

УДК 544.77:541.18

## УПРАВЛЯЕМАЯ САМОСБОРКА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

© 2022 г. А. И. Звягина\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 11907, Россия*

*\*e-mail: zvyagina.ai@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Фталоцианины находят широкое применение в качестве активных компонентов функциональных супрамолекулярных ансамблей и наноматериалов благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Функциональные свойства материалов на основе фталоцианинов определяются не только строением этих дискотических молекул, но и характером взаимодействий между ними, которые задают как механизм самосборки, так и строение таких систем. В обзоре обсуждаются экспериментальные подходы, основанные на принципах коллоидной и координационной химии, позволяющие управлять межмолекулярными взаимодействиями в низкоразмерных супрамолекулярных ансамблях на основе фталоцианинов и их металлокомплексов. На примере двухпалубных краун-замещенных фталоцианинов лантанидов показано, как с помощью набора коллоидно-химических методов на основе одного типа строительных блоков можно получать одномерные и двумерные наноматериалы с различными свойствами, в том числе, обладающие способностью к управляемому поглощению видимого света в ультратонких пленках, а также выступающих в роли проводящих одномерных компонентов планарных устройств для органической электроники.

**Ключевые слова:** самосборка, фталоцианины, координационные полимеры, монослои Ленгмюра, ультратонкие пленки

**DOI:** 10.31857/S0023291222600201

### ВВЕДЕНИЕ

Фталоцианины – класс макрогетероциклических соединений, представляющий большой интерес для целого ряда направлений современной науки и техники, таких как органическая электроника [1–4], солнечная энергетика [5, 6], катализ [7–10], медицина [11–15], сенсорика [16]. Широта областей применения фталоцианинов обусловлена их способностью эффективно поглощать электромагнитное излучение, наличием полупроводниковых и магнитных свойств, высокой термической и химической стабильностью [17]. Благодаря активному развитию синтетических методов на протяжении всей истории исследований фталоцианинов на сегодняшний день существует возможность тонко настраивать их свойства и функции за счет изменения молекулярной структуры, например, путем введения ионов металлов в полость макроциклического кольца, а также периферических и аксиальных заместителей. Так, кобальтовые и железосодержащие фталоцианинаты проявляют каталитические свойства в реак-

циях восстановления кислорода и углекислого газа [7–10], в то время как комплексы с цинком находят применение в фотодинамической терапии рака [5, 18]. Замена боковых заместителей в фталоцианинате кобальта позволяет варьировать чувствительность сенсоров на его основе по отношению к различным биологически значимым молекулам [19]. Таким образом, фталоцианины представляют собой перспективные строительные блоки для создания функциональных материалов.

В то же время при переходе от отдельных молекул к молекулярным ансамблям, свойства получаемых материалов начинают зависеть не только от строения молекул-блоков, но и от характера их взаимодействий [20, 21]. В случае фталоцианинов, дискотические молекулы с обширной сопряженной  $\pi$ -электронной системой демонстрируют высокую склонность к ароматическому стекингу. Это, как правило, приводит к формированию протяженных агрегатов, в которых молекулы ориентированы под углом к направлению стекинга [22, 23]. Сильный межмолекулярный стекинг, с одной сто-

роны, обеспечивает эффективный перенос зарядов вдоль агрегата и стабильность формируемых структур, а с другой – подавляет другие типы межмолекулярных взаимодействий и снижает растворимость фталоцианинов. Эта особенность затрудняет использование методов “мокрой” химии для получения функциональных материалов, поскольку в основе данных подходов лежит растворение компонентов. Кроме того, из-за низкой растворимости фталоцианинов получение бездефектных агрегатов больших размеров (молекулярных монокристаллов) в мягких условиях становится невозможным, что отрицательно сказывается на характеристиках полупроводниковых материалов. В частности, проблема поликристалличности остро встает при разработке транзисторов на основе фталоцианинов. Исследования показывают, что подвижность электронов в монокристаллах галоген-замещенных фталоцианинатов, полученных методом физического осаждения из газовой фазы, может достигать  $1.1 \text{ см}^2/(\text{В с})$  [23], в то время как в поликристаллических образцах из-за рекомбинации зарядов на границах зерен эта величина снижается на два порядка [2].

Преобладание ароматического стекинга над другими типами межмолекулярных взаимодействий (ван-дер-ваальсовы, водородные, электростатические силы) ограничивает разнообразие структур, образуемых фталоцианинами, а, следовательно, и спектр функциональных характеристик материалов на их основе. В то же время, преодоление склонности этих молекул к стекингу имеет принципиальное значение при создании препаратов для фотодинамической терапии рака на основе фталоцианинов, так как эффективность образования синглетного кислорода напрямую зависит от доступности металлоцентра. Одним из методов подавления ароматического стекинга является введение объемных заместителей, создающих стерические затруднения для контакта между макроциклами [5, 11, 12, 18], однако, данный подход сопряжен с большими усилиями по разработке методик синтеза таких крупных молекул. В то же время благодаря дискообразной форме молекул и ориентации дипольного момента в плоскости макроцикла фталоцианины являются перспективными кандидатами для создания анизотропных материалов [24–26] и жидких кристаллов [27]. При этом, имея в своем распоряжении методы, позволяющие управлять ориентацией молекул и их агрегацией, на основе одного соединения потенциально можно получать материалы с разными свойствами. Таким образом, поиск подходов к управлению упаковкой фталоцианинов в конденсированных фазах является важной задачей, решение которой необходимо для полного раскрытия потенциала фталоцианинов при создании современных функциональных материалов.

В настоящем обзоре представлены методы коллоидной и координационной химии, позволяющие контролировать ориентацию молекул в материалах на основе фталоцианинов с различной размерностью. Особое внимание уделено работам научной группы супрамолекулярных гибридных материалов ИФХЭ РАН под руководством д.х.н. М.А. Калининой. Эти работы позволяют наглядно продемонстрировать, как использование коллоидно-химических подходов позволяет получать низкоразмерные ансамбли с различной структурой и свойствами из одного типа фталоцианиновых комплексов в качестве исходных строительных блоков.

### УПРАВЛЕНИЕ УПАКОВКОЙ ФТАЛОЦИАНИНОВ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Использование дисперсных систем, состоящих из фаз с различными физико-химическими свойствами и границей раздела между ними, позволяет управлять как растворимостью фталоцианинов, так и их организацией за счет структурирующего действия межфазной границы, взаимодействие с которой может быть более энергетически выгодным, чем межмолекулярный стекинг. Ярким примером служит получение ультратонких упорядоченных пленок на основе фталоцианинов на межфазной границе воздух/вода методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Такие покрытия находят применение в качестве активного слоя в полевых транзисторах [3, 4, 28]. В индивидуальных монослоях фталоцианины в подавляющем большинстве случаев собираются в протяженные агрегаты, в которых плоскость молекул ориентирована перпендикулярно (Н-агрегаты) или под углом (J-агрегаты) к межфазной границе [29, 30]. Главное преимущество сборки на водной субфазе состоит в получении упорядоченных на большой плоскости агрегатов нанометровой толщины. В то же время с помощью метода ЛБ возможна сборка монослойных покрытий из фталоцианинов с планарной упаковкой [31]. Макроцикл фталоцианина в таких пленках ориентирован параллельно межфазной границе и не контактирует с ароматическими кольцами соседних молекул. Существует несколько подходов к подавлению стекинга в таких монослоях: (i) увеличение дифильности молекул с помощью введения периферийных заместителей с большими полярными группами [32–39]; (ii) введение металлоцентров, способных координировать малые молекулы в аксиальном положении [34]; (iii) использование смешанных монослоев с алифатическими простыми соединениями, адсорбирующимися на поверхности макроцикла (жирные кислоты, жирные спирты, октадецил-замещенная мочевины, октадецил-замещенный имидазол) [35, 36, 40].

