moulik S.P., Palepu R. Self-aggregation of binary mixtures of alkyltriphenylphosphonium bromides: A critical assessment in favor of more than one kind of micelle formation. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **284**, 658–666. **DOI:** 10.1016/j.jcis.2004.10.063.
57. Vagapova G., Ibragimova A., Zakharov A., Dobrynnin A., Galkina I., Zakharova L., Konovalov A. Novel biomimetic systems based on polyethylene glycols and amphiphilic phosphonium salt. Self-organization and solubilization of hydrophobic guest. *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**, 1031–1039. **DOI:** 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.024.
58. Vagapova G.I., Valeeva F.G., Gainanova G.A., Syakaev V.V., Galkina I.V., Zakharova L.Y., Latypov S.K., Konovalov A.I. Novel self-assembling systems based on amphiphilic phosphonium salt and polyethylene glycol. Kinetic arguments for synergistic aggregation behavior. *Colloids Surf., A.*, 2013, **419**, 186–193. **DOI:** 10.1016/j.colsurfa.2012.11.071.
59. Al-Wardian A.E., Palepu R.M. Investigations on mixed systems of alkyltriphenylphosphonium bromides (C10–C16) with Tween 20 in aqueous media. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2005, **26**, 155–162. **DOI:** 10.1081/DIS-200045565.

60. Mahajan R.K., Vohra K.K., Aswal V.K. Structural behavior of aggregate assemblies of cationic surfactants and their mixtures with triblock polymers. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2013, **34**, 244–251. **DOI:** 10.1080/01932691.2012.659107.
61. Zakharova L.Y., Kaupova G.I., Gabdrakhmanov D.R., Gaynanova G.A., Ermakova E.A., Mukhitov A.R., Galkina I.V., Cheresiz S.V., Pokrovsky A.G., Skvortsova P.V., Gogolev Y.V., Zuev Y.F. Alkyl triphenylphosphonium surfactants as nucleic acid carriers: complexation efficacy toward DNA decamers, interaction with lipid bilayers and cytotoxicity studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 16706–16717. **DOI:** 10.1039/C9CP02384D.
62. Zhiltsova E.P., Pashirova T.N., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Gubaidullin A.T., Islamov D.R., Kataeva O.N., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. New surfactant-copper(II) complex based on 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane amphiphile. Crystal structure determination, self-assembly and functional activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20** (18), 12688–12699. **DOI:** 10.1039/c8cp01954a.
63. Parera E., Marín-García M., Pons R., Comelles F., Suades J., Barnadas-Rodríguez R. Supramolecular arrangement of molybdenum carbonyl metallosurfactants with CO-releasing properties. *Organometallics*, 2016, **35**, 484–493. **DOI:** 10.1021/acs.organomet.5b00917.
64. Garg P., Kaur G., Chaudhary G.R., Kaur S., Gawali S.L., Hassan P.A. Investigating the structural integrity of Bovine serum albumin in presence of newly synthesized metallosurfactants. *Colloids Surf., B*, 2018, **164**, 116–124. **DOI:** 10.1016/j.colsurfb.2018.01.025.
65. Siewert B., Langerman M., Hontani Y., Kennis J.T.M., Van Rixel V.H.S., Limburg B., Siegler M.A., Talens Saez V., Kieltyka R.E., Bonnet S. Turning on the red phosphorescence of a [Ru(tpy)(bpy)(Cl)]Cl complex by amide substitution: Self-aggregation, toxicity, and cellular localization of an emissive ruthenium-based amphiphile. *Chem. Commun.*, 2017, **53** (81), 11126–11129. **DOI:** 10.1039/C7CC02989F.
66. Garg P., Kaur G., Chaudhary G.R. Chromium-based metallosurfactants: synthesis, physicochemical characterization and probing of their interactions with xanthene dyes. *New J. Chem.*, 2018, **42** (2), 1141–1150. **DOI:** 10.1039/C7NJ04226D.
