

06

## Треугольные кристаллы координационного полимера феназина: формирование, свойства

© М.Е. Компан,<sup>1</sup> В.Г. Малышкин,<sup>1</sup> М.Е. Бойко,<sup>1</sup> М.Д. Шарков,<sup>1</sup> И.Ю. Сапурина,<sup>2</sup> М.А. Шишов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: m.e.boiko@mail.ioffe.ru, mischar@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2022 г.

Принято к публикации 14 марта 2022 г.

Описаны и исследованы необычные квазидвумерные кристаллы правильной треугольной формы, самосформировавшиеся в процессе получения координационного полимера на основе феназина и серебра. Проведены рентгеноструктурные исследования, определено межплоскостное расстояние, получены спектры неупругого рассеяния света. Предложен механизм, который может вызывать появление треугольных кристаллов из зародышей гексагональной симметрии.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифрактометрия, комбинационное (рамановское) рассеяние света, феназины — органические кристаллы.

DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52510.319-21

### Введение

Управление процессом получения кристаллических форм нанообъектов представляет большой интерес в связи с тем, что именно в наномасштабе свойства объектов в существенной степени начинают зависеть от их размеров и форм. Можно упомянуть изменение каталитической активности наночастиц благородных металлов в зависимости от формы [1], эффективности различного вида зародышей для кинетики и формогенезиса при последующей кристаллизации [2–4].

Феназин (Phz) ( $C_6H_4$ )<sub>2</sub>N<sub>2</sub> является исходным реагентом получения многих химических продуктов, в том числе биологически активных и лекарственных препаратов, поэтому его производные и их свойства интенсивно изучаются [5,6]. Координационные полимеры (КП) феназина с серебром, которые описываются в настоящей работе, интересны с точки зрения катализа, сенсорики [7] и биомедицинских применений в качестве противовирусных и антибактериальных материалов [5]. Также благодаря высокой электропроводности свойствам в сочетании с микроразмерностью частиц с достаточно узким распределением по размерам подобные соединения являются перспективным материалом для высокотехнологичного печатного метода получения электронных устройств [8].

Не менее интересен и фундаментальный аспект этого вопроса. Как правило, габитус кристаллов соответствует одной из подгрупп симметрии кристаллической решетки. Большинство встречающихся симметричных кристаллов описываются кубической или гексагональной симметриями [9]. Насколько известно авторам, кристаллы

правильной треугольной формы крайне редки, и эти случаи в последнее время являются предметом внимания исследователей [10–12].

В тех случаях, когда треугольные кристаллы производятся целенаправленно, например, из полупроводниковых материалов, для этого используют специальным образом вырезанные подложки [12], обеспечивающие требующуюся симметрию. В некоторых других случаях, когда треугольные кристаллиты самопроизвольно вырастают в изотропных условиях (в растворах), треугольная форма обеспечивает некоторый компромисс между низкой симметрией исходных молекул/блоков и анизотропией скоростей роста [10, 13–15]. Настоящая работа посвящена обнаружению и исследованию свойств квазидвумерных самосформированных треугольных кристаллитов КП феназин–серебро.

### 1. Синтез и состав кристаллитов полимерной формы феназина

Молекула феназина — относительно простая и симметричная, ее можно рассматривать как производную антрацена [16]. Молекула антрацена представляет собой три бензольных кольца, состыкованных гранями ароматических шестиугольников, причем так, что все три кольца расположены вдоль одного направления. У молекулы феназина имеются аналогичные три шестиугольных кольца, однако в этом случае углеродные атомы свободных вершин среднего кольца заменены атомами азота. Известны также вещества, получающиеся

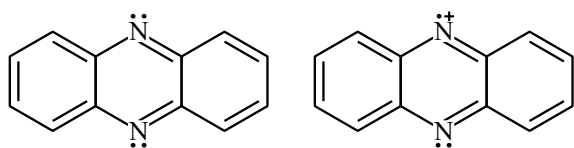


Рис. 1. Нейтральная и окисленная форма молекулы феназина.

при замене этих же вершинных атомов углерода на кислород, серу [17].

Устройство молекулы феназина в нейтральной и окисленной формах показано на рис. 1.