Для предотвращения агрегации фталоцианинов в объемных водных фазах используют классический для коллоидной химии метод солюбилизации в растворах мицелл и полимерных глобул [14, 15]. Поскольку данный подход позволяет не только сохранить фотоактивность, но и увеличить растворимость ароматических молекул в водных средах, его активно применяют для создания препаратов для фотодинамической терапии рака III поколения [13]. Также большой интерес представляет метод функционализации металлических наночастиц с помощью фталоцианинов. Объединение электронных систем обширного ароматического кольца фталоцианина и наночастицы приводит к усилению фотофизических и фотохимических свойств таких гибридов (увеличению времени жизни триплетного состояния, генерации синглетного кислорода) [41, 42]. Коллоидные растворы функционализированных наночастиц находят применение в фотодинамической антибактериальной защите [41, 43, 44].

#### СБОРКА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТОДАМИ КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

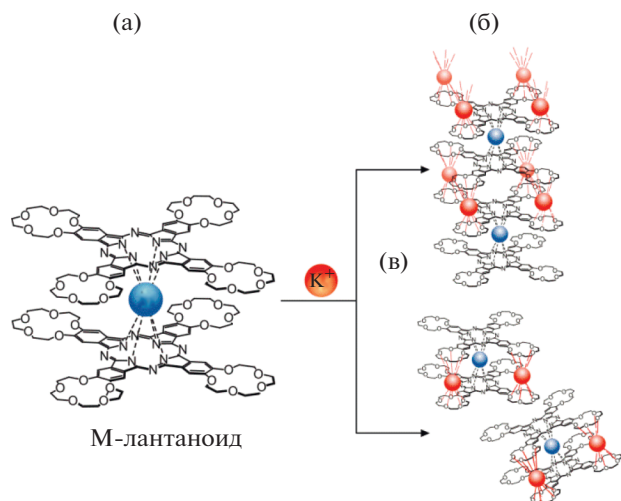
Самосборка фталоцианинов за счет координационных взаимодействий с ионами металлов, металлокластерами или небольшими органическими молекулами позволяет получать одномерные, двумерные и трехмерные координационные полимеры с заданной молекулярной структурой. Высокоупорядоченное строение координационных полимеров в сочетании с уникальными физико-химическими свойствами фталоцианинов открывает широкие возможности для получения функциональных материалов для фотокатализа, фотоники, органической электроники [45–49]. Особый интерес представляет создание электропроводящих материалов на основе таких структур. Известно, что перенос заряда вдоль агрегата происходит только при условии перпендикулярной ориентации молекул в ансамбле относительно направления стекинга, поскольку при такой упаковке перекрывание  $\pi$ -орбиталей соседних молекул приводит к возникновению зоны проводимости [50]. В то же время в случае простого ароматического стекинга молекулы в агрегате, как правило, ориентированы под углом к направлению стекинга, и такие ансамбли являются диэлектриками. Сочетание в одной структуре стекинговых и координационных взаимодействий позволяет задать необходимую упаковку молекул. Впервые такой способ организации фталоцианинов был реализован в так называемых “шиш кебаб” координационных полимерах. Данные ансамбли состоят из макроциклов, соединенных бидентатными лигандами через координационную связь ли-

ганд – центральный ион фталоцианината [51–54]. Электропроводность таких структур основана на перекрывании электронных орбиталей в результате координации металлоцентрами фталоцианинов атомов кислорода или фтора [51, 52] или сужении запрещенной зоны в ансамблях с макроциклическими мостиками (пиразином и его производными) [53–55]. Несмотря на качественное проявление полупроводниковых свойств, количественные показатели электропроводности “шиш кебаб” структур остаются низкими. Электропроводность таких одномерных нитей может достигать значений, характерных для пленок ковалентно связанных проводящих полимеров (до 650 См/см), только после допирования за счет частичного окисления фталоцианинов [51, 56] или изменения ориентации макроциклов в агрегате [57]. В настоящее время принцип объединения координационных и стекинговых взаимодействий в одной структуре нашел развитие в сборке объемных пористых металлоорганических каркасов (МОК). В этом случае сборка фталоцианинов в двумерную сетку происходит за счет образования координационной связи между боковыми заместителями фталоцианинов и ионами металлов, а между собой слои удерживаются с помощью  $\pi$ - $\pi$  стекинговых взаимодействий. Несмотря на высокую упорядоченность на молекулярном уровне и “правильную” для возникновения электропроводности структуру, максимальная электропроводность таких МОКов составляет не более  $10^{-2}$  См/см [48, 49]. Низкая электропроводность, как и в описанных выше случаях, связана с малым размером монокристаллических доменов и высокими потерями при переносе зарядов через границы зерен в дефектном на макроуровне материале.

Таким образом, использование подходов, основанных на принципах коллоидной и координационной химии, позволяет эффективно управлять упаковкой фталоцианинов в ансамблях, варьируя свойства конечных материалов. В то же время, получение низкодефектных материалов с помощью “мягких” методов до сих пор остается актуальной проблемой из-за низкой растворимости фталоцианинов.

#### ДУХПАЛУБНЫЕ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ СБОРКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Описанный выше арсенал физико-химических методов для управления межмолекулярными взаимодействиями в ансамблях фталоцианинов открывает потенциальную возможность создавать материалы с различными свойствами на основе одного типа строительных блоков. Это позволит сократить усилия и объемы ресурсов, за-



**Рис. 1.** а) Структурная формула двухпалубного тетра-15-краун-5-замещенного фталоцианината редкоземельных металлов ( $\text{LnL}_2$ ), б) межмолекулярный и в) внутримолекулярный тип координации ионов калия краун-эфирными группами.

трачиваемых на синтез стартовых фталоцианиновых производных, что особенно ценно в свете нацеленности научно-технического сообщества на повсеместное внедрение “зеленых” технологий.

