

УДК 539.23

А. В. Казак^{1,2}, Т. В. Дубинина^{3,4}, И. В. Холодков^{5,6}

**САМООРГАНИЗАЦИЯ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННОГО
ПРОИЗВОДНОГО ФТАЛОЦИАНИНА А₃В-ТИПА В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ
И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА – ШЕФФЕРА**

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

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

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

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

⁵Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., д. 7, 153000 Иваново, Россия

⁶Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия

Получены плавающие слои и пленки Ленгмюра – Шеффера 2(3), 9(10), 16(17)-три-трет-бутил-25,26-дициано-фталоцианина магния. Построены face-on и edge-on модели монослоевых упаковок исследуемого соединения на поверхности раздела фаз вода/воздух и рассчитаны геометрические характеристики данных упаковок. Установлено, что площадь, приходящаяся на одну молекулу в плотнейшем face-on монослое, равна 2,51 нм² ($A_{\text{мол}} = 2,51 \text{ нм}^2$), edge-on монослое – 1,03 нм² ($A_{\text{мол}} = 1,03 \text{ нм}^2$). Изучены спектральные характеристики перенесенных пленок. Пленки Ленгмюра – Шеффера характеризуются одной широкой полосой поглощения в длинноволновой области спектра поглощения, в то время как в растворе данного соединения наблюдаются три полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}} = 683 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max}} = 709 \text{ нм}$), что мы объясняем агрегированием молекул в данных пленках и хаотическим расположением агрегатов в них. Методом атомно-силовой микроскопии установлена толщина перенесенных слоев ($d = 4,16 \text{ нм}$).

Ключевые слова: фталоцианин несимметричного строения, модель надмолекулярной упаковки, плавающие слои, пленки Ленгмюра – Шеффера, атомно-силовая микроскопия, оптические свойства.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.88

A. V. Kazak^{1,2}, T. V. Dubinina^{3,4}, I. V. Kholodkov^{5,6}

SELF-ORGANIZATION OF ASYMMETRICAL PHTHALOCYANINE DERIVATIVE OF A₃B-TYPE IN FLOATING LAYERS AND LANGMUIR – SCHAEFER FILMS

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,

39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: alexkazak86@gmail.com

²Moscow Region State University,

24 Very Voloshinoy St., Mytishi, 141014, Russia.

³Lomonosov Moscow State University,

1 Lenin's mountains, Moscow, 119991, Russia.

⁴Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences,

1 Severny Proezd, Chernogolovka, 142432, Russia.

⁵Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

7 Sheremetievsky Ave, Ivanovo, 153000, Russia.

⁶G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, 1 Academiceskaya St., Ivanovo, 153045, Russia

Floating layers and Langmuir – Schaefer films of the 2(3),9(10),16(17)-tri-tert-butyl-25,26-dicyano-phthalocyanine magnesium complex were obtained. The face-on and edge-on models of monolayer packaging of the investigated compound at the water/air interface were constructed. The geometric characteristics of these packages were calculated. It was established that the area per one molecule in the densest face-on monolayer is 2,51 nm² ($A_{mol} = 2,51 \text{ nm}^2$) and in the edge-on monolayer is 1,03 nm² ($A_{mol} = 1,03 \text{ nm}^2$). The spectral characteristics of the Langmuir – Schaefer films were studied. In contrast to the spectrum in chloroform solution, where three absorption bands are observed ($\lambda_{max} = 643 \text{ nm}$, $\lambda_{max} = 683 \text{ nm}$ and $\lambda_{max} = 709 \text{ nm}$), the absorption spectra of the films have only one wide absorption band in the long wavelength region. This fact can be explained by the aggregation of molecules and the random arrangement of aggregates in the films. Using atomic force microscopy, the thickness of the transferred layers was established ($d = 4,16 \text{ nm}$).

Key words: asymmetrical phthalocyanine derivative, model of supramolecular packaging, floating layers, Langmuir – Schaefer films, atomic force microscopy, optical properties.

Введение

Ключевой материаловедческой задачей современной наноиндустрии является создание материалов с новыми свойствами и улучшенными эксплуатационными характеристиками [1]. В настоящее время эта актуальная с научной и практической точки зрения задача решается с использованием как неорганических [2–4], так и органических [4–7] и гибридных материалов [8–13]. Новые материалы для применения в эффективных приборах должны иметь не только хорошие физико-химические характеристики, но и стабильность в течение множества рабочих циклов. Среди таких органических наноматериалов перспективными являются производные порфина [14–19] и фталоцианина [20–25]. Наиболее многообещающими в настоящее время считаются подходы получения наноматериалов «снизу-вверх», т. е. сборкаnanoструктур из отдельных атомов и молекул. В частности, для получения

пленок и покрытий, широко применяемых в электронике [26, 27], оптике [28], сенсорике [29], биотехнологиях [30, 31] существует ряд методов, одним из которых является метод Ленгмюра – Шеффера (ЛШ). Метод ЛШ не требует создания специальных условий (повышенной температуры, вакуума) в процессе формирования тонких пленок, который происходит благодаря их самоорганизации на границе раздела газовой и жидкой фаз в ленгмюровской ванне [32–35]. После формирования полученные монослои можно легко перенести на твердую подложку, выдержав необходимую толщину результирующей пленки количеством циклов переноса [36, 37]. Актуальность изучения плавающих слоев и пленок Ленгмюра – Шеффера производных фталоцианина обусловлена тем, что свойства получаемых устройств в значительной мере зависят от надмолекулярной организации получаемых пленок, которая в свою очередь связана со структурой плавающих слоев образующих их соединений [38–40]. Применяя ленгмюровские методы,