Наличие азота обуславливает активность феназина в химических реакциях. Уже при наложении невысоких окислительных потенциалов ( $\sim +0.5$  V) один из атомов азота отдает (в нашем случае катиону  $\text{Ag}^+$ ) один из двух „неспаренных“ электронов [18]. В результате молекула приобретает положительный заряд, превращаясь в стабильный катион-радикал („неспаренные“ электроны атома азота обозначены на рис. 1 точками; так называемое обозначение Крегера–Винка [19]). По имеющимся представлениям, окисленная форма участвует в полимеризации. Возникающий при окислении молекулы феназина положительный заряд на одном из атомов азота компенсируется близко расположенным противоионом. В данном случае противоион — это анион ( $\text{NO}_3^-$ ) молекулы азотнокислого серебра. По существующим представлениям, именно процесс окисления запускает процесс самоорганизации феназина с образованием КП [20–23].

Для феназина и его производных известны КП с  $\text{Hg}^{2+}$  [20],  $\text{Cu}$  [21,22],  $\text{Ni}$  [23],  $\text{Ru}$  [24] и другими переходными металлами. При этом, как правило, в указанных работах форма химической связанности атома металла в КП не конкретизируется. Достаточно часто металлом, объединяющим органические молекулы в КП различной структуры, является серебро. Этот элемент имеет 10 *d*-электронов и отличается большим разнообразием в образовании координационных связей. КП с участием серебра различаются координационным числом, т.е. количеством задействованных *d*-электронов и структурой [25].

В настоящей работе полимер феназина и серебра получали в ходе двухстадийного процесса, осуществляемого непрерывно в одном реакторе. Исходными реагентами служили анилин, как прекурсор синтеза феназина, и азотнокислое серебро  $\text{AgNO}_3$ , взятое в избытке в отношении к анилину. На начальном этапе под действием  $\text{Ag}^+$ , в сочетании с сопутствующим окислительным агентом (кислород), связь орто-С–Н анилина активируется, в результате происходит окислительный каскадный процесс циклизации двух молекул анилина с образованием молекулы феназина. Два иона серебра при этом восстанавливаются до металла [26]. Далее образовавшийся феназин, растворимость которого

в реакционной среде мала, участвует в процессе самоорганизации с избытком нитрата серебра. Таким образом, на второй стадии в ходе единого непрерывного процесса формируется КП.

Синтез проводился в водно-органической среде при 20 и при 40°C с постоянным барбатированием воздуха через реакционную среду. Молярное отношение исходных реагентов: анилина (0.1 М) (в качестве прекурсора получения феназина) и азотнокислого серебра составляло 1/2.5–3.5. Изначально реагенты были полностью растворены, однако со временем в объеме реакционной фазы формировалась взвесь КП. Конечный продукт выделяли фильтрованием, интенсивно промывали водой для удаления непрореагировавших нитрата серебра и анилина, затем высушивали при нормальных условиях. При высыхании продукт представлял собой желто-коричневый порошок, его выход по отношению к массе загруженных реагентов составлял 30–35%. Предварительные спектральные исследования (анализ спектров поглощения) показали отсутствие в полученном материале феназина и полианилина как возможных промежуточных продуктов реакции. Полученный КП хорошо диспергировался в воде с образованием стабильной дисперсии.

Состав органической части продукта был установлен методом элементного анализа с помощью Elemental Analyzer VARIOEL III (Elementar, Germany). Элементный состав органической части синтезированных образцов: углерод 60–63%, азот 12–14%, водород 3–4% и кислород как остаток 19–20%, что хорошо совпадает с формулой окисленной молекулы феназина (С 60%, N 13%, H 3.3%, O 19.8%), содержащей  $\text{NO}_3^-$  группу в качестве противоиона.

Содержание серебра суммарно как в металлическом, так и в ионном состоянии определяли, выжигая органическую часть образца при температуре выше 600°C в воздушной атмосфере. Содержание серебра в продуктах синтеза составляет 63–65% веса или 3.5–3.8 атома Ag на мольную фракцию феназина. В соответствии со стехиометрией начальной стадии следует ожидать, что в составе КП на 1 моль феназина приходится 2 моля металлического серебра, восстановленного при окислении анилина до феназина. Избыток  $\text{AgNO}_3$  участвует в последующем взаимодействии с феназином, координационно связывая органические молекулы в организованные структуры микронных размеров. Благодаря синхронно протекающим процессам синтеза феназина с выделением металлического серебра и самоорганизацией феназина в КП, данные структуры наполняются металлическим серебром как примесным (гостевым) элементом и приобретают высокую электропроводность. Таким образом, полученный продукт следует отнести к классу металлоорганических матриц или, другими словами, к категории КП.

## 2. Морфология кристаллов полимера на базе феназина

Кристаллы нейтрального феназина стандартного препарата (Fluka), не окисленные, принадлежат к моноклинной сингонии. Тем не менее при микроскопическом исследовании данного материала нами наблюдалось некоторое количество нитевидных кристаллов. Подобные нитевидные кристаллы наблюдались ранее и были интерпретированы как кристаллы окисленной формы феназина [27].