Одним из перспективных с этой точки зрения классов производных являются двухпалубные тетра-15-краун-5-замещенные фталоцианинаты редкоземельных металлов ( $\text{LnL}_2$ ) (рис. 1а) [58]. Каждый структурный элемент данных металлокомплексов является мультифункциональным, и может выполнять различные функции в зависимости от строения получаемого материала. Большая  $\pi$ -сопряженная система макроциклического кольца способна эффективно поглощать видимый свет, а в случае ароматического стекинга между кольцами обеспечивать перенос заряда вдоль агрегата. Краун-эфирные группы, с одной стороны, увеличивают гидрофильность фталоцианинов, что может быть использовано для получения монослоев Ленгмюра на их основе [59–61], а с другой — известны способностью координировать ионы металлов. Структура получаемых комплексов зависит от соотношения между радиусами иона металла и полости краун-эфирного кольца. Когда радиус катиона больше радиуса краун-эфира, один катион связывает два эфира и образуется комплекс сэндвичевого типа (рис. 1). Для 15-краун-5-эфира (1.7–2.2 Å) этот случай реализуется в присутствии ионов калия (2.66 Å) и рубидия (2.96 Å). Использование двухпалубных комплексов способно обеспечить рост одномерных координационных полимеров при условии координации одним ионом калия двух краун-эфиров, принадлежащих разным молекулам, тогда как однопалубные краун-заме-

щенные фталоцианины формируют только димеры. Наличие неспаренного электрона в двухпалубных комплексах  $[\text{Pc}^{2-}]\text{Ln}^{3+}[\text{Pc}^{\cdot-}]$  обуславливает более высокую электропроводность по сравнению с металлокомплексами состава 1 : 1 МРс [62, 63]. Кроме того, меняя центральный ион металла, можно настраивать межпалубное расстояние в молекуле фталоцианина. Во-первых, это позволяет задавать спектр поглощения металлокомплекса, а во-вторых, варьировать тип координации с межмолекулярного при малом радиусе иона лантанида ( $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ ) (рис. 1б) [1, 64] на внутримолекулярный, реализующийся при увеличении размера металлоцентра ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) (рис. 1в) [1, 65].

### САМОСБОРКА ОДНОМЕРНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ $\text{LnL}_2$

Такие свойства, как высокая электропроводность и возможность получать одномерные координационные полимеры за счет межмолекулярной координации ионов калия краун-эфирными группами, делают  $\text{LnL}_2$  перспективными кандидатами для получения электропроводящих нанопроводов на их основе.

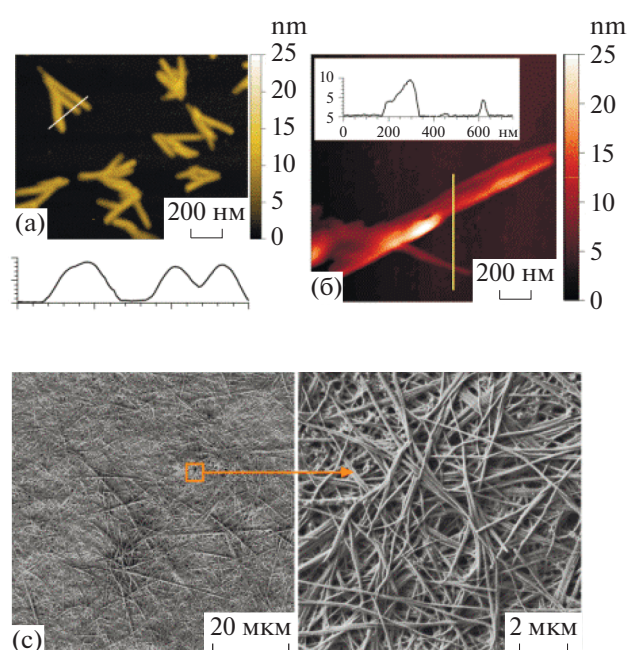
Исследование комплексообразования между  $\text{LnL}_2$  и ионами калия началось в 1990-х годах с работ исследовательской группы Дж. Симона, в которых в качестве строительного блока использовали двухпалубный краун-фталоцианинат лютеция ( $\text{LuL}_2$ ) [64, 66–70]. С помощью метода статического рассеяния света было установлено, что при добавлении соли калия к раствору  $\text{LuL}_2$  в хлороформе происходит формирование коротких стержней, состоящих в среднем из 260 молекул [64]. Позднее, с помощью спектрофотометрического титрования растворов ряда металлокомплексов  $\text{LnL}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{La}$ ) различными солями калия, А.Г. Мартыновым было установлено, что с увеличением радиуса лантанида межмолекулярное встраивание калия сменяется на внутримолекулярное [65]. Склонность к тому или иному типу встраивания зависит не только от размера металлоцентра, но и от природы аниона соли калия [64, 65]. В частности, делокализованный отрицательный заряд аниона в тетрафенилборате калия снижает стабильность ионных пар  $\text{K}^+/\text{BPh}_4$  в биполярной апротонной среде, тем самым способствуя межмолекулярному связыванию  $\text{LnL}_2\text{-K}^+\text{-LnL}_2$ .

Методика получения одномерных координационных полимеров микронной длины, которые могут выполнять функцию нанопроводов, впервые была предложена исследовательской группой М.А. Калининой [1]. Для сборки нанопроводов использовали подход, основанный на введении затравок в реакционный раствор для контроля количества центров кристаллизации. Сборку агре-

гатов  $K^+-LnL_2$  проводили с помощью впрыскивания раствора тетрафенилбората калия в ацетонитриле в раствор  $LnL_2$  в хлороформе в молярном соотношении компонентов  $KBPh_4$  к  $LnL_2$  4 : 1. Главное отличие предложенной методики от опубликованных ранее состоит в использовании насыщенного раствора соли. Увеличение концентрации приводит к удлинению агрегатов более чем 250 раз (со 170 нм до 50 мкм) (рис. 2). Эффективность такой экспериментально простой процедуры связана с локальным пересыщением  $KBPh_4$  при смешении растворов, возникающим из-за неравновесности соли в хлороформе. В этих условиях происходит формирование небольшого числа микрокристаллов  $KBPh_4$ , которые действуют как затравки для быстрого роста супрамолекулярных агрегатов. Таким образом, за счет изменения числа затравочных центров становится возможной настройка длины нанопроводов в широком диапазоне от нано- до микромасштаба.

Поскольку радиус металлоцентра определяет, какой именно (внутри- или межмолекулярный) тип комплексообразования будет реализован при смешении растворов, свойства нанопроводов можно контролировать за счет подбора металлокомплекса с необходимым межмолекулярным расстоянием. Сравнительное исследование структурных и электрофизических характеристик нанопроводов, полученных из комплексов с различными металлоцентрами  $LnL_2$  ( $Ln = Lu, Ce, Tb$ ) показало, что в случае  $LuL_2$  с практически минимальным межпалубным расстоянием реализуется только межмолекулярная координация ионов калия. Этот тип сборки приводит к образованию полностью сопряженных нанопроводов с электропроводностью 11.4 См/см, которое на сегодняшний день является максимальным для недопированных ансамблей фталоцианинов. В свою очередь, большой размер ионов церия и тербия приводит к образованию смешанных внутри- и межмолекулярных  $K^+-CeL_2$  и  $K^+-TbL_2$  фаз с низкой электропроводностью ( $4 \times 10^{-5}$  и  $5 \times 10^{-8}$  См/см соответственно).