регулируя легко изменяемые факторы во время образования монослоя (например, начальную степень покрытия поверхности или скорость сжатия), можно добиться существенного различия в его конечных параметрах [41–44]. Поэтому целью настоящей работы был выбор условий получения упорядоченных пленок Ленгмюра – Шеффера (ЛШ) 2(3),9(10),16(17)-три-*трет*-бутил-25,26-дициано-фталоцианина магния (рис. 1), а также определение их надмолекулярной организации и оптических свойств.

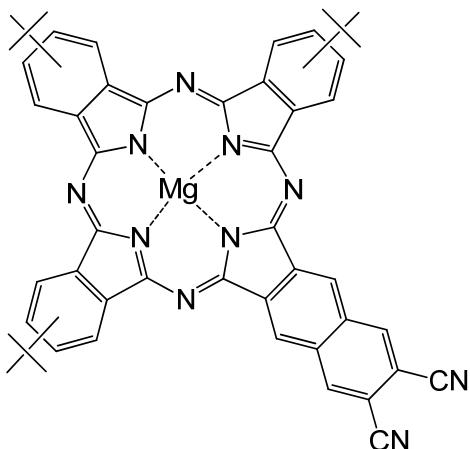


Рис. 1. Структурная формула исследуемого производного фталоцианина

Fig. 1. Structural formula of the studied phthalocyanine derivative

Эксперимент

Синтез исследуемого 2(3),9(10),16(17)-три-*трет*-бутил-25,26-дициано-фталоцианина магния был выполнен по методике, описанной ранее [45].

Построение модели молекулы исследуемого производного фталоцианина, мономолекулярного слоя и расчет их геометрических характеристик выполнены в программе *HyperChem 8.0* (MM+ method) по методу, указанному ранее [46, 47]. Эти данные были использованы для определения типа упаковки молекул в плавающих слоях.

Ленгмировские слои формировали из раствора исследуемого соединения в хлороформе ($C = 0,0093$ мас. %, где C – массовая доля растворенного вещества), на установке фирмы *NT-MDT* (Россия) при исходной степени покрытия поверхности $c = 48\%$. Начальную степень покрытия поверхности воды молекулами производного фталоци-

нина рассчитывали по методике, опубликованной в [48]. Скорость сжатия слоя составляла $55\text{ см}^2/\text{мин}$.

Тонкие пленки получали последовательным переносом слоев исследуемого соединения с поверхности воды на стеклянные и кремниевые подложки при комнатной температуре (293–295 К) и поверхностном давлении $\pi = 1\text{ мН/м}$. Перенос слоев с поверхности воды на кремниевые и стеклянные подложки осуществлялся методом Ленгмюра – Шеффера (горизонтальный лифт), $n = 1$ –25 слоев. Однородность поверхности и толщину однослойных пленок, нанесенных на твердые подложки, оценивали с помощью АСМ. Для АСМ-измерений тонкие пленки наносились на кремниевые подложки ($n = 1$). Топология поверхности образцов тонких пленок исследовалась методом АСМ в полуконтактном режиме с помощью микроскопа *Solver 47 Pro* (НТ-МДТ, Россия). Был использован полуконтактный режим, так как он обладает более высокой разрешающей способностью при исследовании органических материалов и не повреждает исследуемую поверхность во время сканирования. Для оптических измерений тонкие пленки наносили на стеклянные подложки ($n = 25$). Электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора в хлороформе и тонких пленок исследуемого соединения регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 300–1100 нм на спектрофотометре *UV-1800 Shimadzu* (Германия).

Результаты и их обсуждение

При моделировании плавающих слоев молекулы исследуемого производного фталоцианина располагали в одной плоскости в двух вариациях: *face-on* и *edge-on* расположение молекул, что соответствует монослоевым упаковкам. Сформированные монослои помещались на поверхность смоделированного ранее объема воды. После оптимизации методом молекулярной механики получались модели мономолекулярных слоев на поверхности воды (рис. 2). По полученным данным рассчитывали модельную площадь элементарной повторяющейся ячейки. Площадь, приходящаяся на одну молекулу исследуемого соединения в плотнейшей *face-on* мономолекулярной упаковке, равна $2,51\text{ nm}^2$, в *edge-on* мономолекулярной упаковке – $1,03\text{ nm}^2$. Рассчитанный размер площади затем сравнивали с площадями, полученными в эксперименте, и на основании этих результатов делали вывод о структуре слоя.