В полученном КП феназина были обнаружены квазидвумерные (пластинчатые) кристаллы правильной треугольной формы. Кристаллы были отчетливо видны в оптический микроскоп (габитус получившихся кристаллов будет обсужден в работе позже). Внешний вид кристаллов показан на рис. 2 и 3. Размеры кристаллов лежат в диапазоне нескольких микрон. Различимый на оптической фотографии (рис. 2) непрозрачный материал, рассеянный среди треугольных кристаллов, — это металлическое серебро, восстановленное из окислителя  $\text{Ag}^+$  в процессе получения феназина из анилина. Нали-

чие значительного содержания металлического серебра подтверждается высокой электропроводностью полученного КП (более  $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

Изображение продуктов синтеза, полученное методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ/СЭМ) с помощью микроскопа Carl Zeiss Supra 55 VP, также подтверждает наличие в продуктах реакции плоских треугольных кристаллов. Фотография РЭМ (рис. 3) дает представление о малой толщине таких кристаллов — на приведенном снимке сквозь треугольные кристаллические чешуйки видны нижележащие слои.

## 3. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ 1.0, работающем в двукристальном режиме увеличенной базы с регистрацией рассеянного излучения SCSD-4C (Single Channel Scintillation Detector with COM interface (RadiconSPb)). Велась автоматическая пошаговая регистрация рассеянного излучения.

Для проведения измерений продукт реакции высушивался тонким слоем на аморфной подложке, что предполагало преимущественную ориентацию кристаллов параллельно подложке.

В экспериментах использовалось монохроматизированное  $\text{Ge } 111$  излучение  $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ . Регистрация велась в режиме отражения. При такой постановке эксперимента положения линий на кривых дифракционного отражения (КДО) несут информацию о межплоскостном (возможно — и межслоевом) расстоянии квазидвумерных кристаллов [28]. Для оценки воспроизводимости синтеза исследования проводились на нескольких образцах, полученных в ходе экспериментов при разных температурах.

Кривая дифракционного отражения показана на рис. 4. Точные положения линий и соответствующие им периоды решеток представлены в табл. 1.

Как отмечалось, в реализованной постановке опыта данные КДО несут информацию о межплоскостном (межслоевом) расстоянии в исследованных квазидвумерных кристаллах. Пики в строках 7–10 идентифицированы в [29], как линии феназина. Однако эти линии достаточно хорошо совпадают с табличными значениями для линий дифракционного отражения (высоких порядков) кристаллов серебра [30], т.е. указанные линии могут соответствовать кристаллам, сформировавшимся при восстановлении металлического серебра попутно с процессами синтеза КП. Строки таблицы 1–4 не соответствуют табличным значениям положений линий серебра и не могут быть приписаны кристаллическому серебру. В то же время линии в строках таблицы 1–4 имеют достаточно большую интенсивность, сравнимую с интенсивностями линий кристаллов серебра. Этот факт заставляет предположить, что отражение

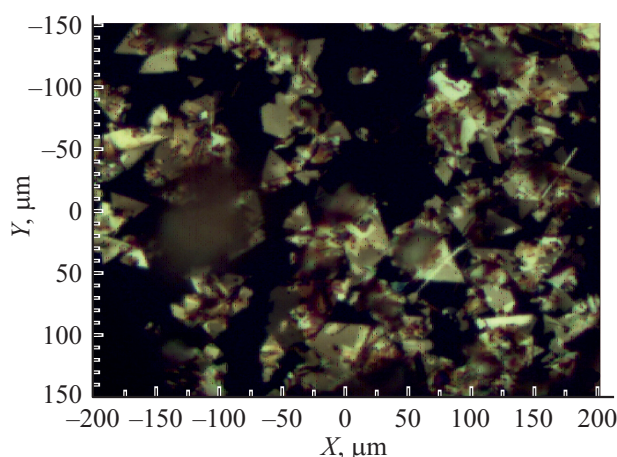


Рис. 2. Оптическая микрофотография треугольных кристаллов.