Возможность варьировать морфологию и физико-химические свойства нанопроводов, используя при этом одну базовую методику сборки, упрощает включение таких структур в технологическое производство электронных нанопроводов. Кроме того, координационные полимеры имеют еще одно важное преимущество по сравнению с классическими ковалентными, которое заключается в обратимости их самосборки. В то время как нанопровода стабильны в воде и в большинстве органических растворителей, они легко диссоциируют на мономеры в смеси хлороформ/ацетонитрил (1 : 1). Благодаря различной растворимости в данных органических растворителях, компоненты могут быть разделены и повторно использованы для



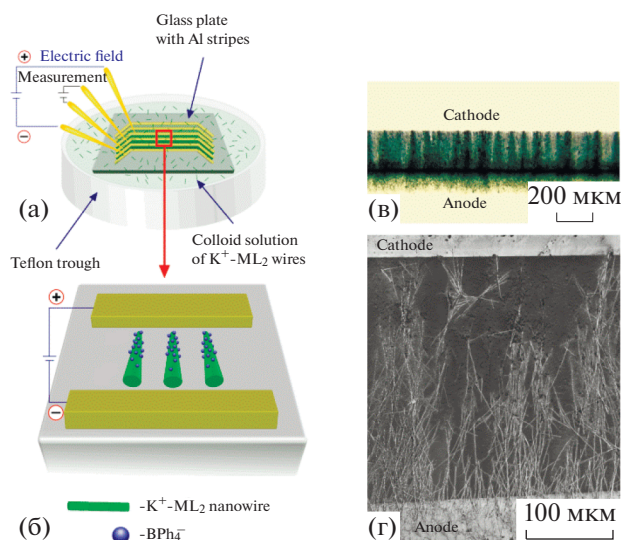
**Рис. 2.** АСМ и СЭМ изображения координационных полимеров  $K^+-LnL_2$ , полученных путем добавления к раствору  $LnL_2$  раствора тетрафенилбората калия с концентрацией (а)  $1 \times 10^{-3}$  (б, в)  $1 \times 10^{-2}$  М (насыщенный раствор) [1]. Напечатано с разрешения American Chemical Society ©2021.

получения функциональных материалов. Это позволяет не только решить проблему утилизации компонентов электронных устройств, но и вернуть в цикл производства ценные лантанид-содержащие комплексы.

### УЛЬТРАТОНКИЕ УПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ ОДНОМЕРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ НА ОСНОВЕ $LnL_2$

Для интеграции нанопроводов в многокомпонентные электронные устройства необходимо иметь возможность задавать упаковку таких структур в пленках на твердых подложках. Обычно ультратонкие покрытия из одномерных молекулярных структур получают методами полива из раствора (cast film) [71, 72] и нанесения из раствора на вращающуюся подложку (spin-coating) [73, 74], однако, эти техники позволяют контролировать только толщину слоя, но не его структуру. Задать строгую ориентацию нанопроводов на подложке можно с помощью темплатного синтеза [75, 76] и литографических методов [77, 78], широкое применение которых, однако, ограничено из-за высоких стоимости и трудоемкости.

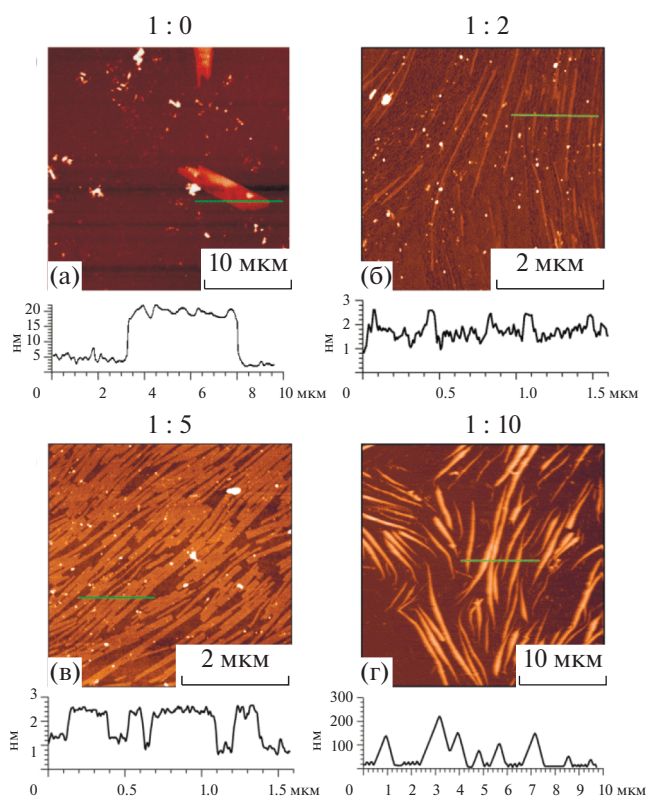
Оригинальный подход для получения слоев с параллельной упаковкой нанопроводов на основе  $LuL_2$ , опубликованный в работе [1], использует



**Рис. 3.** (а) Схематическое изображение экспериментальной установки для электрофоретической сборки упорядоченных покрытий из нанопроводов  $K^+-Lu_2$ , (б) Схематическое изображение возникновения диполя под действием электрического поля, (в) оптическая микрофотография пленки из нанопроводов между двумя электродами, (г) СЭМ микрофотография нанопроводов  $K^+-Lu_2$ , осажденных из разбавленного коллоидного раствора между двумя электродами [1]. Напечатано с разрешения American Chemical Society ©2021.

способность таких координационных полимеров к электрофорезу — то есть движению и ориентации под действием электрического поля в направлении от анода к катоду (рис. 3а). Это происходит за счет возникновения диполей при смешении анионной “шубы” из  $[BPh_4]^-$  относительно положительного заряженного агрегата с неподвижно расположенными ионами металлов  $Lu^{3+}$  и  $K^+$  (рис. 3б). Процесс выравнивания и осаждения занимает порядка 20 минут при заданном напряжении 80 В. При этом плотность заполнения слоя можно контролировать, изменяя концентрацию коллоидного раствора нанопроводов (рис. 3в, 3г). В предложенной методике электроды нанесены непосредственно на стеклянную подложку, погруженную в суспензию нанопроводов в хлороформе, однако, потенциально электроды могут находиться за пределами емкости с коллоидным раствором, что снимает ограничения, накладываемые на характеристики подложек и расширяет применимость метода.

Другой подход, предложенный исследовательской группой М.А. Калининой для сборки упорядоченных покрытий из нанопроводов  $K^+-LnL_2$ , основан на классическом методе получения ультратонких пленок — технологии Ленгмюра—Блоджетт [79]. Поскольку нанесение чистой суспензии нанопроводов на поверхность водной субфазы не позволяет получить однородные плотноупако-