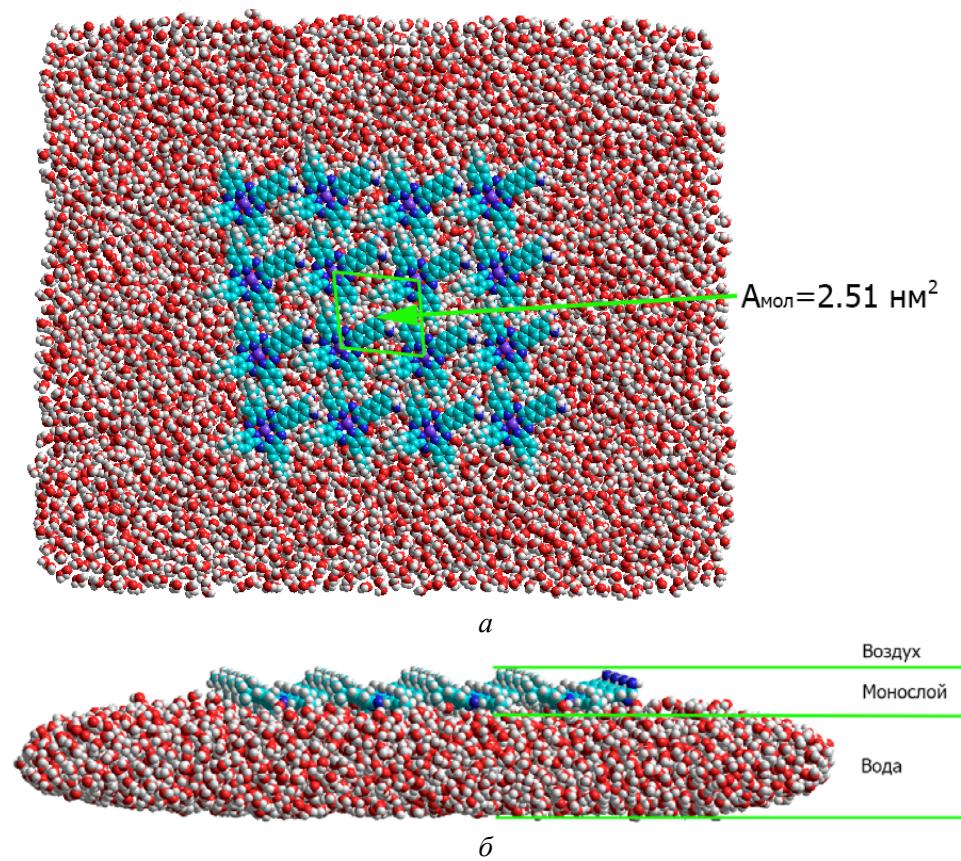


Рис. 2. Модель монослоевой *face-on* упаковки 2(3),9(10),16(17)-три-*терт*-бутил-25,26-дициано-фталоцианина магния на поверхности воды: *а* – вид сверху, *б* – вид сбоку

Fig. 2. Face-on monomolecular layer packing model of the 2(3),9(10),16(17)-tri-*tert*-butyl-25,26-dicyano-phthalocyanine magnesium complex on the water surface: *a* – top view, *b* – side view

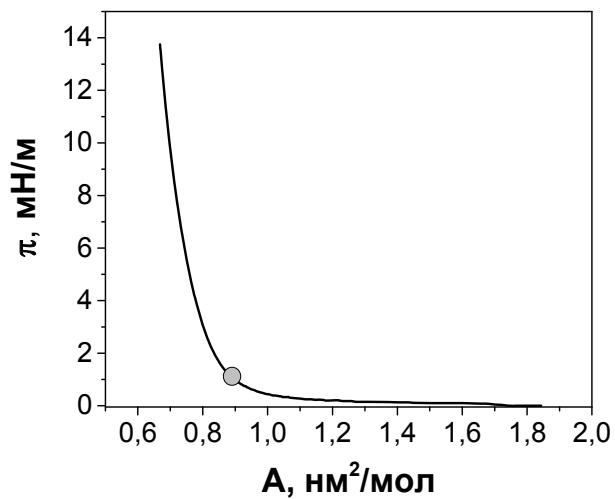


Рис. 3. Изотерма сжатия исследуемого производного фталоцианина (*c* = 48 %)

Fig. 3. π - A isotherm of the studied phthalocyanine derivative (*c* = 48 %)

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

($n = 1$) и стеклянную ($n = 25$) подложки осуществлялся из бислоя $A_{\text{мол}} = 0,84 \text{ нм}^2$, $\pi = 1 \text{ мН/м}$ (на рис. 3 условия переноса обозначены точкой).