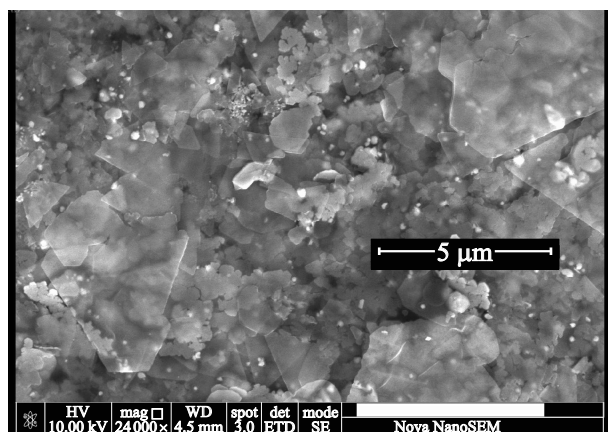
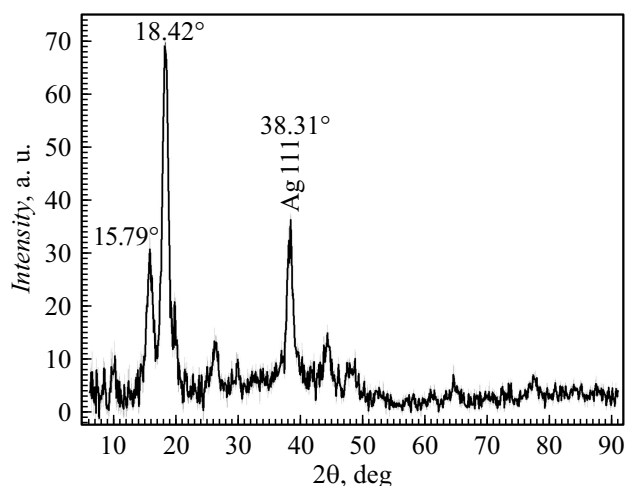


Рис. 3. Фотография РЭМ треугольных кристаллов.



**Рис. 4.** Кривая дифракционного отражения от исследуемого образца. Излучение  $\text{Cu K}\alpha_1$ . Дополнительно приведены положения наиболее интенсивных линий.

**Таблица 1.** Наблюдаемые пики КДО и соответствующие им параметры кристаллической решетки

N	$2\Theta$	$d$ (Å)	Интенсивность (относительные единицы)	
1	15.79	8.79468	35	
2	18.42	7.53432	70	
3	19.75	7.03639	25	
4	26.31	5.2902	15	
5	29.93	4.65523	10	
6	38.31	3.6505	38	Ag 111
7	44.36	3.15834	15	?...Ag 200
8	48.1	2.91797	8	
9	64.6	2.19369	8	?...Ag 220
10	77.5	1.84606	7	?...Ag 311

обеспечивается атомами серебра, включенными в (или локализованными на) плоскости квазидвумерных кристаллов КП. Проверка такого предположения потребует дополнительных исследований.

#### 4. Неупругое (Рамановское) рассеяние света

Неупругое рассеяние света регистрировалось с помощью аппаратуры для микрорамановского анализа MRS-320 HORIBA-Yobin-Ivon с возбуждением рассеяния светом He-Ne-лазера с длиной волны 632.81 nm. Латеральное разрешение в опыте составляло 3–5  $\mu\text{m}$ , что позволяло регистрировать спектры светорассеяния от отдельных кристаллов. Для выделения отдельных экземпляров кристаллов постреакционная масса диспергировалась в воде; затем каплю разбавленной дисперсии высушивали на стеклянной или металлической

подложке. Это дало возможность работать с отдельными кристаллами. (В отличие от РСА, где интенсивность рассеянного на единичном органическом кристаллите рентгеновского излучения практически не превышала уровень приборного шума.)

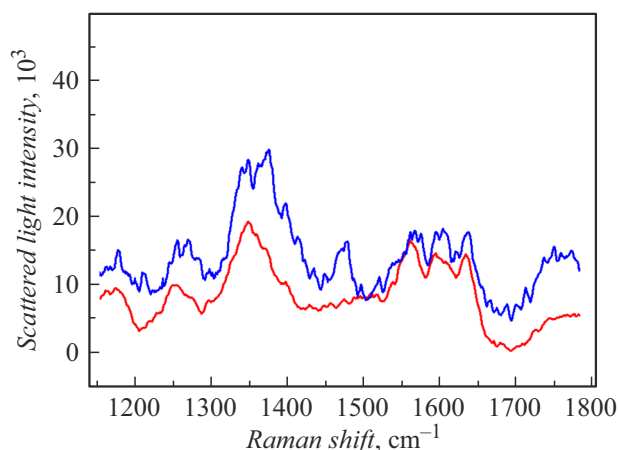
В зарегистрированных спектрах можно выделить два диапазона — область 1100–1800 и область 400–600  $\text{cm}^{-1}$ .