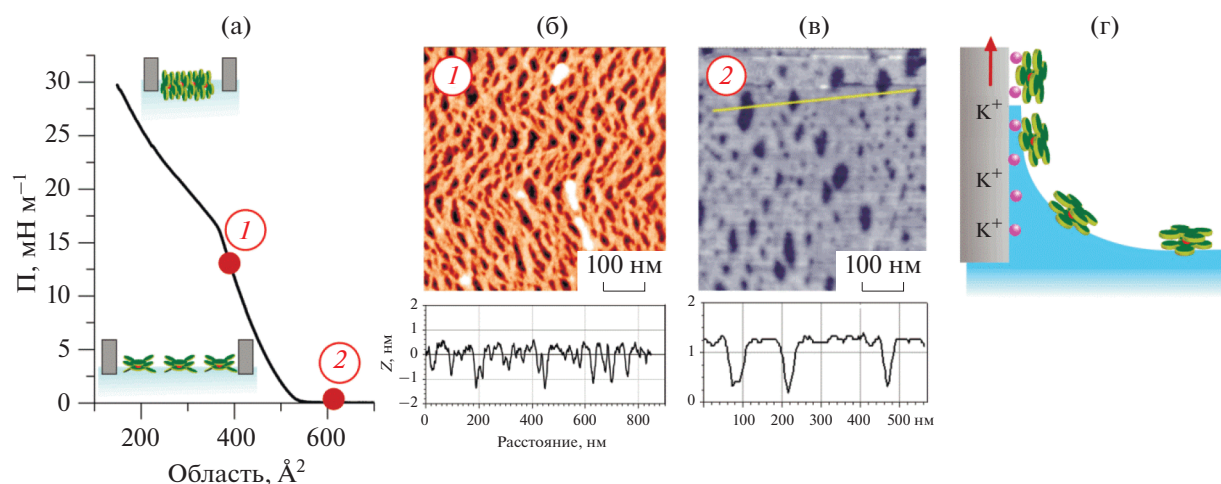


**Рис. 4.** АСМ изображения и соответствующие профили поверхности пленок ЛБ на основе координационных полимеров  $K^+-Lu_2$ , полученных в системах с различным содержанием трет-бутиламина (t-BA). Молярное соотношение  $LuL_2-t-BA$  (а) 1 : 0, (б) 1 : 2, (в) 1 : 5, (г) 1 : 10 [79]. Напечатано с разрешения ISUCT Publishing ©2021.

ванные покрытия (рис. 4а), для получения плотных пленок было предложено на стадии синтеза вводить в реакцию систему дополнительный компонент, способный увеличить растекаемость агрегатов по поверхности воды. Добавление трет-бутиламина в раствор  $LuL_2$  не только обеспечивает равномерное распределение нанопроводов на межфазной границе, но и позволяет варьировать их размер за счет изменения соотношения фталоцианината и трет-бутиламина в системе. С помощью атомно-силовой микроскопии было показано, что с увеличением доли трет-бутиламина размер нанопроводов возрастает, в то время как морфология пленок изменяется от нитевидной непрерывной структуры до отдельно лежащих нанопроводов (рис. 4б–4г).

#### УПРАВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИЕЙ МОЛЕКУЛ $LnL_2$ В МОНОСЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖЕК

Наличие восьми краун-эфирных групп придает комплексам  $LnL_2$  поверхностно-активные свой-



**Рис. 5.** (а) Изотерма сжатия монослоя  $\text{CeL}_2$  на поверхности водной субфазы. Точками 1 и 2 отмечены поверхностные давления, при которых монослои переносили на слюдяные подложки, (б и в) АСМ изображения и соответствующие профили поверхности монослоев на поверхности слюды, перенесенные при поверхностном давлении 9 и 1 мН/м соответственно, (г) схема формирования монослоя  $\text{CeL}_2$  с планарной ориентацией молекул за счет взаимодействия молекул  $\text{CeL}_2$  с катионами  $\text{K}^+$  на поверхности слюды [80]. Напечатано с разрешения Elsevier ©2016.

ства, благодаря чему они могут быть использованы для получения монослойных покрытий из фталоцианинов с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт. Известно, что в разреженном монослое на поверхности водной субфазы (состояние двумерного газа и жидко-расширенная фаза) молекулы  $\text{LnL}_2$  находятся в планарной ориентации, которая при дальнейшем росте поверхностного давления меняется на наклонную (рис. 5а) [59, 80, 81]. Перенос монослоев при различных поверхностных давлениях потенциально позволяет получать пленки как с планарной, так и наклонной ориентацией. В то же время, в работе по исследованию монослоев на основе  $\text{CeL}_2$  показано [80], что в результате переноса монослоя с поверхности чистой воды на слюдяную подложку при поверхностном давлении, соответствующем планарной ориентации молекул, на твердой поверхности формируется монослой с наклонной ориентацией молекул (рис. 5б). Ориентацию определяли с помощью АСМ по толщине пленки, которая составляет 2 нм, что соответствует диаметру молекулы  $\text{CeL}_2$ . Такое значение подразумевает, что в процессе переноса из-за соприкосновения монослоя с твердой подложкой в нем происходит спонтанный фазовый переход. В этом случае из двух конкурентных процессов: агрегации за счет  $\pi$ -стекинга и взаимодействия краун-эфиров нижней палубы комплекса с ионами калия, присутствующими на поверхности слюды, — более энергетически выгодной оказывается агрегация.

Получение монослоев с планарной ориентацией становится возможным с помощью субстрат-индуцированной конденсации [82] разреженных монослоев на твердых подложках, допированных

катионами калия. Перенос монослоя при поверхностном давлении  $\leq 1$  мН/м на медленно движущуюся слюдяную подложку приводит к самопроизвольному формированию плотно упакованного монослоя, в котором молекулы ориентированы параллельно твердой поверхности (рис. 5в). Толщина такой пленки составляет  $\sim 0.75$  нм, что соответствует высоте молекулы в планарной ориентации. В таких условиях основным процессом становится комплексообразование между краун-эфирами и ионами калия, присутствующими на подложке (рис. 5г), что обеспечивает формирование однородного покрытия с небольшим количеством дефектов на микромасштабе.

Разница в упаковке молекул в монослое обуславливает отличия в оптических свойствах получаемых покрытий. Во-первых, при переходе от планарной ориентации молекул к наклонной в пленке меняется положение и соотношение интенсивностей полос поглощения. Это связано с увеличением гидрофобности локального окружения ароматических колец из-за уменьшения площади контакта молекул с водной фазой, которое приводит к частичному окислению ионов церия. Во-вторых, несмотря на то, что удельная концентрация молекул в пленках с наклонной ориентацией примерно в 1.5 раза превышает этот параметр для планарной упаковки, интенсивность поглощения пленок обоих типов примерно одинакова. Это связано с более эффективным поглощением света планарно-ориентированными молекулами благодаря совпадению вектора напряженности электрического поля падающей волны и дипольных моментов электронных переходов в  $\text{CeL}_2$ , лежащих в плоскости кольца [83].

В то же время интеграция монослоев обоих типов в ультратонкие композитные пленки с наночастицами золота, в которых реализуется резонансное усиление поглощения видимого света в заданном спектральном диапазоне [84], показала, что для таких систем решающим параметром оказывается удельная концентрация молекул в пленке, а не их ориентация. Интенсивности поглощения композитных пленок на основе монослоев  $\text{CeL}_2$  с наклонной и с планарной ориентацией отличаются в два раза. Таким образом, возможность управления ориентацией молекул  $\text{CeL}_2$  в монослоях открывает возможность получения материалов с различными оптическими свойствами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая сведения, изложенные в обзоре, можно заключить, что, несмотря на активное использование фталоцианинов в качестве компонентов функциональных материалов для органической электроники и фотоники, получение упорядоченных ансамблей с контролируемой структурой на их основе до сих пор представляет трудности для исследователей. Главная проблема в этой области связана с высокой склонностью фталоцианинов к ароматическому стекингу, который обуславливает низкую растворимость таких ароматических молекул и затрудняет получение бездефектных на микронном уровне структур. Принимая во внимание тенденцию к уменьшению размеров электронных устройств, получение низкодефектных ансамблей фталоцианинов с заданной структурой собой представляет первоочередную задачу, решение которой позволит расширить возможности использования фталоцианинов в современном материаловедении. Существует два пути решения данной проблемы: (i) поиск универсальных подходов к сборке ансамблей, которые могут быть адаптированы под различные типы фталоцианинов и даже другие классы органических соединений, и (ii) рациональный выбор строительных блоков, на основе которых могут быть получены материалы с разными свойствами. Коллоидная химия предоставляет широкие возможности для подавления агрегации фталоцианинов за счет активного использования межфазной границы. Граница между фазами может служить механическим барьером, препятствующим агрегации. Данный подход реализуется в случае сольубилизации фталоцианинов в мицеллярных растворах. В то же время межфазная граница может выступать в роли активного компонента системы, взаимодействие с которым становится для фталоцианинов более энергетически выгодным, чем межмолекулярный стекинг. На этом принципе основано получение монослойных покрытий с планарной ориентацией с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт,

в том числе с использованием эффекта субстрат-индуцированной конденсации.