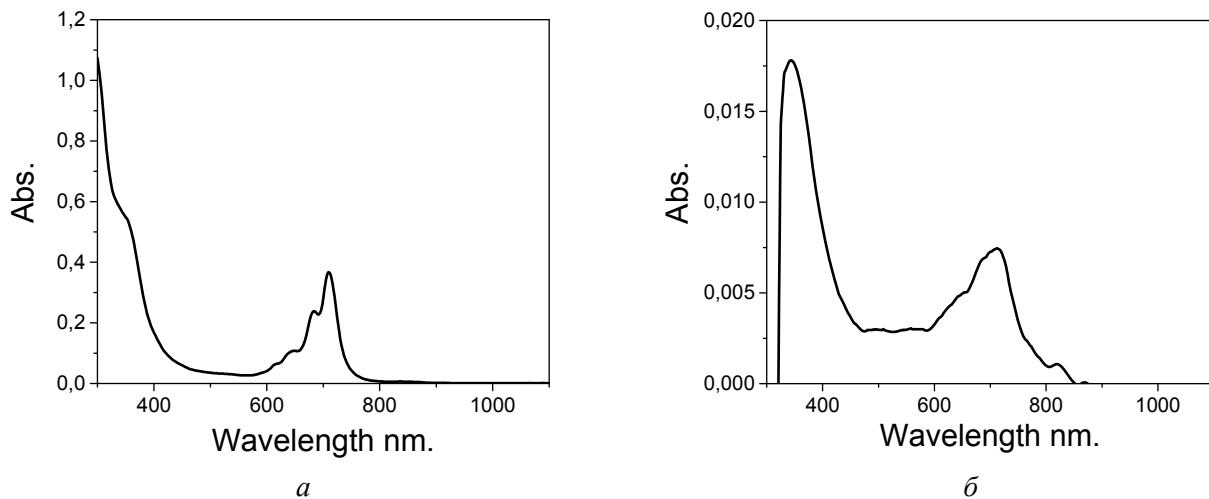


Рис. 4. Электронные спектры поглощения исследуемого производного фталоцианина:
а – в растворе хлороформа, б – в пленке Ленгмюра – Шеффера ($n = 25$)

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

Анализ спектров поглощения раствора в хлороформе и пленки 2(3),9(10),16(17)-три-*трем*-бутил-25,26-дициано-фталоцианина магния показал, что ЛШ-пленках по сравнению с раствором проявляется батохромное смещение полос поглощения и объединение полос поглощения, характерных для раствора ($\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}} = 683 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{max}} = 709 \text{ нм}$), в одну широкую полосу поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 713 \text{ нм}$, рис. 4). В [49] авторы объясняют батохромное смещение полос изменением структуры, связанной с формированием агрегатов. Объединение полос поглощения свидетельствует о хаотическом расположении агрегатов в пленке. Появляющаяся в спектре пленки полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 822 \text{ нм}$ указывает на формирование *J*-агрегатов. Все эти данные свидетельствуют о достаточно сильной агрегации

молекул исследуемого производного фталоцианина в ЛШ-пленках по сравнению с раствором.

Анализ рельефа поверхности пленки Ленгмюра – Шеффера исследуемого производного фталоцианина подтвердил образование 3D-агрегатов и их хаотичное расположение в сплошной пленке (рис. 5, a). Размеры формируемых 3D-агрегатов доходят до 200 нм при высоте до 9 нм (рис. 5, b). Для анализа толщины сформированной на подложке пленки было произведено локальное повреждение пленки (проведение царапины, рис. 5, c). Как показали измерения (рис. 5, d), на подложке образуется сплошная пленка толщиной около 4 нм, что в совокупности с данными моделирования и изотермы сжатия (рис. 3) может свидетельствовать о бислоевой упаковке образца.