В первой из указанных областей регистрируется группа линий, отвечающих за молекулярные колебания, которые, возможно, модифицированы кристаллическим окружением.

На рис. 5 показаны спектры в области 1100–1800  $\text{cm}^{-1}$  для нескольких треугольных кристаллов, полученных при разных температурах. Видно, что спектры сохраняют сходство в основных чертах, что и должно проявляться при общей структурной основе феназина — трех совмещенных ароматических колец. Полученные в экспериментах спектры несколько отличаются в мелких деталях. Можно предположить, что эти отличия обусловлены, в том числе, возможным несопадением ориентаций кристаллов при регистрации спектров.

Наиболее значимы полосы в спектрах в этой области — около 1170  $\text{cm}^{-1}$ ; 1240–1250  $\text{cm}^{-1}$ ; 134  $\text{cm}^{-1}$  (интенс.); 1477  $\text{cm}^{-1}$  (иногда отсутствует); три полосы примерно равной интенсивности и близкие по положению — около 1560, 1600, 1632  $\text{cm}^{-1}$ ; а также полоса 1750–1760  $\text{cm}^{-1}$ .

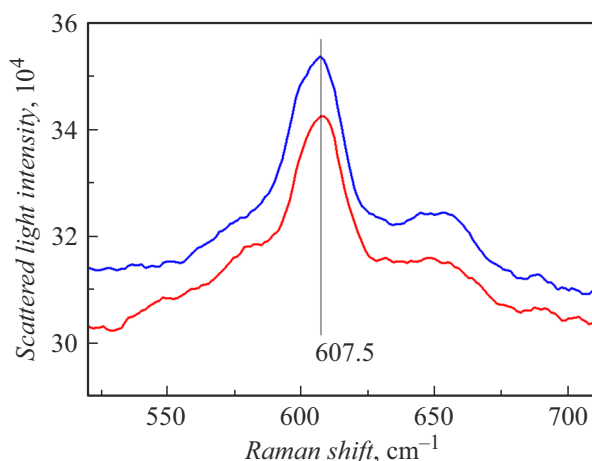
С целью сравнительного анализа регистрировались спектры кристаллов нейтрального феназина (Fluka), а также кристаллических нитей, обнаруженных среди кристаллов феназина в том же препарате (существование нитевидных кристаллов, образованных окисленной формой феназина, описано в работе [27]). По структуре полосы 1100–1800  $\text{cm}^{-1}$  спектры исследованных треугольных кристаллов проявляли существенное сходство со спектрами нитей феназина (табл. 2). Известно,



**Рис. 5.** Спектры неупругого рассеяния света в области 1100–1800  $\text{cm}^{-1}$  от двух треугольных кристаллов, внешне одинаковых, но полученных при разных условиях синтеза.

**Таблица 2.** Сравнение линий в спектре неупругого рассеяния света треугольным кристаллом КП и нитевидным кристаллом феназина

Треугольный кристалл	1178	1252	1273	1348	1560	1593	1632	1755
Нитевидный кристалл	1173	1251		1348	1562	1603	1634	1750



**Рис. 6.** Спектры неупругого рассеяния света в области  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  от двух треугольных кристаллов, внешне одинаковых, но полученных при разных условиях синтеза.

что феназин может окисляться кислородом воздуха (окислительный потенциал  $+1.23\text{ V}$ ) [31]. Этот процесс минимизирован в сухом состоянии и ускоряется в растворах. По-видимому, диспергирование препарата перед подготовкой к снятию спектров привело к частичному окислению феназина и сборке его в агрегаты. Авторы видят в этом подтверждение того, что полученный КП образован окисленной формой феназина, так как именно окисленные молекулы феназина склонны к агрегации с образованием различного типа структур.

Проводилось также сравнение спектров полученного КП со спектрами других веществ, содержащих состыкованные ароматические кольца, которые могли бы присутствовать в осадке в результате побочных продуктов реакции: нафталина, антрацена, анилина, полианилина. Частично сравнение проводилось по литературным данным, частично — по спектрам, полученным нами из указанных веществ экспериментально. Спектры образцов сравнения также содержали группы линий в области  $1100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ , однако по структуре полос спектры этих материалов имели мало сходства со спектрами исследованных кристаллов.

Особо интересными, на наш взгляд, являлись спектры рассеяния в области  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  (рис. 6). Треугольные кристаллы демонстрировали четко выраженную линию в области  $607.5\text{ cm}^{-1}$  (рис. 6). Следует отметить,

что данная линия — достаточно интенсивная, отчетливо проявляется на слабо структурированном фоне и фиксировалась во всех опытах по наблюдению неупругого рассеяния в треугольных кристаллах. Аналогичной линии нет у других веществ, привлеченных нами для сравнительного анализа; не найдена подобная линия и в опубликованных работах.