Методы, построенные на принципах координационной химии, позволяют, сохраняя стекинг между молекулами, изменять их взаимную ориентацию, тем самым влияя на свойства ансамблей. Изменение ориентации с наклонной, образующейся в результате стекинга, на перпендикулярную, реализующуюся при координации ионов металлов боковыми заместителями или бидентатных лигандов металлоцентром фталоцианина, приводит к увеличению электропроводности ансамблей фталоцианинов.

Объединение методов коллоидной и координационной химии при сборке функциональных материалов позволяет контролировать их структуру на всех уровнях организации материи от молекулярного до макроскопического. При этом, поскольку сборка ансамблей является самопроизвольным процессом, данные подходы не требуют больших затрат энергии, что определяет перспективы их применения в реальном производстве.

Активное расширение спектра методов сборки ансамблей из фталоцианинов открывает возможность для реализации нового комбинаторного подхода к получению наноматериалов на их основе с использованием одного и того же типа строительных блоков для получения структур различного функционального назначения. Успех этого подхода складывается из двух составляющих: большое разнообразие методов сборки и способность выбранного фталоцианинового производного к образованию межмолекулярных связей. Приведенный в обзоре пример реализации данного подхода с использованием двухпалубных краун-замещенных фталоцианинатов лантанидов показывает, как такие multifункциональные строительные блоки, участвуя в разных типах межмолекулярных взаимодействий, могут формировать упорядоченные структуры с различными свойствами.

Таким образом, на данный момент накопленные знания в области сборки ансамблей на основе фталоцианинов позволяют решать ряд проблем, связанных с контролем упаковки таких макроциклических молекул. В то же время дальнейший поиск универсальных молекулярных строительных блоков и методов сборки упорядоченных наноструктур на их основе, необходим для полноценного использования потенциала фталоцианинов в конструировании функциональных материалов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН (грант 20-13-00279).



## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zvyagina A.I., Aleksandrov A.E., Martynov A.G. et al.* Ion-Driven self-assembly of lanthanide bis-phthalocyaninates into conductive quasi-mof nanowires: an approach toward easily recyclable organic electronics // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60. № 20. P. 15509–15518.
2. *Ling M.-M., Bao Z., Erk P.* Air-stable *n*-channel copper hexachlorophthalocyanine for field-effect transistors // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 89. № 16. P. 163516.
3. *Xiao K., Liu Y., Huang X. et al.* Field-effect transistors based on langmuir–blodgett films of phthalocyanine derivatives as semiconductor layers // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V. 107. № 35. P. 9226–9230.
4. *Chaure N.B., Cammidge A.N., Chambrier I. et al.* High-mobility solution-processed copper phthalocyanine-based organic field-effect transistors // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011. V. 12. № 2. P. 025001.
5. *Javier Ramos F., Ince M., Urbani M. et al.* Non-aggregated Zn(II)octa(2,6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells // *Dalton Transactions*. 2015. V. 44. № 23. P. 1084–10851.
6. *Urbani M., Ragoussi M.-E., Nazeeruddin M.K. et al.* Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells // *Coordination Chemistry Reviews*. 2019. V. 381. P. 1–64.
7. *Wang M., Torbensen K., Salvatore D. et al.* CO<sub>2</sub> electrochemical catalytic reduction with a highly active cobalt phthalocyanine // *Nature Communications*. 2019. V. 10. № 1. P. 3602.
8. *Yang J., Tao J., Isomura T. et al.* A comparative study of iron phthalocyanine electrocatalysts supported on different nanocarbons for oxygen reduction reaction // *Carbon*. 2019. V. 145. P. 565–571.
9. *Chen K., Liu K., An P. et al.* Iron phthalocyanine with coordination induced electronic localization to boost oxygen reduction reaction // *Nature Communications*. 2020. V. 11. № 1. P. 4173.
10. *Boutin E., Wang M., Lin J.C. et al.* Aqueous Electrochemical reduction of carbon dioxide and carbon monoxide into methanol with cobalt phthalocyanine // *Angewandte Chemie International Edition*. 2019. V. 58. № 45. P. 16172–16176.
11. *Spesia M.B., Durantini E.N.* Evolution of phthalocyanine structures as photodynamic agents for bacteria inactivation // *The Chemical Record*. 2022. V. 22. № 4. P. e202100292.
12. *Halaskova M., Rahali A., Almeida-Marrero V. et al.* Peripherally crowded cationic phthalocyanines as efficient photosensitizers for photodynamic therapy // *ACS Medicinal Chemistry Letters*. 2021. V. 12. № 3. P. 502–507.
13. *Borzęcka W., Domiński A., Kowalczyk M.* Recent progress in phthalocyanine-polymeric nanoparticle delivery systems for cancer photodynamic therapy // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 9. P. 2426.
14. *Setaro F., Wennink J.W.H., Mäkinen P.I. et al.* Amphiphilic phthalocyanines in polymeric micelles: a supramolecular approach toward efficient third-generation photosensitizers // *Journal of Materials Chemistry B*. 2020. V. 8. № 2. P. 282–289.
15. *Pinto B.C.S., Ambrósio J.A.R., Marmo V.L.M. et al.* Synthesis, characterization, and evaluation of chloroaluminum phthalocyanine incorporated in poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles for photodynamic therapy // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2022. V. 38. P. 102850.
16. *Klyamer D., Bonegardt D., Basova T.* Fluoro-substituted metal phthalocyanines for active layers of chemical sensors // *Chemosensors*. 2021. V. 9. № 6. P. 133.
17. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al.* Macroheterocyclic compounds – a key building block in new functional materials and molecular devices // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. № 4. P. 311–467.
18. *Makhseed S., Machacek M., Alfadly W. et al.* Water-soluble non-aggregating zinc phthalocyanine and in vitro studies for photodynamic therapy // *Chemical Communications*. 2013. V. 49. № 95. P. 11149.
19. *Demir E., Silah H., Uslu B.* Phthalocyanine modified electrodes in electrochemical analysis // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2022. V. 52. № 2. P. 425–461.
20. *Goldshleger N.F., Lapshina M.A., Baulin V.E. et al.* Supramolecular assemblies based on crown- and phosphoryl-substituted phthalocyanines and their metal complexes in microheterogeneous media // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. V. 69. № 7. P. 1223–1244.
21. *Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V. et al.* Functional supramolecular systems: design and applications // *Russian Chemical Reviews*. 2021. V. 90. № 8. P. 895–1107.
22. *Zeis R., Siegrist T., Kloc C.* Single-crystal field-effect transistors based on copper phthalocyanine // *Applied Physics Letters*. 2005. V. 86. № 2. P. 022103.
23. *Jiang H., Ye J., Hu P. et al.* Fluorination of metal phthalocyanines: single-crystal growth, efficient N-Channel organic field-effect transistors and structure-property relationships // *Scientific Reports*. 2015. V. 4. № 1. P. 7573.
24. *Ruan L., Tong J., Luo F. et al.* The magnetic anisotropy of Tb-phthalocyanine films effected by molecular orientation // *Applied Surface Science*. 2022. V. 585. № December. 2021. P. 152445.
25. *Anzai Y., Higashi T., Kajii H. et al.* Single-crystalline thin-film growth via solution-mediated polymorphic transformation of octahexyl-substituted phthalocyanine and its optical anisotropy // *Organic Electronics*. 2018. V. 60. P. 16–21.
26. *Ohmori M., Nakatani M., Kajii H. et al.* Fabrication of field-effect transistor utilizing oriented thin film of octahexyl-substituted phthalocyanine and its electrical anisotropy based on columnar structure // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2018. V. 57. № 3. P. 03EH10.
27. *Basova T., Hassan A., Durmuş M. et al.* Liquid crystalline metal phthalocyanines: structural organization on