67. Yang J., Lou L., Zhou W. Enhanced solubilization of pyrene by saponin, a plant-derived biosurfactant. *Acta Sci. Circumst.*, 2011, **31** (1), 172–176.
68. Zha Q., Xie Q., Hu Y., Han J., Ge L., Guo R. Metallosurfactants C<sub>n</sub>–Cu–C<sub>n</sub>: vesicle formation and its drug-controlled release properties. *Colloid Polym. Sci.*, 2016, **294** (5), 841–849. **DOI:** 10.1007/s00396-016-3841-7.
69. Kaur B., Chaudhary G.R., Kaur G. Cholesterol-induced physicochemical changes in dodecylamine-based metallosomes: Drug entrapping ability and interactions with biological molecules. *J. Mater. Chem. B*, 2019, **7** (23), 3679–3691. **DOI:** 10.1039/C9TB00607A.
70. Cao Z., Yue X., Li X., Dai Z. Stabilized magnetic cerasomes for drug delivery. *Langmuir*, 2013, **29** (48), 14976–14983. **DOI:** 10.1021/la401965a.
71. Wang J., Wang A.Z., Lv P., Tao W., Liu G. Advancing the pharmaceutical potential of bioinorganic hybrid lipid-based assemblies. *Adv. Sci.*, 2018, **5** (9), 1800564. **DOI:** 10.1002/advs.201800564.
72. Жильцова Е. П., Ибатуллина М. Р., Лукашенко С. С., Паширова Т. Н., Волошина А. Д., Зобов В. В., Зиганшина С. А., Кутырева М. П., Захарова Л. Я. Комплекс 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло-[2.2.2]октанбромида с дигидрофталоидом меди. Структура, агрегация и биологическая активность // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1365–1371. [Zhiltsova E.P., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Pashirova T.N., Voloshina A.D., Zobov V.V., Ziganshina S.A., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. Complex of 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo [2.2.2]octane bromide with copper dibromide: structure, aggregation, and biological activity. *Russ. Chem. Bull.*, 2016, **65** (5), 1365–1371. **DOI:** 10.1007/s11172-016-1463-3].
73. Жильцова Е. П., Ибатуллина М. Р., Лукашенко С. С., Валеева Ф. Г., Паширова Т. Н., Кутырева М. П., Захарова Л. Я. Комплексы 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромида с нитратами переходных металлов. Мицеллообразующие, со-любилизирующие и адсорбционные свойства // Коллоид. журн. 2017. Т. 79, № 5. С. 580–588. [Zhiltsova E.P., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Valeeva F.G., Pashirova T.N., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. Complexes of 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide with transition metal nitrates. Micelle-forming, solubilizing, and adsorption properties. *Colloid J.*, 2017, **79** (5), 621–629. **DOI:** 10.1134/S1061933X17050179].
74. Ибатуллина М. Р., Жильцова Е. П., Лукашенко С. С., Волошина А. Д., Сапунова А. С., Ленина О. А., Низамеев И. Р., Кутырева М. П., Захарова Л. Я. Металломицеллярные системы на основе комплексов 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]-октанбромида с нитратами переходных металлов // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 11. С. 1883–1892. [Ibatullina M.R., Zhil'tsova E.P., Lukashenko S.S., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Lenina O.A., Nizameev I.R., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. Metallo-micellar systems based on the complexes of 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide with transition metal nitrates. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2018, **88** (11), 2359–2367. **DOI:** 10.1134/S107036321811018X].

75. Жильцова Е. П., Ибатуллина М. Р., Лукашенко С. С., Низамеев И. Р., Кадиров М. К., Захарова Л. Я. Каталитические системы на основе металлокомплексов 1-алкил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромидов // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61, № 2. С. 247–253. **DOI:** 10.31857/S0453881120010165. [Zhil'tsova E.P., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Nizameev I.R., Kadirov M.K., Zakharova L.Ya. Catalytic systems based on the metal complexes of 1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromides. *Kinet. Catal.* 2020, **61** (2), 269–275. **DOI:** 10.1134/S0023158420010140].
