

УДК 539.23

А. В. Казак, Н. В. Усолицева, В. В. Быкова, А. С. Семейкин*, С. Г. Юдин**

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ
В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ мезо-ЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ**

**COMPARATIVE ANALYSIS OF SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION
IN FLOATING LAYERS OF *meso*-SUBSTITUTED
TETRAPHENYLPORPHYRINES**

Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: s_kazak@list.ru

*Ивановский государственный химико-технологический университет

** Институт Кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва

С целью исследования влияния особенностей молекулярной структуры на надмолекулярную организацию в тонких пленках, изучено 15 новых мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов с замещением алкоксигруппами (от $-OC_4H_9$ до $-OC_{16}H_{33}$) в орто- или пара-позициях. Исследована зависимость надмолекулярной упаковки от структуры порфиринов.

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

In order to investigate the influence of molecular structure features on the supramolecular organization in thin films, 15 new meso-substituted tetraphenylporphyrines and their metal complexes (substituted by alkoxygroups from $-OC_4H_9$ to $-OC_{16}H_{33}$ in ortho- or para-positions) were studied. Dependence of the supramolecular package on the porphyrines structure was analyzed.

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

Порфирины, имеющие важное биологическое значение, широко распространены в природе. Они также используются в технике, медицине, промышленности [1, 2]. В связи с этим особый интерес и актуальность приобретают вопросы влияния вариации их структуры на физико-химические свойства молекулярных систем. Актуальной задачей при реализации нового поколения молекулярных устройств является получение структур с регулярным молекулярным разрешением [3, 4], что носит название «молекулярная архитектура». Техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) представляется наилучшим методом для получения таких структур [3]. Используя данную технологию можно получать усложненные структуры с комбинацией различных материалов.

Материалы и методы исследования

С целью исследования связи между молекулярной структурой производных порфирина, их надмолекулярной упаковкой и свойствами, было изучено 15 новых

соединений с мезо-замещением в молекуле (рис. 1). Их синтез осуществлялся по методу, описанному ранее [5, 6].

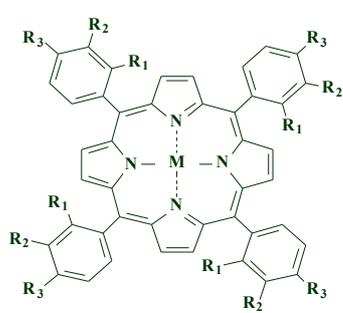
	I	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₄ H ₉
	II	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
	III	M = 2H	R ₁ = -OC ₄ H ₉	R ₂ = H	R ₃ = H
	IV	M = 2H	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
	V	M = Cu	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
	VI	M = Cu	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
	VII	M = Zn	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
	VIII	M = Zn	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
	IX	M = Ni	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
	X	M = Ni	R ₁ = -OC ₁₆ H ₃₃	R ₂ = H	R ₃ = H
	XI	M = Pd	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = -OC ₁₆ H ₃₃
	XII	M = 2H	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = H
	XIII	M = Cu	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = H
	XIV	M = Zn	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = H
	XV	M = Ni	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = H

Рис. 1. Химическая структура соединений I – XV

Построение моделей молекул соединений I – XV и расчет их геометрических характеристик выполнены в программе HyperChem версия 7.5 (метод расчетов ММ+).

Ленгмюровские слои формировали из растворов соединений I (C = 0,0445 %), II (C = 0,0296 %), III (C = 0,0245 %), IV (C = 0,0249 %), V (C = 0,03597 %), VI (C = 0,0445 %), VII (C = 0,0415 %), VIII (C = 0,0427 %), IX (C = 0,0402 %), X (C = 0,05053 %), XI (C = 0,0481 %), XII (C = 0,043 %), XIII (C = 0,0449 %), XIV (C = 0,0365 %) и XV (C = 0,0441 %) в хлороформе на установке фирмы ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» (Москва) в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности с. Скорость сжатия слоя составляла 55 см²/мин.

Анализ изотерм сжатия плавающих слоев с применением уравнения Фольмера

Надмолекулярная организация в тонких пленках исследуемых соединений была изучена методом Ленгмюра-Блоджетт. Анализ изотерм сжатия ленгмюровских слоев исследуемых производных порфиринов позволяет выделить на соответствующих πA - π графиках несколько линейных участков, соответствующих стабильному состоянию слоя (рис. 2): значение площади, приходящейся на молекулу (A_{mol}), и область давлений (границы указаны на графике точками), в которой реализуется данное состояние.

Для определения структуры слоя исследуемого соединения во внимание были приняты следующие соображения. Известно, что уравнение состояния для идеального двумерного газа имеет вид

$$\pi A = kT. \quad (1)$$

В 1925 году М. Фольмер предложил следующее уравнение состояния реального двумерного газа:

$$\pi(A - A_{\text{mol}}) = \text{const}, \quad (2)$$

где A_{mol} – площадь, приходящаяся на молекулу в предельно сжатом слое.

Таким образом, характеристики слоев могут определяться из экспериментальных данных через построение графика $\pi A = f(\pi)$.

Графики $\pi A = f(\pi)$ состоят из линейных и нелинейных участков. Линейные участки соответствуют стабильным состояниям, в которых сохраняется какая-либо физическая характеристика слоя. В случае πA - π графика в пределах стабильного состояния сохраняется площадь структурного элемента (A_{mol}). В качестве примера на рис. 2 показан πA - π график для соединения III ($c = 19\%$).