- the substrate surface // *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. V. 310. P. 131–153.
28. *Cao Y., Wei Z., Liu S. et al.* High-performance langmuir-blodgett monolayer transistors with high responsivity // *Angewandte Chemie – International Edition*. 2010. V. 49. № 36. P. 6319–6323.
  29. *Valli L.* Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2005. V. 116. № 1–3. P. 13–44.
  30. *Roy D., Das N.M., Shakti N. et al.* Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin film on annealing // *RSC Advances*. 2014. V. 4. № 80. P. 42514–42522.
  31. *Palacin S.* Phthalocyanines in Langmuir and Langmuir–Blodgett films: from molecular design to supramolecular architecture // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2000. V. 87. № 2–3. P. 165–181.
  32. *Fujiki M., Tabei H., Kurihara T.* In-plane dichroisms of phthalocyanine Langmuir–Blodgett films // *Langmuir*. 1988. V. 4. № 5. P. 1123–1128.
  33. *Nakahara H., Sun K.Z., Fukuda K. et al.* Molecular orientation and electrical behaviour of Langmuir–Blodgett films of phthalocyanine derivatives containing eight alkyl chains // *Journal of Materials Chemistry*. 1995. V. 5. № 3. P. 395.
  34. *Fouriaux S., Armand F., Araspin O. et al.* Effect of the metal on the organization of tetraamidometallophthalocyanines in Langmuir–Blodgett films // *The Journal of Physical Chemistry*. 1996. V. 100. № 42. P. 16984–16988.
  35. *Palacin S., Ruaudel-Teixier A., Barraud A.* Molecular engineering: highly ordered Langmuir–Blodgett films based on a cobalt phthalocyanine and its axial complexation // *The Journal of Physical Chemistry*. 1989. V. 93. № 20. P. 7195–7199.
  36. *Palacin S., Lesieur P., Stefanelli I. et al.* Structural studies of intermolecular interactions in pure and diluted films of a redox-active phthalocyanine // *Thin Solid Films*. 1988. V. 159. № 1–2. P. 83–90.
  37. *Yan W., Zhou Y., Wang X. et al.* Determination of the molecular orientation of a phthalocyanine derivative in a Langmuir–Blodgett film by polarized UV–VIS spectra // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1992. № 12. P. 873–875.
  38. *Porteu F., Palacin S., Ruaudel-Teixier A. et al.* Supermolecular engineering at the air–water interface: spatially controlled formation of heterodimers from amphiphilic porphyrins and porphyrazines through specific molecular recognition // *The Journal of Physical Chemistry*. 1991. V. 95. № 19. P. 7438–7447.
  39. *Palacin S., Ruaudel-Teixier A., Barraud A.* Chemical reactivity in monolayers: Study of an amphiphilic tetrapyrrolineporphyrin in Langmuir–Blodgett films // *Journal of Physical Chemistry*. 1986. V. 90. № 23. P. 6237–6242.
  40. *Gregory B.W., Vaknin D., Gray J.D. et al.* Two-dimensional pigment monolayer assemblies for light-harvesting applications: structural characterization at the air/water interface with X-ray specular reflectivity and on solid substrates by optical absorption spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997. V. 101. № 11. P. 2006–2019.
  41. *Dube E., Oluwole D.O., Nwaji N. et al.* Glycosylated zinc phthalocyanine-gold nanoparticle conjugates for photodynamic therapy: effect of nanoparticle shape // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. V. 203. P. 85–95.
  42. *Rapulenyane N., Antunes E., Nyokong T.* A study of the photophysical and antimicrobial properties of two zinc phthalocyanine–silver nanoparticle conjugates // *New Journal of Chemistry*. 2013. V. 37. № 4. P. 1216.
  43. *Magadla A., Oluwole D.O., Managa M. et al.* Physicochemical and antimicrobial photodynamic chemotherapy (against *E. coli*) by indium phthalocyanines in the presence of silver–iron bimetallic nanoparticles // *Polyhedron*. 2019. V. 162. P. 30–38.
  44. *Mapukata S., Nwahara N., Nyokong T.* The photodynamic antimicrobial chemotherapy of *Staphylococcus aureus* using an asymmetrical zinc phthalocyanine conjugated to silver and iron oxide based nanoparticles // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020. V. 402. № July. P. 112813.
  45. *Zhang M., Si D., Yi J. et al.* Conductive phthalocyanine-based covalent organic framework for highly efficient electroreduction of carbon dioxide // *Small*. 2020. V. 16. № 52. P. 2005254.
  46. *Wang M., Shi H., Zhang P. et al.* Phthalocyanine-based 2D conjugated metal-organic framework nanosheets for high-performance micro-supercapacitors // *Advanced Functional Materials*. 2020. V. 30. № 30. P. 2002664.
  47. *Singh A., Roy S., Das C. et al.* Metallophthalocyanine-based redox active metal-organic conjugated microporous polymers for OER catalysis // *Chemical Communications*. 2018. V. 54. № 35. P. 4465–4468.
  48. *Meng Z., Aykanat A., Mirica K.A.* Welding metallophthalocyanines into bimetallic molecular meshes for ultrasensitive, low-power chemiresistive detection of gases // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. V. 141. № 5. P. 2046–2053.
  49. *Nagatomi H., Yanai N., Yamada T. et al.* Synthesis and electric properties of a two-dimensional metal-organic framework based on phthalocyanine // *Chemistry – A European Journal*. 2018. V. 24. № 8. P. 1806–1810.
  50. *Ukei K.* Lead phthalocyanine // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1973. V. 29. № 10. P. 2290–2292.
  51. *Dirk C.W., Mintz E.A., Schoch K.F. et al.* Strategies for control of lattice architecture in low-dimensional molecular metals: assembly of partially oxidized face-to-face linked arrays of metallomacrocycles // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*. 1981. V. 16. № 1. P. 275–298.
  52. *Linsky J.P., Paul T.R., Nohr R.S. et al.* Studies of a series of haloaluminum-, gallium-, and indium phthalocyanines // *Inorganic Chemistry*. 1980. V. 19. № 10. P. 3131–3135.