76. Zhiltsova E.P., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. Spectrophotometric study of quercetin in metallomicellar solutions of 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide complex with copper dibromide. *J. Mol. Liq.*, 2018, **249**, 716–722. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2017.11.091.
77. Жильцова Е. П., Ибатуллина М. Р., Лукашенко С. С., Кутырева М. П., Захарова Л. Я. Металломицеллярная система комплекса 1-гексадецил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромида с дибромидом меди для увеличения растворимости фурадонина // *Журн. орган. химии.* 2018. Т. 54, № 3, С. 426–430. [Zhil'tsova E.P., Ibatullina M.R., Lukashenko S.S., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. Metallomicellar complex of 1-hexadecyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane bromide with copper dibromide for solubilization of nitrofurantoin. *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, **54** (3), 431–435. **DOI:** 10.1134/S1070428018030107].
78. Ибатуллина М. Р., Жильцова Е. П., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я. Супрамолекулярные системы металлокомплексов 1-цетил-4-аза-1-азониабицикло[2.2.2]октан бромида для увеличения растворимости гризеофульвина // *Колloid. журн.* 2020. Т. 82, № 1. С. 18–25. **DOI:** 10.1134/S002329122001006. [Ibatullina M.R., Zhil'tsova E.P., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. Supramolecular Systems of Metal Complexes of 1-Cetyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane Bromide for Increasing Griseofulvin Solubility. *Colloid J.*, 2020, **82** (1), 8–15. **DOI:** 10.1134/S1061933X20010068].
79. Ohtani R., Inukai M., Hijikata Y., Ogawa T., Takenaka M., Ohba M., Kitagawa S. Sequential synthesis of coordination polymersomes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54** (4), 1139–1143. **DOI:** 10.1002/anie.201408101.
80. Zhang W., Liu L., Chen H., Hu K., Delahunty I., Gao S., Xie J. Surface impact on nanoparticle-based magnetic resonance imaging contrast agents. *Theranostics*, 2018, **8** (9), 2521–2548. **DOI:** 10.7150/thno.23789.
81. Fernandes F.R., Ferreira W.A., Campos M.A., Ramos G.S., Kato K.C., Almeida G.G., Corrêa J.D., Melo M.N., Demicheli C., Frézard F. Amphiphilic Antimony(V) Complexes for Oral Treatment of Visceral Leishmaniasis, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2013, **57** (9), 4229–4236. **DOI:** 10.1128/AAC.00639-13.
82. Ибатуллина М. Р., Жильцова Е. П., Лукашенко С. С., Коваленко В. И., Вандюкова И. И., Кутырева М. П., Захарова Л. Я. Смешанные мицеллярные системы металлокомплексов алкилированных N-метил-D-глюкаминов с бромидом гексадецилтри-метиламмония // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 2. С. 424–430. [Ibatullina M.R., Zhil'tsova E.P., Lukashenko S.S., Kovalenko V.I., Vandyukova I.I., Kutyreva M.P., Zakharova L.Ya. Mixed micellar systems of metal complexes of alkylated N-methyl-D-glucamines with hexadecyltrimethylammonium bromide. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, **68** (2), 424–430. **DOI:** 10.1007/s11172-019-2403-9].
83. Metallomesogens: Synthesis, Properties, and Applications / Ed. J.L. Serrano. Wiley, 2008, 517 p.
84. Галяметдинов Ю. Г., Князев А. А., Селиванова Н. М. Металлодержащие жидкие кристаллы. Казань : КНИТУ, 2018. 268 с. [Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Selivanova N.M. Metal-containing liquid crystals. Kazan : Kazan Scientific Research Technological University, 2018, 268 p.].
85. Nealon G.L., Greget R., Dominguez C., Nagy Z.T., Guillou D., Gallani J.-L., Donnio B. Liquid-crystalline nanoparticles: Hybrid design and mesophase structures. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2012, **8**, 349–370. **DOI:** 10.3762/bjoc.8.39.
