

УДК 539.23

А. В. Казак, Н. В. Усольцева, А. И. Смирнова, А. С. Кашицын, М. И. Ковалёва

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА

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

С целью исследования влияния особенностей молекулярной структуры на надмолекулярную организацию в плавающих слоях на границе фаз вода-воздух, с помощью ленгмюровской технологии изучено шесть новых дискотических смешанно-замещенных производных фталоцианина и их гольмиевых комплексов. Смоделирована упаковка молекул исследуемых соединений в монослоевых структурах на поверхности воды. Рассчитаны размеры элементарной ячейки монослоя. Проанализирована зависимость надмолекулярной упаковки от структуры производных фталоцианина и установлено, что у всех исследованных соединений при формировании монослоя в процессе поджатия происходит вытеснение алифатических заместителей из плоскости гетероцикла в воздушную фазу, что сужает область существования стабильного монослоя.

Ключевые слова: фталоцианин, ванна Ленгмюра-Блоджетт, модели, плавающие слои.

A. V. Kazak, N. V. Usol'tseva, A. I. Smirnova, A. S. Kashitsyn, M. I. Kovaleva

MODELLING OF SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION OF MIX-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE DERIVATIVES IN FLOATING LAYERS

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

In order to define the influence of molecular structure peculiarities on the supramolecular organization in floating layers on the water-air phases boundary, six new discotic mix-substituted phthalocyanine derivatives and their holmium complexes were studied by means of Langmuir technology. Molecule packing of the studied compounds in monolayer structures on the water surface was simulated. The monolayer elementary cell sizes were calculated. The dependence of supramolecular packing on the structure of phthalocyanine derivatives was analyzed. It was found out that while forming a monolayer in the process of compression all the studied complexes have a displacement of aliphatic substituents from the heterocycle plane into the air phase, which narrows the existence area of the stable monolayer.

Key words: phthalocyanine, Langmuir-Blodgett trough, models, floating layers.

Введение

В настоящее время все большее внимание ученых привлекают пленки, полученные методом Ленгмюра – Блоджетт [1–4]. Это обусловлено тем, что данная технология позволяет получать не только регулярные однокомпонентные слои с молекулярным контролем их толщины, но и создавать усложненные структуры с желаемой комбинацией различных материалов, что позволяет получать устройства нового поколения с улучшенными характеристиками. С помощью техники Ленгмюра – Блоджетт получают пленки, используемые в OLED структурах, сенсорах, оптических устройствах и солнечных батареях [5–8]. Актуальность изучения плавающих слоев и пленок Ленгмюра – Блоджетт производных фталоцианина обусловлена тем, что свойства получаемых устройств в значительной мере зависят от надмолекулярной организации получаемых пленок, которая, в свою очередь, зависит от структуры плавающих слоев и химического строения образующих их соединений [9–15]. Поэтому в настоящей работе, в продолжение ранее проводимых исследований [9, 11, 13, 16, 17] проводилось моделирование и изучалась надмолекулярная организация плавающих слоев смешанно-замещенных производных фталоцианина

(Фц), содержащих донорные и акцепторные заместители в структуре одной молекулы: 1,4,8,11,15,18-гексаоктилокси-23,24-дихлорфталоцианин (**A₃B**) (соединение **I**), 1,4,15,18-тетраоктилокси-9,10,23,24-тетрахлорфталоцианин (**ABAB**) (соединение **II**), 1,4,8,11-тетраоктилокси-16,17,23,24-тетрахлорфталоцианин (**AABB**) (соединение **III**) и их гольмиевые комплексы (соединения **IV–VI**) (рис. 1).

Эксперимент

С целью исследования связи между молекулярной структурой дискотических производных фталоцианина, их надмолекулярной упаковкой и свойствами было изучено шесть новых соединений: лиганды смешанно-замещенных производных фталоцианина (соединения **I–III**, рис. 1) и их гольмиевые комплексы (соединения **IV–VI**, рис. 1). Их синтез осуществлялся по методу, описанному ранее [18]. В качестве растворителя в работе был использован хлороформ дополнительно очищенный перегонкой (фирмы ЭКОС-1).