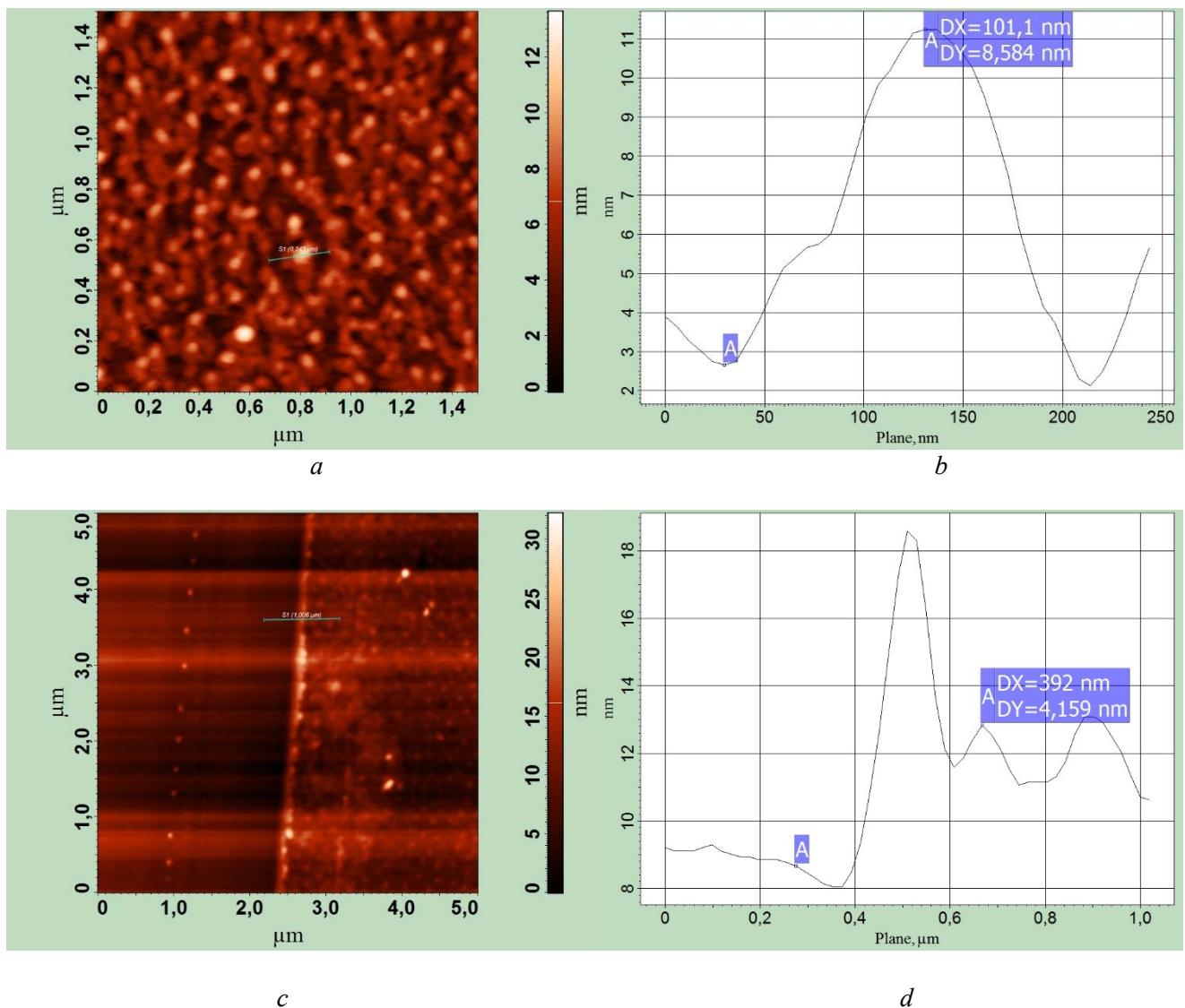


Рис. 5. Данные атомно-силовой микроскопии: *a* – АСМ изображение пленки исследуемого соединения на кремниевой подложке; *b* – линейные размеры 3D-агрегата, отмеченного отрезком на рис. 5, *a*; *c* – АСМ изображение пленки исследуемого соединения после процарапывания; *d* – линейные измерения толщины пленки исследуемого соединения (на участке, отмеченном отрезком на рис. 5, *c*)

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

Заключение

В рамках работы были построены модели *face-on* и *edge-on* мономолекулярных слоев 2(3),9(10),16(17)-три-*трет*-бутил-25,26-дицианофталоцианина магния и рассчитаны их геометрические характеристики. Площадь, приходящаяся на

одну молекулу в плотнейшем *face-on* монослое, составляет $2,51 \text{ нм}^2$, *edge-on* монослое – $1,03 \text{ нм}^2$. Получены стабильные плавающие слои и пленки Ленгмюра – Шеффера данного соединения. Спектральные характеристики исследуемого производного фталоцианина в пленках Ленгмюра – Шеффера отличаются от таковых в растворе.

В пленках Ленгмюра – Шеффера происходит смещение полос поглощения в длинноволновую область и объединение длинноволновых полос поглощения, характерных для раствора ($\lambda_{\max} = 643$ нм, $\lambda_{\max} = 683$ нм и $\lambda_{\max} = 709$ нм), в одну широкую полосу поглощения, что свидетельствует о протекании агрегационных процессов в пленках и о хаотическом расположении агрегатов в пленке. Хаотическое расположение 3D-агрегатов подтверждается результатами атомно-силовой микроскопии. Появление в спектре пленки дополнительной полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 822$ нм указывает на формирование *J*-агрегатов. Данные атомно-силовой микроскопии в совокупности с данными моделирования и изотермы сжатия свидетельствуют о формирование стабильной бислоевой пленки толщиной порядка 4 нм.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ, № 16.1037.2017/4.6 и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 19-03-00763а, 19-57-04002, 18-07-00727) и гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых № МК-3767.2019.9.