86. Stamatoiu O., Mirzaei J., Feng X., Hegmann T. Nanoparticles in liquid crystals and liquid crystalline. *Topics Curr. Chem.*, 2012, **318**, 331–393. **DOI:** 10.1007/128\_2011\_233.
87. Donnio B., Guillou D., Deschenaux R., Bruce D.W. Metallomesogens. Comprehensive coordination chemistry ii: from biology to nanotechnology / Ed. by J.A. McCleverty, T.J. Meyer. Amsterdam : Elsevier, 2003, 7, Ch. 9, 357–627. **DOI:** 10.1016/B0-08-043748-6/06150-8.
88. Bruce D.W., Deschenaux R., Donnio B., Guillou D. Metallomesogens. Comprehensive organometallic chemistry iii: from fundamentals to applications / Ed. by R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos. Amsterdam : Elsevier, 2007, **12**, Ch. 5, 195–293. **DOI:** 10.1016/B0-08-045047-4/00170-9.
89. Кадкин О. Н., Домрачев Н. Е., Овчинников И. В. Металломезогены: ретроспективный и перспективный взгляд // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 4, 21–39. [Kadkin O.N., Domracheva N.E., Ovchinnikov I.V. Metallo-mesogens: retrospectives and perspectives. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2015, **15** (4), 21–39. (in Russ.). **DOI:** 10.18083/LCAppl.2015.4.21].

90. Rajendiran K., Thananjeyan K., Yoganandham S.T. Study on synthesis and investigation of supramolecular cuperic (Cu(II)) metallomesogens with Smectic C phase. *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, **117**, Article 107954. **DOI:** 10.1016/j.inoche.2020.107954.
91. Iliş M., Micutz M., Cîrcu V. Luminescent palladium(II) metallomesogens based on cyclometalated Schiff bases and N-benzoyl thiourea derivatives as co-ligands. *J. Organomet. Chem.*, 2017, **836–837**, 81–89. **DOI:** 10.1016/j.jorgancem.2017.03.015.
92. Shi J., Wang Y., Xiao M., Zhong P. Luminescent metallomesogens based on platinum complex containing triphenylene unit. *Tetrahedron*, 2015, **71** (3), 463–469. **DOI:** 10.1016/j.tet.2014.11.070.
93. Yerrasani R., Karunakar M., Dubey R., Singh A.K., Rao T.R. Synthesis, characterization and photophysical studies of rare earth metal complexes with a mesogenic Schiff-base. *J. Mol. Liq.*, 2016, **216**, 510–515. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2016.01.052.
94. Chiriac L.F., Ganea P.C., Maximean D.M., Pasuk I., Cîrcu V. Synthesis and thermal, emission and dielectric properties of liquid crystalline Eu(III), Sm(III) and Tb(III) complexes based on mesogenic 4-pyridone ligands functionalized with cyanobiphenyl groups. *J. Mol. Liq.*, 2019, **290**, Article 111184. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2019.111184.
95. Chakraborty S., Purkayastha D.D., Das G., Bhattacharjee C.R., Shankar Rao D.S. Photo-luminescent tetrahedral d10-metal Schiff base complexes exhibiting highly ordered mesomorphism. *Polyhedron*, 2016, **105**, 150–158. **DOI:** 10.1016/j.poly.2015.11.053.
96. Al-Karawi A.J.M., Kased A.F.H., Awad A.A., Ali A.B.O., Al-Qaisi Z.H.J. Designing of some photoluminescent materials based on a new mesogenic asymmetrical azine series. *J. Mol. Struct.*, 2018, **1168**, 92–105. **DOI:** 10.1016/j.molstruc.2018.05.023.
97. Huang Z., Qi P., Liu Y., Chai Ch., Wang Y., Songand A., Hao J. Ionic-surfactants-based thermotropic liquid crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 15256–1528. **DOI:** 10.1039/C9CP02697E.