Построение моделей молекул соединений **I–VI** и расчет их геометрических характеристик выполнены в программе HyperChem (по методу, описанному ранее [19]).

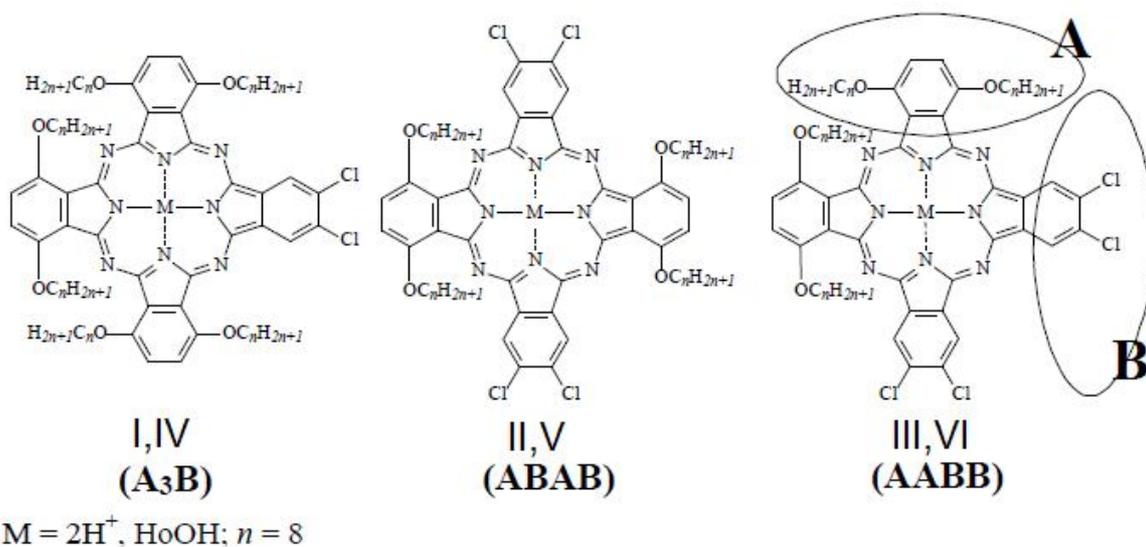


Рис. 1. Графическая формула и условные обозначения исследуемых соединений **I–VI**

Ленгмюровские слои формировали из растворов соединений **IV** ($C = 0,024 \%$), **VI** ($C = 0,024 \%$) в хлороформе на установке фирмы НТ-МДТ (Зеленоград, Россия) в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности s . Скорость сжатия слоя составляла $50 \text{ см}^2/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение

При моделировании монослоевых структур молекулы соединений расставлялись как можно плотнее друг к другу, но так, чтобы атомы соседних молекул находились на расстоянии не меньшем ван-дер-ваальсова радиуса. При

моделировании слоев молекулы **Фц** располагали в одной плоскости, что соответствует монослоевой упаковке. Сформированный монослой помещался на поверхность смоделированного ранее объема воды. После оптимизации получалась модель мономолекулярного слоя на поверхности воды, состоящая из нескольких молекул (рис. 2, 3). По полученным данным рассчитывали модельную площадь элементарной повторяющейся ячейки. Рассчитанную площадь затем сравнивали с площадями, полученными в эксперименте, и на основании получившихся результатов делали вывод о структуре слоя.