Список литературы/References

1. Ковалчук М. В., Новикова Н. Н., Якунин С. Н. Рентгеновские методы – нанотехнология // *Природа*. 2013. №. 11. С. 45–52. [Kovalchuk M.V., Novikova N.N., Yakunin S.N. X-ray methods – to nanotechnology. *Nature*, 2013, **11**, 45–52. (in Russ.)].
2. Ba L., Wang T., Wang J., Shen W. Perovskite/c-Si monolithic tandem solar cells under real solar spectra: improving energy yield by oblique incident optimization. *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 28659–28667. **DOI:** 10.1021/acs.jpcc.9b10186.
3. Dadivanyan A.K., Belyaev V.V., Chausov D.N., Stepanov A.A., Smirnov A.G., Tsybin A.G., Osipov M.A. Nanomesh aluminum films for LC alignment. theoretical and experimental modeling. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **611**, 117–122. **DOI:** 10.1080/15421406.2015.1030196.
4. Al-Alwani A.J., Kosolapova K.I., Chumakov A.S., Lukyanova V.O., Gorbachev I.A., Kazak A.V., Smirnova A.I., Shtykov S.N., Usol'tseva N.V., Glukhovskoy E.G. Studying of surfactant excess separation from non-aqueous quantum dots solution on its monolayer formation process. *BioNanoSci.*, 2018, **8** (4), 1081–1086. **DOI:** 10.1007/s12668-018-0537-0.
5. Doria S., Lapini A., Donato M. D., Righini R., Azzaroli N., Iagatti A., Caram J. R., Sinclair T. S., Cupellini L., Jurinovich S., Mennucci B., Zanotti G., Paoletti A. M., Pennesi G., Foggi P. Understanding the influence of disorder on the exciton dynamics and energy transfer in Zn-phthalocyanine H-aggregates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 22331–22341. **DOI:** 10.1039/C8CP02172D.
6. Чausov D. N. Диэлектрическая релаксация в жидкокристаллической смеси на основе цианофенилпирдинов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2018. Т. 18, №. 3. С. 45–52. [Chausov D.N. Dielectric relaxation in liquid crystalline mixture based on cyano-phenylpyridines. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (3), 45–52. (in Russ.)]. **DOI:** 10.18083/LCAppl.2018.3.45].
7. Chausov D.N., Kurilov A.D., Belyaev V.V., Kumar S. Parameters of LC molecules' movement measured by dielectric spectroscopy in wide temperature range. *Opto-Electronics Review*, 2018, **26** (1), 44–49. **DOI:** 10.1016/j.opelre.2017.12.001.
8. Pellegrino G., Condorelli G.G., Privitera V., Cafra B., Marco S.D., Alberti A. Dye-sensitizing of self-nanostructured Ti:(Zn)O₂/AZO transparent electrodes by self-assembly of 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 7760–7767. **DOI:** 10.1021/jp110819n.
9. Chausov D.N., Kurilov A.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Velichko V.K., Gevorkyan E.V., Rozhkova N.N., Usol'tseva N.V. Dielectric properties of liquid crystalline composites doped with nano-dimensional fragments of shungite carbon. *Liq. Cryst.*, 2019, **46**, 1345–1352. **DOI:** 10.1080/02678292.2019.1566503.
10. Mattioli G., Melis C., Mallochi G., Filippone F., Alippi P., Giannozzi P., Mattoni A., Bonapasta A.A. Zinc oxide–zinc phthalocyanine interface for hybrid solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 15439–15448. **DOI:** 10.1021/jp303781v.
11. Chausov D.N., Kurilov A.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Belyaev V.V., Gevorkyan E.V., Usol'tseva N.V. Conductivity and dielectric properties of cholesteryl tridecylate with nanosized fragments of fluorinated graphene. *J. Mol. Liq.*, 2019, **291**, 111259–7. **DOI:** 10.1016/j.molliq.2019.111259.
12. Mikhailov A.I., Kabanova V.F., Gorbachev I.A., Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Glukhovskoy E.G. Electronic properties of A₂B₆ quantum dots incorporated into Langmuir – Blodgett films. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 2017, **81** (12), 1472–1475. **DOI:** 10.3103/S1062873817120231.
13. Chumakov A.S., Al-Alwani A.J., Gorbachev I.A., Ermakov A.V., Kletsov A.A., Glukhovskoy E.G., Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Shtykov S.N. Temperature and mixing ratio effects in the formation of CdSe/CdS/ZnS quantum dots with 4'-*n*-octyl-4-p-cyanobiphenyl thin films. *BioNanoSci.*, 2017, **7** (4), 666–671. **DOI:** 10.1007/s12668-017-0449-4.