Следует остановиться на положении этой линии ( $607.5\text{ cm}^{-1}$ ). Она расположена существенно ниже по энергии (более чем в два раза) по сравнению с линиями из группы молекулярных колебаний. Это предполагает либо участие в данном колебании тяжелой массы, либо существенно более слабой связи колеблющегося элемента. В реакционной смеси имелся тяжелый атом (ион) — серебро с массой  $108\text{ a.u.}$ . Отношение массы этого атома к массам других атомов, из которых предположительно состоит кристалл, составляет почти порядок величины, и при равной силе связи линия колебаний фрагмента, сопряженного с атомом серебра, могла бы приходиться на область около  $600\text{ cm}^{-1}$ . Для сравнения укажем, что, например, для иодида серебра ( $\text{AgI}$ ), в состав которого входит также и тяжелый анион ( $\text{I}^-$ ), основные группы линий лежат около  $110\text{ cm}^{-1}$  [32]). Нельзя исключить, что у исследуемого соединения, в котором серебро соседствует с относительно легкими атомами углерода, может присутствовать колебательная мода около  $600\text{ cm}^{-1}$ .

Другая возможная интерпретация: эта линия может соответствовать какой-то моде межплоскостного колебания между относительно слабо связанными плоскостями молекулярного кристалла. В этом случае частота колебаний должна быть менее чувствительной к наличию примесей и локальных дефектов структуры. Такое предположение хорошо согласуется с совпадением положений линий  $607.5\text{ cm}^{-1}$  у всех исследованных образцов. Заметим, что оба высказанные предположения о природе линии  $607.5\text{ cm}^{-1}$  не исключают друг друга.

В ходе экспериментов также было отмечено, что линия  $607.5\text{ cm}^{-1}$  уменьшается по интенсивности при длительной засветке, при этом резко возрастала интенсивность более широкой полосы — около  $295\text{ cm}^{-1}$ . Как известно, большинство солей, содержащих серебро, проявляют фоточувствительность. В нашем случае не было отмечено уменьшения интенсивности других линий, кроме  $607.5\text{ cm}^{-1}$ . По аналогии это наблюдение подтверждает, что серебро входит составной частью в КП — материал треугольных кристаллов.

С учетом комплекса всех экспериментальных фактов наблюдение линии  $607.5\text{ cm}^{-1}$  в спектре рассеяния света треугольными кристаллами однозначно свидетельствует о наличии внутреннего упорядочения, в том числе об упорядоченном расположении серебра. Отмеченная фоточувствительность линии дополнительно подтверждает то, что серебро входит в кристаллическую решетку, т.е. обнаруженные кристаллы являются металлоорганическими полимерами на базе феназина и серебра.



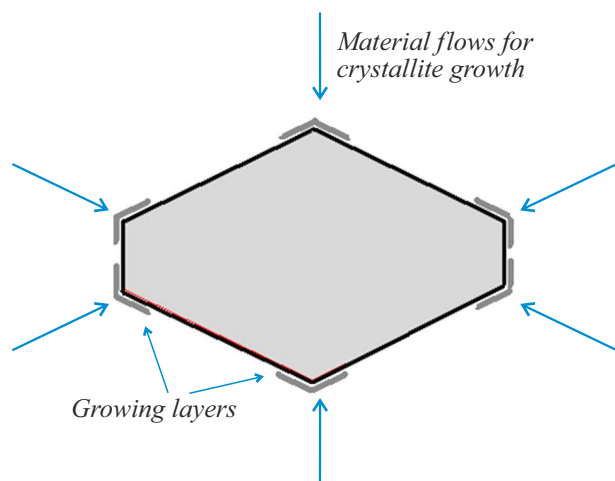
## 5. Возможные механизмы образования кристаллов с симметрией $C_3$

Необычной является форма синтезированных квазидвумерных кристаллов. Как хорошо видно из изображений электронной (РЭМ) и оптической микроскопии, это достаточно совершенные плоские, и, по-видимому, равносторонние треугольники, с размерами от микрона до десятка микрон — т.е. вполне макроскопические объекты.

Наблюдение подобных объектов рождает некоторые вопросы: почему симметрия этих кристаллов отличается от симметрии элементов внутреннего строения (феназина)? Ведь типом симметрии феназина (и их стыковки) является ось шестого порядка, тогда как внешний вид кристаллов отвечает пониженной симметрии  $C_3$ . Какой механизм роста отвечает за такое понижение симметрии?