98. Wang Y., Fan J., Shi J., Qi H., Zhu W. Influence of integrated alkyl-chain length on the mesogenic and photophysical properties of platinum-based metallomesogens and their application for polarized white OLEDs. *Dyes Pigm.*, 2016, **133**, 238–247. **DOI:** 10.1016/j.dyepig.2016.05.024.
99. Pramanik H.A.R., Chanda C., Paul P.C., Bhattacharjee C.R., Rao D.S.S. Novel tris-buffer based Schiff base bearing long flexible alkoxy arm and its lanthanide complexes: Mesomorphism and photoluminescence. *J. Mol. Struct.*, 2019, **1180**, 472–479. **DOI:** 10.1016/j.molstruc.2018.12.014.
100. Pastor M.J., Cuerva C., Fernández-Lodeiro A., Lodeiro C., Campo J.A., Cano M. Designing Zn(II) complexes as a support of bifunctional liquid crystal and luminescent materials. *Dyes Pigm.*, 2018, **14**, 37–50. **DOI:** 10.1016/j.dyepig.2017.09.039.
101. Prakash J., Khan S., Chauhan Sh., Biradar A.M. Metal oxide-nanoparticles and liquid crystal composites: A review of recent progress. *J. Mol. Liq.*, 2020, **297**, Article 112052. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2019.112052.
102. Shabatina T.I. Self-assembled nanostructures formation in hybrid metal-mesogenic systems. *Nanostructures in energy Generation, transmission and storage*. IntechOpen, Great Britain, 2019, 135–156. **DOI:** 10.5772/intechopen.83003.
103. Громовая Я. А., Сарвин Б. А., Шабатина Т. И. Адсорбционные свойства гибридных металлизогенных наносистем серебро-холестерин и серебро-тиохолистерин // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93, № 3, 509–514. [Gromova Y.A., Sarvin B.A., Shabatina T.I. Adsorption properties of hybrid metal-mesogenic silver-cholesterol and silver-thiocholesterol nanosystems. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2019, **93** (3), 509–514. **DOI:** 10.1134/S0036024419020134].
104. Tezak D., Martinis M., Punce S., Fischer-Palkovic I., Strajnar F. Multifractality of lyotropic liquid crystal formation of aluminium dodecylbenzenesulphonate. *Liq. Cryst.*, 1995, **19**, 159–167. **DOI:** 10.1080/02678299508031965.
105. Taira T., Yanagimoto T., Sakai K., Sakai H., Endo A., Imura T. Self-assembling. Properties of an N-heterocyclic carbene-based metallosurfactant: Pd-coordination induced formation of reactive interfaces in water. *J. Oleo Science*, 2018, **67** (9), 1107–1115. **DOI:** 10.5650/jos.ess18052.
106. Dag O., Samarskaya O., Tura C., Gunay A., Celik O. Spectroscopic investigation of nitrate–metal and metal–surfactant interaction in the solid  $\text{AgNO}_3/\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  and liquid-crystalline  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n](\text{NO}_3)_2/\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  systems. *Langmuir*, 2003, **19** (9) 3671–3676. **DOI:** 10.1021/la020740g.
107. Dag O., Alayoglu S., Uysal I. Effects of ions on the liquid crystalline mesophase of transition–metal salt:surfactant  $(\text{C}_n\text{EO}_m)$ . *J. Phys. Chem. B.*, 2004, **108**, 8439–8446. **DOI:** 10.1021/jp049716x.
108. Mei P., Kaneti Y.V., Pramanik M., Takei T., Dag Ö., Sugahara Y., Yamauchi Y. Two-dimensional mesoporous vanadium phosphate nanosheets through liquid crystal templating method toward supercapacitor application. *Nano Energy*, 2018, **52**, 336–344. **DOI:** 10.1016/j.nanoen.2018.07.052.