14. Fuhrhop J.-H. Porphyrin assemblies and their scaffolds. *Langmuir*, 2014, **30** (1), 1–12.
DOI: 10.1021/la402228g.
15. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Sotsky V.V., Yudin S.G., Semeikin A.S. Influence of meso-substituted tetraphenyl porphyrin derivatives structure on their supramolecular organization in floating layers and Langmuir – Blodgett films. *Langmuir*, 2012, **28** (49), 16951–16957. **DOI:** 10.1021/la303958q.
16. Bhattacharjee J., Banik S., Hussain S.A., Bhattacharjee D. A study on the interactions of cationic porphyrin with nano clay platelets in Layer-by-Layer (LbL) self-assembled films. *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **633**, 82–88. **DOI:** 10.1016/j.cplett.2015.05.021.
17. Usol'tseva N., Bykova V., Zharnikova N., Alexandrov A., Semeikin A., Kazak A. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their mesogenicity. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2010, **525** (1), 184–193. **DOI:** 10.1080/15421401003799557.
18. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Semeikin A.S., Yudin S.G. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their self-organization in floating layers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011, **541** (1), 28–34. **DOI:** 10.1080/15421406.2011.569529.
19. Dyakova Yu.A., Suvorova E.I., Orekhov A.S., Orekhov A.S., Alekseev A.S., Gainutdinov R.V., Klechkovskaya V.V., Tereschenko E.Yu., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H., Feigin L.A., Kovalchuk M.V. Study of structural order in porphyrin-fullerene dyad ZnDHD6ee monolayers by electron diffraction and atomic force microscopy. *Crystallography Reports*, 2013, **58** (6), 927–933. **DOI:** 10.1134/S1063774513060096.
20. Pellegrino G., Alberti A., Condorelli G.G., Giannazzo F., Magna A.L., Paoletti A.M., Pennesi G., Rossi G., Zanotti G. Study of the anchoring process of tethered unsymmetrical Zn-phthalocyanines on TiO₂ nanostructured thin films. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 11176–11185. **DOI:** 10.1021/jp4018458.
21. Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Giricheva N.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarukhuk V.V., Yablonskii S.V. Mix-substituted phthalocyanines of a “push–pull”-type and their metal complexes as prospective nanostructured materials for optoelectronics. *Opto-Electronics Review*, 2017, **25** (2), 127–136. **DOI:** 10.1016/j.opelre.2017.03.003.
22. Mack J., Kobayashi N. Low symmetry phthalocyanines and their analogues. *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 281–321. **DOI:** 10.1021/cr9003049.
23. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Dyakova Yu.A., Marchenkova M.A., Nabatov B.V., Tereshchenko E.Yu., Kholodkov I.V. Optical properties and supramolecular organization of mix-substituted phthalocyanine holmium complex in Langmuir – Schaefer films. *Macroheterocycles*, 2015, **8** (3), 284–289. **DOI:** 10.6060/mhc150972k.
24. Dubinina T.V., Kosov A.D., Petrusevich E.F., Maklakov S.S., Borisova N.E., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Heteroleptic naphtho-phthalocyaninates of lutetium: synthesis and spectral and conductivity properties. *Dalton Trans.*, 2015, **44** (17), 7973–7981. **DOI:** 10.1039/C5DT00635J.
25. Smirnova A., Kazak A., Kovaleva M., Marchenkova M., Rogachev A., Chausov D.N., Glukhovskoy E., Usol'tseva N. BAM and GID structural investigation of 1,4,8,11,15,18-hexahexyloxy-22,23,24,25-tetrachlorophthalocyanine floating layers. *J. of Phys. Conf. Series*, 2019, **1309** (1), 012023–7. **DOI:** 10.1088/1742-6596/1309/1/012023.
26. Pan H., Chen C., Wang K., Li W., Jiang J. Unsymmetrical pyrene-fused phthalocyanine derivatives: synthesis, structure, properties. *Chem. A Eur. J.*, 2015, **21** (8), 3168–3173. **DOI:** 10.1002/chem.201405917.
27. De la Torre G., Bottary G., Hahn U., Torres T. Functional phthalocyanines: synthesis, nanostructuration and electro-optical applications. *Struct. Bond.*, 2010, **135**, 1–44. **DOI:** 10.1007/978-3-642-04752-71.
28. De la Torre G., Vázquez P., López F.A., Torres T. Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chem. Rev.*, 2004, **104** (9), 3723–3750. **DOI:** 10.1021/cr030206t.
29. Krichevsky D.M., Zasedatelev A.V., Tolbin A.Yu., Luchkin S.Yu., Karpo A.B., Krasovskii V.I., Tomilova L.G. Highly transparent low-symmetry zinc phthalocyanine-based monolayers for NO₂ gas detection. *Thin Solid Films*, 2017, **642**, 295–302. **DOI:** 10.1016/j.tsf.2017.10.001.
30. Sankaranarayanan K., Nair B.U., Dhathathreyan A. Anomalous conformational transitions in cytochrome C adsorbing to Langmuir – Blodgett films. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **273**, 75–81. **DOI:** 10.1016/j.apsusc.2013.01.183.
31. Marchenkova M.A., Dyakova Y.A., Tereshchenko E.Yu., Kovalchuk M.V., Vladimirov Y.A. Cytochrome c complexes with cardiolipin monolayer formed under different surface pressure. *Langmuir*, 2015, **31**, 12426–12436. **DOI:** 10.1021/acs.langmuir.5b03155.
32. Langmuir I., Schaefer V.J. Composition of fatty acid films on water containing calcium or barium salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 284–287. **DOI:** 10.1021/ja01293a028.
33. Marfin Y.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Smirnova A.I., Rumyantsev E.V., Molchanov E.E., Kuznetsov V.V., Chumakov A.S., Glukhovskoy E. G. Synthesis and spectral properties of preorganized BODIPYs in solutions and Langmuir – Schaefer films. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **424**, 228–238. **DOI:** 10.1016/j.apsusc.2017.04.014.
34. Ariga K., Yamauchi Y., Mori T., Hill J.P. 25th Anniversary Article: What can be done with the Langmuir–Blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science. *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 6477–6512. **DOI:** 10.1002/adma.201302283.