Можно предположить, что превращение шестиугольных зародышей в треугольные кристаллы может происходить за счет анизотропии транспортных потоков кристаллизующегося вещества. Как упоминалось, объединение молекул феназина в  $2D$ -полимер обуславливается связью через противоионы — анионы  $\text{NO}_3^-$ . Благодаря локализованным зарядам противоионов зародыш кристалла может обладать электрическим полем. Вблизи вершин зародыша кристалла это поле будет существенно больше, чем вблизи граней. В свою очередь, электрическое поле вблизи вершин является фактором усиления дрейфа молекул, обладающих дипольным моментом, по направлению к вершинам зародыша.

Другими словами, описанный механизм не является собственно механизмом роста кристалла, но в микроскопическом масштабе обеспечивает преимущественный приток материала к вершинам растущего кристаллита. Последующий механизм роста граней кристаллита не столь существенен. Рост граней может продолжаться,



**Рис. 7.** Иллюстрация механизма роста треугольных кристаллов.

например, уже по механизму продвижения ступени. Для нашей гипотезы важно, что процесс роста подпитывается материалом со стороны вершин кристаллического зародыша.

Процесс формирования кристаллитов проиллюстрирован на рис. 7. При таком механизме роста, когда материал для кристаллизации поставляется с вершин шестиугольника, более узкие грани будут зарастать быстрее и, в конечном итоге, могут зарости до превращения грани в вершину. Таким образом, механизм, усиливающий массоперенос вблизи вершин зародышей кристаллов, может обеспечить понижение симметрии исходных шестиугольных зародышей. Выбор направления преимущественного роста может осуществляться за счет незначительной начальной асимметрии формы зародыша или условий кристаллизации. Предложенный механизм не найден нами в литературе.

На микроэлектронной фотографии (рис. 3) можно видеть кристаллит в переходной форме — незавершенного ромба с углами около  $60^\circ/120^\circ$ , что служит хорошей дополнительной иллюстрацией к предложенному механизму. Также в пользу возможности существования такого механизма можно привести данные работы [33], где наблюдались органические кристаллиты в форме четырехугольных пластин, близких по форме к квадратам, но деформированных (вытянутых) по направлению к вершинам.

## Заключение

В работе сообщается о синтезе и изучении свойств кристаллов КП на основе феназина. Наблюдавшиеся кристаллы представляют собой плоские образования в форме правильных треугольников, по-видимому, толщиной в несколько молекулярных слоев. Подтверждением упорядоченного внутреннего строения являются спектры комбинационного рассеяния этих кристаллов и рентгеноструктурные данные. Предложен механизм, который может обуславливать понижение кристаллической симметрии  $C_6$ , соответствующей симметрии структурных элементов до симметрии  $C_3$ , описывающей габитус обнаруженных кристаллов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] X. Tan, S. Shahgaldi, X. Li. *Adv. Appl. Energy*, **4**, 100071 (2021). DOI: 10.1016/j.adapen.2021.100071
- [2] T.H. Zhang, X.Y. Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (44), 13520 (2007). DOI: 10.1021/ja073598k
- [3] Z.Y. Tang, N.A. Kotov, M. Giersig. *Science*, **297** (5579), 237 (2002). DOI: 10.1126/science.1072086