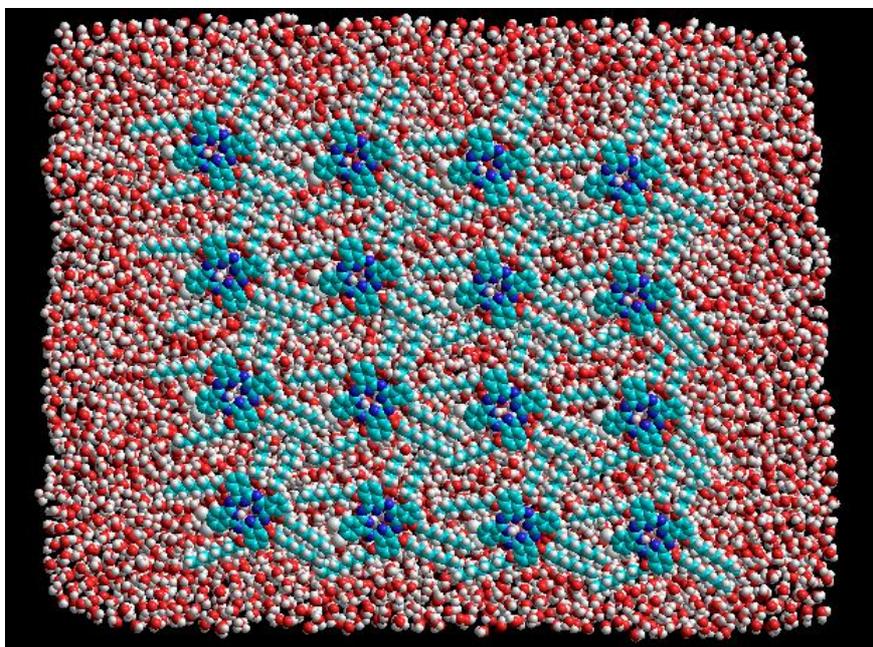


Рис. 2. Модель монослоевой упаковки (с расположением молекул в уз проекции) на поверхности воды (вид сверху)

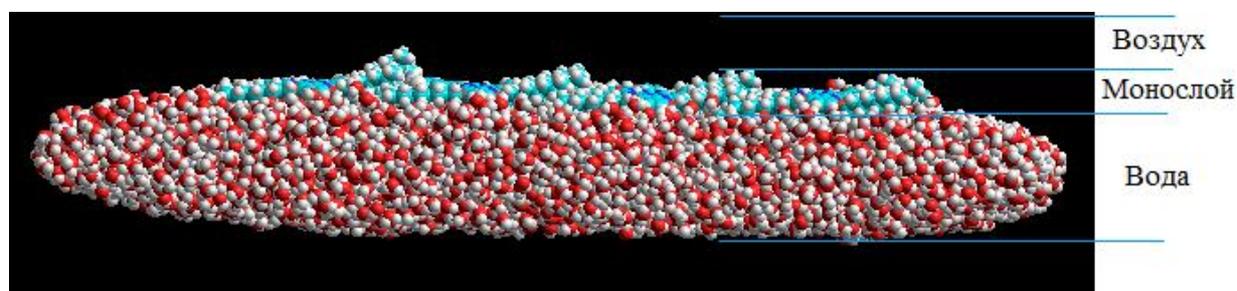


Рис. 3. Модель монослоевой упаковки (с расположением молекул в уз проекции) на поверхности воды (вид сбоку)

Геометрические характеристики модельных мономолекулярных упаковок исследуемых соединений представлены в таблице.

В результате поведенного комплекса исследований было установлено, что у изученных соединений не происходит формирования стабильного монослоя с плоским расположением молекул. У данных соединений при поджатии барьеров алифатические заместители вытесняются из плоскости гетероцикла в воздушную фазу. В результате у исследуемых производных фталоцианина существование стабильного монослоя

возможно только в узком диапазоне площадей, приходящихся на одну молекулу в слое (1,9–1,1 нм², исключение составляют соединения типа АВВВ: до 0,75 нм²) и поверхностных давлений (рис. 4). Причем с течением времени на некоторых участках слоя молекулы фталоцианина переходят во второй слой, разряжая тем самым напряжение в монослое. В дальнейшем на поверхности воды при отсутствии изменения внешних условий одновременно существуют как области монослоя (причем с разным углом наклона гетероцикла к разделу фаз вода-воздух), так и области бислоя.