109. Uzunok I., Kim J., Çolak T.O., Kim D.S., Kim H., Kim M., Yamauchi Y., Dag Ö. Lyotropic liquid crystalline mesophases made of salt-acid-surfactant systems for the synthesis of novel mesoporous lithium metal phosphates. *ChemPlusChem.*, 2019, **84** (10), 1544–1553. **DOI:** 10.1002/cplu.201900435.

110. Balci F.M., Balci S., Kocabas C., Dag Ö. Lyotropic liquid-crystalline mesophase of lithium triflate–nonionic surfactant as gel electrolyte for graphene optical modulator. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121** (21), 11194–11200. **DOI:** 10.1021/acs.jpcc.7b03622.
111. Martin J.D., Keary C.L., Thornton T.A., Novotnak M.P., Knutson J.W., Folmer J.C.W. Metallotropic liquid crystals formed by surfactant templating of molten metal halides. *Nature Materials*, 2006, **5**, 271–275. **DOI:** 10.1038/nmat1610.
112. Selivanova N.M., Konov A.B., Romanova K.A., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Yu.G. Lyotropic La-containing lamellar liquid crystals: phase behaviour, thermal and structural properties. *Soft Matter*, 2015, **11** (39), 7809–7816. **DOI:** 10.1039/c5sm01371b.
113. Галиметдинов Ю. Г., Князев А. А., Селиванова Н. М. Металломезогены – становление и развитие // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 4. С. 6–20. [Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Selivanova N.M. Metallomesogens – formation and development. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2015, **15** (4), 6–20. **DOI:** 10.18083/LCAppl.2015.4.6].
114. Полушкин С. Г., Лезова И. Е., Полушкина Г. Е., Рогожин В. Б., Рюмцев Е. И., Романова К. А., Галиметдинов Ю. Г. Критическое влияние длины противоионов в мезогенных комплексах лантаноидов на электрооптические свойства их расплавов // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. Т. 107, № 7. С. 455–458. [Polushin S.G., Lezova I.E., Polushina G.E., Rogozhin V.B., Ryumtsev E.I., Romanova K.A., Galyametdinov Yu.G. Critical effect of the length of counterions in mesogenic lanthanide complexes on the electro-optical properties of their melts. *JETP Lett.* 2018, **107** (7), 431–434. **DOI:** 10.1134/S0021364018070068].
115. Selivanova N.M., Gubaidullin A.T., Haase W., Galyametdinov Yu.G. Novel lanthanidomesogens based on poly(ethylene glycol) cholesterol ether: liquid crystal phase behavior and luminescence properties. *J. Mol. Liq.*, 2019, **275**, 402–408. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2018.11.091.
116. Goodby J.W., Mandle R.J., Davis E.J., Zhong T., Cowling S.J. What makes a liquid crystal? The effect of free volume on soft matter. *Liq. Cryst.*, 2015, **42**, 593–622. **DOI:** 10.1080/02678292.2015.1030348.
117. Lehmann M., Dechant M., Lambov M., Ghosh T. Free space in liquid crystals – molecular design, generation, and usage. *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 1653–1664. **DOI:** 10.1021/acs.accounts.9b00078.
118. Meier H., Karpouk E., Lehmann M., Schollmeyer D., Enkelmann V. Guest-host systems of 1,3,5-tristyrylbenzenes. *Naturforsch. B: J. Chem. Sci.*, 2003, **58b**, 775–781. **DOI:** 10.1515/znb-2003-0809.
119. Lehmann M., Jahr M., Rüffer T., Lang H. Synthesis and solid-state structure of a star-shaped oligobenzoate. *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.*, 2007, **62b**, 988–994. **DOI:** 10.1515/znb-2007-0802.
120. Pegenau A., Hegmann T., Tschiesske C., Diele S. The importance of micro segregation for mesophase formation: thermotropic columnar mesophases of tetrahedral and other low-aspect-ratio organic materials. *Chem. – Eur. J.*, 1999, **5**, 1643–1660. **DOI:** 10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5<1643::AID-CHEM1643>3.0.CO;2-T.