- [4] H. Zheng, R.K. Smith, Y.-W. Jun, C. Kisielowski, U. Dahmen, A.P. Alivisatos. *Science*, **324** (5932), 1309 (2009). DOI: 10.1126/science.1172104
- [5] R.W. Huigens, Y. Abouelhassan, H. Yang. *Chem. Bio. Chem.*, **20** (23), 2885 (2019). DOI: 10.1002/cbic.201900116
- [6] A. Biessy, M. Filion. *Environ. Microbiol.*, **20** (11), 3905 (2018). DOI: 10.1111/1462-2920.14395
- [7] M. Tran, K. Kline, Y. Qin, Y. Shen, M.D. Green, S. Tongay. *Appl. Phys. Rev.*, **6** (4), 041311 (2019). DOI: 10.1063/1.5110895
- [8] L.S. Xie, G. Skorupskii, M. Dinca. *Chem. Rev.*, **120** (16), 8536 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00766
- [9] W.H. Zachariasen. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals* (Dover Publications, NYC, 1967)
- [10] S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, Y. Tokura. *Nature Mater.*, **4**, 163 (2005). DOI: 10.1038/nmat1298
- [11] Y. Sun, Y. Xia. *Advanced Mater.*, **15** (9), 695 (2003). DOI: 10.1002/adma.200304652
- [12] H. Cai, Y. Gu, Y.-C. Lin, Y. Yu, D.B. Geohegan, K. Xiao. *Appl. Phys. Rev.*, **6** (4), 041312 (2019). DOI: 10.1063/1.5123487
- [13] M.D. Eddleston, K.E. Hejczyk, A.M.C. Cassidy, H.P.G. Thompson, G.M. Day, W. Jones. *Crystal Growth Design*, **15** (5), 2514 (2015). DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00295
- [14] L. Cartier, T. Okihar, B. Lotz. *Macromolecules*, **30** (20), 6313 (1997). DOI: 10.1021/ma9707998
- [15] Y. Wang, H. Wu, J. Fraser. *Stoddart. Acc. Chem. Res.*, **54** (8), 2027 (2021). DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00108
- [16] О.С. Аванесян, В.А. Бендерский, В.Х. Брикентштейн, В.Л. Броуде, А.Г. Лаврушко, И.И. Тартаковский, П.В. Филиппов. *Квант. электрон.*, **4** (4), 725 (1977).
- [17] Р. Кан, О. Дермер. *Введение в химическую номенклатуру* (Химия, М., 1983) [R.S. Cahn, O.C. Dermer. *Introduction to Chemical Nomenclature*, 5th Edition (Butterworths, London / Boston, 1979)
- [18] W.C. Cornell, Y. Zhang, A. Bendebury, A.J.W. Hartel, K.L. Shepard, L.E.P. Dietrich. *Biofilm*, **2**, 100025 (2020). DOI: 10.1016/j.biofilm.2020.100025
- [19] F.A. Kroger, H.J. Vink. *Solid State Phys.*, **3**, 307 (1956). DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60135-6
- [20] C. Slabbert, M. Rademeyer. *J. Coord. Chem.*, **70** (4), 676 (2017). DOI: 10.1080/00958972.2016.1263390
- [21] N. Judas, K. Habijanec, G. Trajbar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **641** (1), 63 (2016). DOI: 10.1080/15421406.2016.1241339
- [22] S. Roy, H.M. Titi, I. Goldberg. *Cryst. Eng. Comm.*, **18** (19), 3372 (2016). DOI: 10.1039/C6CE00518G
- [23] Q.-S. Dong, J.-H. Su, S.-D. Gong, Q.-S. Li, Y.-X. Zhao, B. Wu, X.-J. Yang. *Organometallics*, **32** (9), 2866 (2013). DOI: 10.1021/om400130m
- [24] J.-A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, V. Pruneda. *Organometallics*, **31** (3), 941 (2012). DOI: 10.1021/om200983a
- [25] P.J. Steel, C.M. Fitchett. *Coord. Chem. Rev.*, **252** (8–9), 990 (2008). DOI: 10.1016/j.ccr.2007.07.018
- [26] S. Kapileswar, R.R. Sudipta, A.K. Chakraborti. *Chem. Comm.*, **52** (5), 922 (2016). DOI: 10.1039/C5CC08640J
- [27] S. Beckmann, C. Welte, X. Li, Y.M. Oo, L. Kroeninger, Y. Heo, M. Zhang, D. Ribeiro, M. Lee, M. Bhadbhade, C.E. Marjo, J. Seidel, U. Deppenmeier, M. Manefield. *Energy Environ. Sci.*, **9** (2), 644 (2016). DOI: 10.1039/C5EE03085D
- [28] М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, С.Г. Конников, А.В. Бобыль, Н.С. Будкина. *ЖТФ*, **85** (11), 1 (2015). [M.E. Boiko, M.D. Sharkov, A.M. Boiko, S.G. Konnikov, A.V. Bobyl, N.S. Budkina. *Tech. Phys.*, **60** (11), 1575 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215110067]
- [29] T. Itaya, M. Ichihara, M. Sugibayashi, L.H. Tai, K. Ohta. *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, **503** (1), 69 (2009). DOI: 10.1080/15421400902841395
- [30] ICDD Card # 01-071-3762
- [31] G. Davis, P.J. Thornalley. *BBA Bioenergetics*, **724** (3), 456 (1983). DOI: 10.1016/0005-2728(83)90106-8
- [32] G.L. Bottger, C.V. Damsgard. *J. Chem. Phys.*, **57** (3), 1215 (1972). DOI: 10.1063/1.1678379
- [33] C. Zhou, J. Han, G. Song, R. Guo. *Macromolecules*, **40** (20), 7075 (2007). DOI: 10.1021/ma071400a