Геометрические характеристики молекул соединений I–VI

Соединение	Расположение молекул в слое	Площадь тени, нм ²	Площадь в плотнейшей упаковке, нм ²
1	2	3	4
I (A₃B)	Плоско (на ребре)	2,93 (1,47)	5,39 (2,33)
II (ABAB)	Плоско (на ребре)	2,54 (0,55)	4,25 (0,8)
III(AABB)	Плоско (на ребре)	2,44 (1,1)	4,53 (2,2)
IV (A₃BH₀)	Плоско (на ребре)	2,61 (1,67)	5,55 (2,33)
V (ABABH₀)	Плоско (на ребре)	2,57 (0,61)	4,36 (0,95)
VI (AABBH₀)	Плоско (на ребре)	2,5 (0,97)	4,46 (2,49)

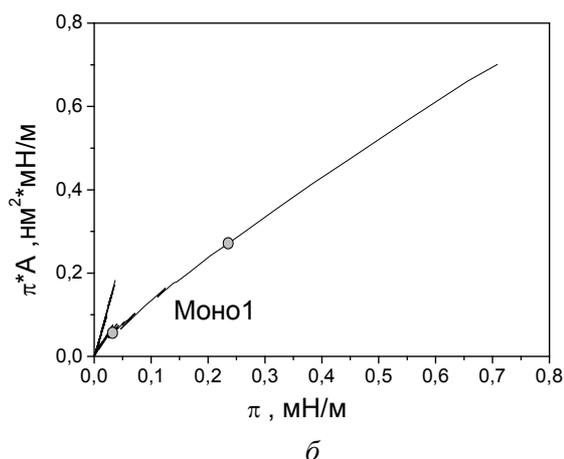
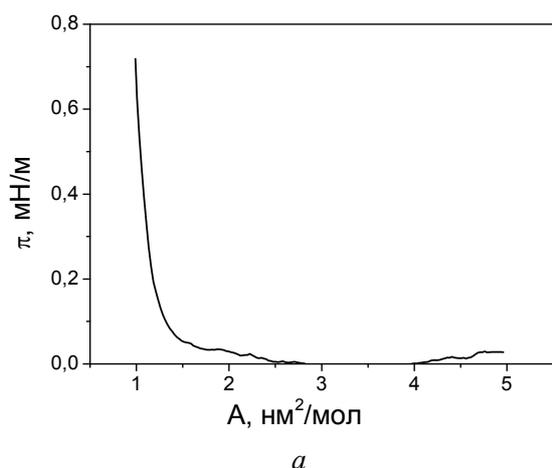


Рис. 4. π -A изотерма (а) и πA - π график (б) для соединения IV (A₃BH₀), (c = 66 %)

Полученные результаты подтверждаются при исследовании плавающих слоев. Так, соединение **IV** (A_3VH_0) формирует монослой с площадью, приходящейся на одну молекулу в слое, равной $1,1 \text{ нм}^2$ (рис. 4, б). Если оставить на некоторое время полученный слой, то поверхностное давление будет снижаться, что подтверждает локальное образование бислоя.

Выводы

Впервые методом Ленгмюра – Блоджетт получены плавающие слои дискотических смешанно-замещенных производных фталоцианина, содержащих донорные и акцепторные заместители в структуре одной молекулы. Определена надмолекулярная организация исследуемых лигандов фталоцианина и их металлокомплексов в плавающих слоях (на основании модели Фольмера). Построены модели их надмолекулярной организации на поверхности воды и рассчитаны параметры элементарных 2D ячеек. На примере новых смешанно-замещенных производных фталоцианина и их металлокомплексов установлены закономерности влияния молекулярной структуры соединений на надмолекулярную организацию в тонких пленках. Показано также, что для соединений данного класса характерно при формировании монослоя в процессе поджатия вытеснение алифатических заместителей из плоскости гетероцикла в воздушную фазу, что приводит к сужению области существования стабильного монослоя.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за предоставленные производные фталоцианина д-ру хим. наук, проф. Шапошникову Г. П. и д-ру хим. наук Галанину Н. Е. (ИГХТУ).