35. Marfin Y.S., Vodyanova O.S., Usoltsev S.D., Kazak A.V., Rumyantsev E.V. Oxophosphoryl complexes of dipyrin: spectral and aggregation characteristics of solutions and thin films. *Crystallography Reports*, 2019, **64** (4), 644–648. DOI: 10.1134/S1063774519040138.
36. Li T., Shang W., Zhang F., Mao L., Tang C., Song M., Du C., Wu Y. Luminescent properties of europium complexes with different long chains in Langmuir-Blodgett (LB) films. *Engineering*, 2011, **3** (4), 301–311. DOI: 10.4236/eng.2011.34035.
37. Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Bodnar-chuk V.V., Sul'yanov S.N., Yablonskii S.V. Structure and physicochemical properties of thin film photosemiconductor cells based on porphine derivatives. *Crystallography Reports*, 2016, **61** (3), 493–498. DOI: 10.1134/S1063774516030159.
38. Sinha S., Wang C.H., Mukherjee M., Yang Y.W. The effect of gate dielectric modification and film deposition temperature on the field effect mobility of copper (II) phthalocyanine thin-film transistors. *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, **47**, 245103. DOI: 10.1088/0022-3727/47/24/245103.
39. Usol'tseva N.V., Kazak A.V., Luk'yanov I.Yu., Sotsky V.V., Smirnova A.I., Yudin S.G., Shaposhnikov G.P., Galanin N. E. Influence of molecular structure peculiarities of phthalocyanine derivatives on their supramolecular organization and properties in the bulk and thin films. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 2014, **87** (8), 801–813. DOI: 10.1080/01411594.2014.893343.
40. Dhrubojoyti R., Mani D.N., Gupta M., Ganesan V., Gupta P.S. Optical and surface morphology study of zinc phthalocyanine Langmuir-Blodgett thin film. *AIP Conf. Proc.*, 2014, **1591**, 968–969. DOI: 10.1063/1.4872820.
41. Hoffmann F., Hühnerfuss H., Keith J. Stine temperature dependence of chiral discrimination in Langmuir monolayers of *n*-acyl amino acids as inferred from π/A measurements and infrared reflection-absorption spectroscopy. *Langmuir*, 1998, **14** (16), 4525–4534. DOI: 10.1021/la9802670.
42. Усольцева Н. В., Быкова В. В., Ананьева Г. А., Александров А. И., Пашкова Т. В., Казак А. В., Семейкин А. С., Глазунов А. В., Любимова Т. В., Юдин С. Г., Палто С. П. Мезоморфизм мезо-тетразамещенных тетрафенилпорфиринов и их металло-комплексов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2009. №. 4. С. 37–46. [Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Anan'eva G.A., Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Kazak A.V., Semeikin A.S., Glazunov A.V., Lyubimova T.V., Yudin S.G., Palto S.P. Mesomorphism of meso-tetrasubstituted tetraphenyl-porphyrins and their metal complexes. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2009, 4, 37–46. (in Russ.)].
43. Villeneuve M., Kawai M., Kanashima H., Watanabe M., Minnikin D.E., Nakahara H. Temperature dependence of the Langmuir monolayer packing of mycolic acids from Mycobacterium tuberculosis. *Biochim Biophys Acta*, 2005, **1715** (2), 71–80. DOI: 10.1016/j.bbamem.2005.07.005.
44. Казак А. В., Усольцева Н. В., Юдин С. Г., Быкова В. В., Семейкин А. С. Надмолекулярная организация ленгмюровских пленок мезо-замещенных производных порфирина // Жидк. крист. и их практич. использ. 2011. №. 2. С. 52–58. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Yudin S.G., Bykova V.V., Semeikin A.S. Supramolecular structure of meso-substituted porphyrin derivatives Langmuir films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2011, 2, 52–58. (in Russ.)].
45. Dubinina T.V., Ivanov A.V., Borisova N.E., Trashin S.A., Gurskiy S.I., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Synthesis and investigation of spectral and electrochemical properties of alkyl-substituted planar binuclear phthalocyanine complexes sharing a common naphthalene ring. *Inorganica Chimica Acta*, 2010, **363** (8), 1869–1878. DOI: 10.1016/j.ica.2010.02.011.
46. Казак А. В., Усольцева Н. В., Быкова В. В., Семейкин А. С., Юдин С. Г. Сравнительный анализ надмолекулярной организации в плавающих слоях мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов // Жидк. крист. и их практич. использ. 2010. №. 4. С. 90–97. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Semeikin A.S., Yudin S.G. Comparative analysis of supramolecular organization in floating layers of meso-substituted tetraphenylporphyrines. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2010, 4, 90–97. (in Russ.)].
47. Казак А. В., Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Кашицын А. С., Ковалева М. И. Моделирование надмолекулярной упаковки в плавающих слоях смешанно-замещенных производных фталоцианина // Жидк. крист. и их практич. использ. 2014. Т. 14, №. 4. С. 85–90. [Kazak A.V., Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kashitsyn A.S., Kovaleva M.I. Modelling of supramolecular organization of mixed-substituted phthalocyanine derivatives in floating layers. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2014, **14** (4), 85–90. (in Russ.)].
48. Казак А. В., Жукова Л. Н., Ковалева М. И., Чайсов Д. Н., Кузнецов М. М., Габдулсадыкова Г. Ф. Самоорганизация азокрасителя КД-2 в плавающих слоях и пленках Ленгмюра – Шеффера // Жидк. крист. и их практич. использ. 2018. Т. 18, №. 3. С. 74–81. [Kazak A.V., Zhukova L.N., Kovaleva M.I., Chausov D.N., Kuznetsov M.M., Gabdulsadykova G. F. Self-organization of azo dye KD-2 in floating layers and Langmuir – Schaefer films. *Liq. Cryst. and their Appl.* 2018, **18** (3), 74–81. (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.3.74].
49. Kasha M., Rawls H.R., Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 1965, **11** (3/4), 371–392. DOI: 10.1351/pac196511030371.

Поступила в редакцию 29.10.2019 г.
Received 29 October 2019