121. Hatano T., Kato T. Nanostructured columnar and cubic liquid-crystalline assemblies consisting of unconventional rigid mesogens based on triphenylmethanes. *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8368–8380. **DOI:** 10.1016/j.tet.2008.06.034.
122. Felder D., Heinrich B., Guillon D., Nicoud J.-F., Nierengarten J.-F. A liquid crystalline supramolecular complex of C60 with a cyclotrimeratrylene derivative. *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 3501–3507. **DOI:** 10.1002/1521-3765(20001002)6:19<3501::AID-CHEM3501>3.0.CO;2-0.
123. Abrahams B.F., FitzGerald N.J., Hudson T.A., Robson R., Waters T. Closed and open clamlike structures formed by hydrogen-bonded pairs of cyclotrimeratrylene anions that contain cationic “meat”. *Angew. Chem.*, 2009, **121**, 3175–3178. **DOI:** 10.1002/ange.200805789.
124. Hardie M.J. Self-assembled cages with cyclotrimeratrylene-type host molecules. *Isr. J. Chem.*, 2011, **51**, 807–816. **DOI:** 10.1002/ijch.201100060.
125. Chakrabarty R., Mukherjee P.S., Stang P.J. Supramolecular coordination: self-assembly of finite two- and three-dimensional ensembles. *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 6810–6918. **DOI:** 10.1021/cr200077m.
126. Yan X., Li S., Cook T.R., Ji X., Yao Y., Pollock J.B., Shi Y., Yu G., Li J., Huang F., Stang P.J. Hierarchical self-assembly: well-defined supramolecular nanostructures and metallohydrogels via amphiphilic discrete organoplatinum(II) metallacycles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14036–14039. **DOI:** 10.1021/ja406877b.
127. Wei P., Cook T.R., Yan X., Huang F., Stang P.J. A discrete amphiphilic organoplatinum(II) metallacycle with tunable lower critical solution temperature behavior. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15497–15500. **DOI:** 10.1021/ja5093503.
128. Yan X., Jiang B., Cook T.R., Zhang Y., Li J., Li Y., Huang F., Yang H.-B., Stang P.J. Dendronized organoplatinum(II) metallacyclic polymers constructed by hierarchical coordination-driven self-assembly and hydrogen-bonding interfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16813–16816. **DOI:** 10.1021/ja4092193.
129. Shi B., Liu Y., Zhu H., Vanderlinden R.T., Shangguan L., Ni R., Acharyya K., Tang J.-H., Zhou Z., Li X., Huang F., Stang P.J. Spontaneous formation of a cross-linked supramolecular polymer both in the solid state and in solution, driven by platinum(II) metallacycle-based host–guest interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 6494–6498. **DOI:** 10.1021/jacs.9b02281.

130. Jana A., Bhowmick S., Kumar S., Singh K., Garg P., Das N. Self-assembly of Pt(II) based nanoscalar ionic hexagons and their anticancer potencies. *Inorg. Chim. Acta*, 2019, **484**, 19–26.  
**DOI:** 10.1016/j.ica.2018.09.009.
131. Kawano S., Murai T., Harada T., Tanaka K. Columnar liquid-crystalline macrocycles synthesized via metal ion-assisted self-assembly. *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 3913–3919. **DOI:** 10.1021/acs.inorgchem.8b00046.
132. Kawano S., Kato M., Soumiya S., Nakaya M., Onoe J., Tanaka K. Columnar liquid crystals from a giant macrocycle mesogen. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 167–171. **DOI:** 10.1002/anie.201709542.
133. Kawano S., Ishida Y., Tanaka K. Columnar liquid-crystalline metallomacrocycles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2295–2302. **DOI:** 10.1021/ja510585u.
134. Kawano S., Hamazaki T., Suzuki A., Kurahashi K., Tanaka K. Metal-ion-induced switch of liquid-crystalline orientation of metallomacrocycles. *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 15674–15683.  