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ, № 4.106.2014К и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 14-02-31415 мол_а и 13-03-00481 а)

Список литературы / References

1. Roy Dhrubojyoti, Das Nayan Mani, Nanda Shakti, Gupta P. S. Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir–Blodgett thin film on annealing // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 42514–42522.
2. Блинов Л. М., Лазарев В. В., Палто С. П., Юдин С. Г. Гигантский квадратичный электрооптический эффект при переключении поляризации в сверхтонких пленках сегнетоэлектрического полимера // ЖЭТФ. 2012. Т. 141, № 3. С. 790–797. [Blinov L. M., Lazarev V. V., Palto S. P., Yudin S. G. Giant quadratic electro-optical effect during polarization switching in ultrathin ferroelectric polymer films // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2012. Vol. 114, № 4. P. 691–697].
3. Jesús M. Fernández-Hernández, Luisa De Cola, Henk J. Bolink, Miguel Clemente-León, Eugenio Coronado, Alicia Forment-Aliaga, Angel López-Muñoz, Diego Repetto. White Light-Emitting Electrochemical Cells Based on the Langmuir–Blodgett Technique // Langmuir. 2014. Vol. 14, Iss. 30. P. 14021–14029.
4. Kazak A. V., Usol'tseva N. V., Yudin S. G., Sotsky V. V., Semeikin A. S. Influence of meso-substituted tetraphenylporphyrin derivatives structure on their supramolecular organization in floating layers and Langmuir–Blodgett films // Langmuir. 2012. Vol. 28, Iss. 49. P. 16951–16957.
5. Yajie Yang, Xiaojie Yang, Wenyao Yang, Shibin Li, Jianhua Xu, Yadong Jiang Ordered and ultrathin reduced graphene oxide LB films as hole injection layers for organic light-emitting diode // Nanoscale Res Lett. 2014. Vol. 9. P. 537.
6. Hussain S. A., Deb S., Bhattacharjee D. Langmuir–Blodgett Films a unique tool for molecular electronics // J. Sc. Dev. Res. 2005. Vol. 4. P. 1–8.
7. Kaafarani B. R. Discotic liquid crystals for optoelectronic applications // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 378–396.
8. Pohekailov S., Nozar J., Nespurek S., Rakusan J., Karaskova M. Interaction of nitrogen dioxide with sulfonamide-substituted phthalocyanines: towards NO₂ gas sensor // Sensors Actuators B. 2012. Vol. 169. P. 1–9.
9. 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. Vol. 87, Iss. 8. P. 801–813.
10. Pellegrino G., Alberti A., Condorelli G. G., Giannazzo F., La Magna A., Paoletti A. M., Pennesi G., Rossi G., Zanotti G. Study of the Anchoring Process of Tethered Unsymmetrical Zn-Phthalocyanines on TiO₂ Nanostructured Thin Films // Journal of physical chemistry. C. 2013. Vol. 117. P. 11176.