53. *Schneider O., Hanack M.* Phthalocyaninatoiron with pyrazine as a bidentate bridging ligand // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1980. V. 19. № 5. P. 392–393.
54. *Keppeler U., Deger S., Lange A. et al.* s-Tetrazine as ligand for monomeric and bridged macrocyclic metal complexes // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1987. V. 26. № 4. P. 344–345.
55. *Litvinov A.L., Kuzmin A. V., Yudanov E.I. et al.* Coordination polymer of manganese(ii) phthalocyanine with 4,4'-bipyridyl: synthesis, crystal structure, and physical properties // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. V. 2016. № 35. P. 5445–5448.
56. *Petersen J.L., Schramm C.S., Stojakovic D.R. et al.* A new class of highly conductive molecular solids: the partially oxidized phthalocyanines // *Journal of the American Chemical Society*. 1977. V. 99. № 1. P. 286–288.
57. *Schramm C.J., Stojakovic D.R., Hoffman B.M. et al.* New low-dimensional molecular metals: single-crystal electrical conductivity of nickel phthalocyanine iodide // *Science*. 1978. V. 200. № 4337. P. 47–48.
58. *Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsvadze A.Y.* Crown-substituted phthalocyanines: from synthesis towards materials // *Handbook of Porphyrin Science (V. 24) With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine*. 2012. P. 271–388.
59. *Selektor S.L., Shokurov A.V., Arslanov V.V. et al.* Orientation-induced redox isomerism in planar supramolecular systems // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V. 118. № 8. P. 4250–4258.
60. *Arslanov V.V., Gorbunova Y.G., Selektor S.L. et al.* Monolayers and Langmuir–Blodgett films of crown-substituted phthalocyanines // *Russian Chemical Bulletin*. 2004. V. 53. № 11. P. 2532–2541.
61. *Селектор С.Л., Шокуров А.В., Райтман О.А. и др.* Индуцированные ориентацией редокс-превращения в монослоях Ленгмюра двухпалубного бистетра-15-краун-5-фталоцианината церия и мультистабильность пленок Ленгмюра–Блоджетт на их основе // *Коллоид. журн.* 2012. Т. 74. № 3. С. 359–370.
62. *Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Nemykin V.N.* Historic overview and new developments in synthetic methods for preparation of the rare-earth tetrapyrrolic complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. V. 319. P. 110–179.
63. *Jiang J., Ng D.K.P.* A Decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo-rare earth complexes // *Accounts of Chemical Research*. 2009. V. 42. № 1. P. 79–88.
64. *Toupance T., Benoit H., Sarazin D. et al.* Iono-electronics. pillarlike aggregates formed via highly nonlinear complexation processes. a light-scattering study // *Journal of the American Chemical Society*. 1997. V. 119. № 39. P. 9191–9197.
65. *Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y.* Potassium-promoted anionic selectivity of lanthanide bis(tetra-15-crown-phthalocyaninate) complexes // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. V. 47. № 4. P. 465–470.
66. *Toupance T., Ahsen V., Simon J.* Iono-electronics: crown ether substituted lutetium bisphthalocyanines // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1994. V. 1. № 1. P. 75–76.
67. *Toupance T., Ahsen V., Simon J.* Iono-electronics. Cation-induced nonlinear complexation: crown ether- and poly(ethylene oxide)-substituted lutetium bisphthalocyanines // *Journal of the American Chemical Society*. 1994. V. 116. № 12. P. 5352–5361.
68. *Steybe F., Simon J.* Iono-electronics: synthesis and surface grafting of an unsymmetrical lutetium bisphthalocyanine bearing four crown-ether moieties and four hexanoic acid side chains // *New Journal of Chemistry*. 1998. V. 22. № 12. P. 1305–1306.
69. *Toupance T., Plichon V., Simon J.* Substituted bis(phthalocyanines): electrochemical properties and probe beam deflection (mirage) studies // *New Journal of Chemistry*. 1999. V. 23. № 10. P. 1001–1006.
70. *Thami T., Chassenieux C., Fretigny C. et al.* Columnar aggregates of crown ether substituted phthalocyanines perpendicularly anchored on a surface via a selective binding site // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2002. V. 6. № 9. P. 563–570.
71. *Zhang R., Li B., Iovu M.C. et al.* Nanostructure dependence of field-effect mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene) thin film field effect transistors // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. V. 128. № 11. P. 3480–3481.
72. *Sauvé G., McCullough R.D.* High Field-effect mobilities for diblock copolymers of poly(3-hexylthiophene) and poly(methyl acrylate) // *Advanced Materials*. 2007. V. 19. № 14. P. 1822–1825.
73. *Klauk H., Halik M., Zschieschang U. et al.* High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors // *Journal of Applied Physics*. 2002. V. 92. № 9. P. 5259–5263.
74. *Niles E.T., Roehling J.D., Yamagata H. et al.* J-Aggregate behavior in poly-3-hexylthiophene nanofibers // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012. V. 3. № 2. P. 259–263.
75. *Son M., Park K.H., Shao C. et al.* Spectroscopic demonstration of exciton dynamics and excimer formation in a sterically controlled perylene bisimide dimer aggregate // *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. V. 5. № 20. P. 3601–3607.
76. *Pan L., Qiu H., Dou C. et al.* Conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage // *International Journal of Molecular Sciences*. 2010. V. 11. № 7. P. 2636–2657.
77. *Wang P., Li Z., Zhang L. et al.* Electron-beam-activated light-emitting polymer nanofibers // *Optics Letters*. 2013. V. 38. № 7. P. 1040–1042.
78. *Laza S.C., Polo M., Neves A.A.R. et al.* Two-photon continuous flow lithography // *Advanced Materials*. 2012. V. 24. № 10. P. 1304–1308.
79. *Zvyagina A.I., Naumova A.D., Kuzmina N.V. et al.* Surfactant-assisted lateral self-assembly of one-dimensional supramolecular aggregates of lutetium double-decker phthalocyaninates // *Macroheterocycles*. 2021. V. 14. № 1. P. 59–64.

80. *Zvyagina A.I., Meshkov I.N., Ezhov A.A. et al.* Substrate-mediated face-on self-assembly of non-amphiphilic phthalocyaninates on solids // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. V. 509. № September. P. 376–383.
81. *Shokurov A.V., Selektor S.L., Arslanov V.V. et al.* Two-Dimensional Aggregation of Crown-Phthalocyanine Ligand at Air-Water Interface // *Macroheterocycles*. 2012. V. 5. № 4–5. P. 358–365.
82. *Калинина М.А.* Самосборка метастабильных монослоев Ленгмюра на планарных твердых поверхностях // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 5. С. 547–566.
83. *McKeown N.B.* Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, and Function. Cambridge University Press, 1998. 193 p.
84. *Zvyagina A.I., Ezhov A.A., Meshkov I.N. et al.* Plasmon-enhanced light absorption at organic-coated interfaces: collectivity matters // *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. V. 6. № 6. P. 1413–1420.