**DOI:** 10.1002/chem.201601941.
135. Kawano S., Inada H., Tanaka K. Self-assembled synthesis and liquid crystalline property of metallomacrocycles composed of naphthalenedihydro-xamate and Cu<sup>2+</sup> ions. *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 1105–1107.  
**DOI:** 10.1246/cl.160577.
136. Kawano S.I., Ideta K., Banno T., Tanaka K. Liquid-crystalline metallomacrocycles composed of bis(hydroxypyridono)toluene ligand and Cu<sup>2+</sup> ions. *Chem Asian J.*, 2019, **14**, 4415–4419.  
**DOI:** 10.1002/asia.201901323.
137. Moura N.M.M., Cuerva C., Cavaleiro J.A.S., Mendes R.F., Almeida Paz F.A., Cano M., Neves M.G.P.M.S., Lodeiro C. Metallomesogens with luminescent behaviour: palladium complexes derived from alkylamide tetraarylporphyrins. *ChemPlusChem*, 2016, **81**, 262–273. **DOI:** 10.1002/cplu.201500557.
138. Formirovsky K.A., Bragina N.A., Mironov A.F., Anan'eva G.A., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. Synthesis and liquid-crystal properties of new amphiphilic long-chain derivatives of meso-arylporphyrins with terminal polar groups. *Mendeleev Commun.*, 2012, **22**, 278–280. **DOI:** 10.1016/j.mencom.2012.09.018.
139. Formirovsky K.A., Bragina N.A., Mironov A.F., Anan'eva G.A., Bykova V.V., Usol'tseva N.V. Novel alkoxyaryl substituted porphyrins with terminal carboxymethyl and carboxy groups: Synthesis and mesomorphic properties. *Macroheterocycles*, 2011, **4**, 127–129. **DOI:** 10.6060/mhc2011.2.12.
140. Mihelj T., Tomašić V., Biliškov N., Liu F. Temperature-dependent IR spectroscopic and structural study of 18-crown-6 chelating ligand in the complexation with sodium surfactant salts and potassium picrate. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014, **124**, 12–20. **DOI:** 10.1016/j.saa.2013.12.092.
141. Conejo-Rodríguez V., Cuerva C., Schmidt R., Bardají M., Espinet P. Li<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ionic conductivity in ionic nematic liquid crystals based on 18-diaza-crown ether substituted with six decylalkoxy-p-cyanobiphenyl chains. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 663–672.  
**DOI:** 10.1039/c8tc04898c.
142. Staffeld P., Kaller M., Ehni P., Ebert M., Laschat S., Giesselmann F. Improved electronic transport in ion complexes of crown ether based columnar liquid crystals. *Crystals*, 2019, **9**, 74.  
**DOI:** 10.3390/cryst9020074.
143. 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-electron. Rev.*, 2017, **25**, 127–136.  
**DOI:** 10.1016/j.opelre.2017.03.003.
144. Znoyko S.A., Mikhailova A.I., Akopova O.B., Bumbina N.V., Usol'tseva N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. Synthesis of Cu(II) and Ni(II) phthalocyanines bearing nitro and 4-(1-methyl-1-phenylethyl)phenoxy groups. *Macroheterocycles*, 2018, **11**, 41–51. **DOI:** 10.6060/mhc180169z.
145. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Dyakova Y.A., Marchenkova M.A., Nabatov B.V., Terschenko E.Y., Kholodkov I.V. Optical properties and supramolecular organization of mix-substituted phthalocyanine holmium complex in langmuir-schaefer films. *Macroheterocycles*, 2015, **8**, 284–289.  
**DOI:** 10.6060/mhc150972k.
146. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I., Seregin A.Y., Rogachev A.V., Klechkovskaya V.V., Arkharova N.A., Warias J.E., Murphy B.M., Terschenko E.Y., 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.
147. 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 Transit.*, 2014, **87**, 801–813.  
**DOI:** 10.1080/01411594.2014.893343.

*Поступила 2.08.2020 г.**Received 2.08.2020**Принята 31.08.2020 г.**Accepted 31.08.2020*