11. Казак А. В., Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Лукьянов И. Ю., Юдин С. Г. Оптические свойства пленок Ленгмюра – Блоджетт производных тетрафенилпорфина и смешанно-замещенных производных фталоцианина // 24-я Междунар. Крымская конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2014). Севастополь, 7–13 сентября 2014. С. 761–762 [Kazak A. V., Usol'tseva N. V., Smirnova A. I., Luk'yanov I. Yu., Yudin S. G. Opticheskie svoystva plenok Lengmyura-Blodzhett proizvodnykh tetrafenilporfina i smeshanno-zameshchennykh proizvodnykh ftalotsianina (Optical properties of Langmuir – Blodgett films of tetraphenylporphin derivatives and mix-substituted phthalocyanine derivatives) // 24th Intern. Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (CriMiCo'2014). Sevastopol, 7–13 September 2014. P. 761–762 (in Russian)].
12. 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 // Journal of Physics D: Applied Physics. 2014. Vol. 47. P. 245103.
13. Казак А. В., Лукьянов И. Ю., Усольцева Н. В., Юдин С. Г. Сравнительный анализ структуры ленгмюровских пленок производных тетрафенилпорфина и смешанно-замещенных фталоцианинов // 23-я Междунар. Крымская конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2013). Севастополь. 8–13 сентября 2013. С. 796–797 [Kazak A. V., Luk'yanov I. Yu., Usol'tseva N. V., Yudin S. G. Sravnitel'nyy analiz struktury lengmyurovskikh plenok proizvodnykh tetrafenilporfina i smeshanno-zameshchennykh ftalotsianinov (Comparative analysis of the structure of Langmuir – Blodgett films of tetraphenylporphin derivatives and mixed-substituted phthalocyanines) // 23rd Intern. Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (CriMiCo'2013). Sevastopol, 8–13 September 2013. P. 796–797 (in Russian)].
14. Roy Dhrubojyoti, Das Nayan Mani, Gupta M., Ganesan V., Gupta P. S. Optical And Surface Morphology Study of Zinc Phthalocyanine Langmuir Blodgett Thin Film // AIP Conference Proceedings. 2014. Vol. 1591. P. 968.
15. Казак А. В., Усольцева Н. В., Юдин С. Г., Быкова В. В., Семейкин А. С. Надмолекулярная организация ленгмюровских пленок мезо-замещенных производных порфирина // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2. С. 52–58. [Kazak A. V., Usol'tseva N. V., Yudin S. G., Bykova V. V., Semeikin A. S. Nadmolekulyarnaya organizatsiya lengmyurovskikh plenok mezo-zameshchennykh proizvodnykh porfirina (Supramolecular structure of meso-substituted porphyrin derivatives langmuir films) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2011. Iss. 2. P. 52–58 (in Russian)].
16. Kazak A., Usol'tseva N., Bykova V., Semeikin A., Yudin S. Influence of meso-substituted porphyrins molecular structure on their self-organization in floating layers // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2011. Vol. 541. P. 266–272.
17. Kazak A., Usol'tseva N. Supramolecular organization of porphyrin derivatives in the Langmuir films // Functional materials. 2011. Vol. 18, Iss. 1. P. 24–28.
18. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П., Смирнова А. И., Казак А. В., Усольцева Н. В. Синтез, спектральные и мезоморфные свойства смешанно-замещенных фталоцианинов на основе 3,6-диоктилорфталонитрила и 4,5-дихлорфталоцианина, а также их комплексов с гольмием // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2014. Т. 14, № 4. С. 74–84. [Galanin N. E., Shaposhnikov G. P., Smirnova A. I., Kazak A. V., Usol'tseva N. V. Sintez, spektral'nye i mezomorfnye svoystva smeshanno-zameshchennykh ftalotsianinov na osnove 3,6-dioktiloksifthalonitrila i 4,5-dikhlorftalonitrila, a takzhe ikh kompleksov s gol'miem (Synthesis, spectral and mesomorphic properties of mix-substituted phthalocyanines based on 3,6-dioctylorophthalonitrile and 4,5-dichlorophthalonitrile, and their holmium complexes) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2014. Vol. 14, № 4. P. 74–84 (in Russian)].
19. 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 // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4. С. 90–97. [Kazak A. V., Usol'tseva N. V., Bykova V. V., Semeikin A. S., Yudin S. G. Sravnitel'nyy analiz nadmolekulyarnoy organizatsii v plavayushchikh sloyakh mezo-zameshchennykh tetrafenilporfirinov (Comparative analysis of supramolecular organization in floating layers of meso-substituted tetraphenylporphyrines) // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie (Liq. Cryst. & Appl. Russ. J.). 2010. Iss. 4. P. 90–97 (in Russian)].

Поступила в редакцию 14.11.2014 г.