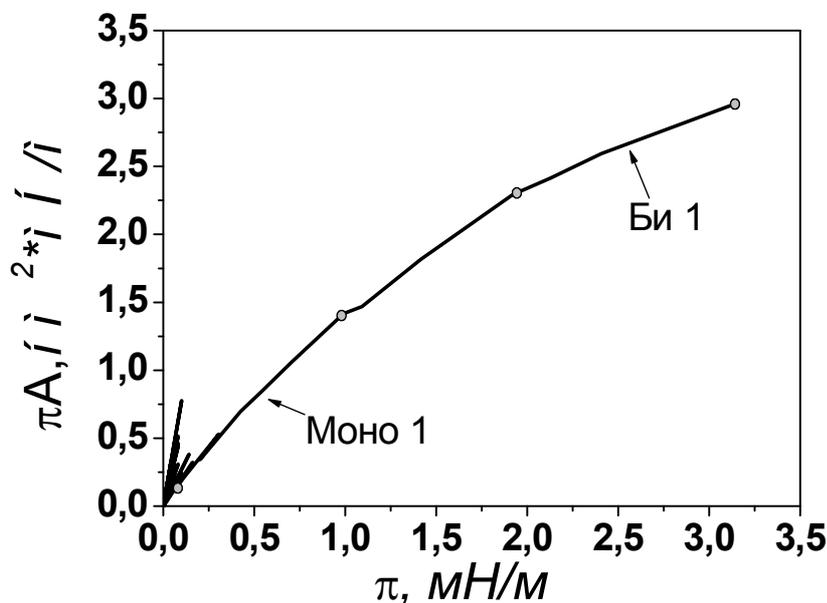


Рис. 2. πA - π график для соединения III ($c = 19\%$)

Для анализа состояния слоя на поверхности воды, была построена (в программе HyperChem) модель молекулы исследуемого соединения с учетом длин межатомных связей и валентных углов, а также модель ее слоев. На основании этих моделей были рассчитаны геометрические характеристики отдельных молекул и слоев. Расчеты проводились с помощью программы HyperChem для моделирования химических соединений.

Тангенс угла наклона каждого линейного участка определяет соответствующую площадь, приходящуюся на одну молекулу в данном фазовом состоянии.

Выделение линейных участков на π - A графиках выполнялось с использованием метода наименьших квадратов. Коэффициент корреляции был не менее 0,999.

Структуру слоя характеризовали углом наклона молекул в стеке относительно границы раздела воздух – вода (ψ) [7].

Компьютерное моделирование плавающих слоев мезо-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфинов и их металлокомплексов

Молекулярные упаковки моделировались с помощью пакета программ HyperChem 7.5. Для построения однородной молекулярной упаковки использовалась молекула, предварительно построенная и геометрически оптимизированная.

В основе геометрической оптимизации лежат расчеты по методу молекулярной механики. Метод молекулярной динамики разрабатывался для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой сис-

темы и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи, что делает его, с одной стороны, наиболее общим, а с другой – резко увеличивает необходимые ресурсы.

В методе молекулярной динамики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, которые взаимодействуют друг с другом посредством потенциальных полей, задаваемых эмпирически. Потенциальная энергия взаимодействия зависит от длины связей, углов связи, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (в том числе сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий и водородных связей). В этих расчетах силы, действующие на атомы, представляются в виде функций координат атомов.

Молекулы располагали как можно плотнее друг к другу, но так, чтобы атомы соседних молекул располагались на расстоянии не меньшем ван-дер-ваальсова радиуса. При моделировании слоев молекулы располагали в одной плоскости, что соответствует монослоевой упаковке. После оптимизации получалась модель мономолекулярного слоя, состоящая из нескольких молекул (рис. 3). По полученным данным рассчитывали модельную площадь элементарной повторяющейся ячейки. Рассчитанную площадь затем сравнивали с площадями, полученными в эксперименте, и на основании полученных результатов делали вывод о структуре слоя.

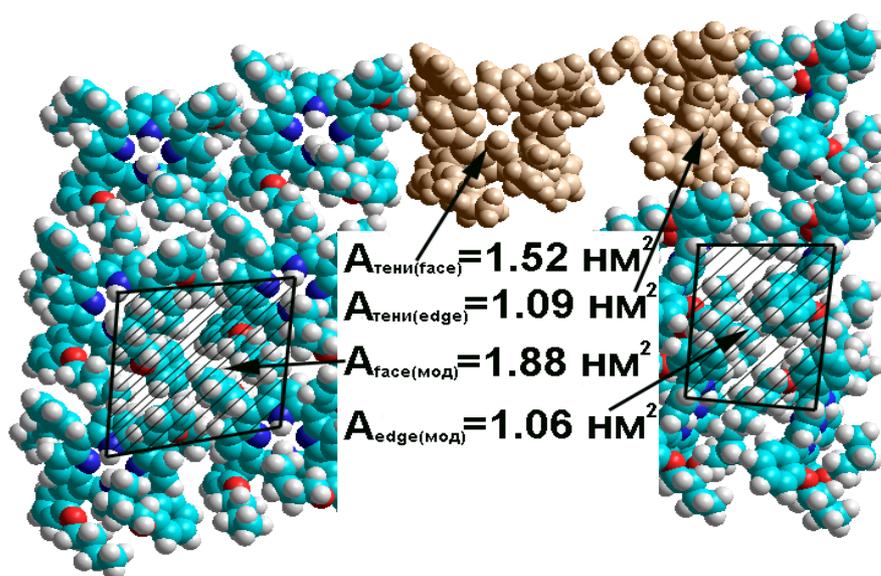


Рис. 3. Монослоевая упаковка молекул соединения III face-on и edge-on (построена с помощью программы HyperChem)

Геометрические характеристики модельных мономолекулярных упаковок исследуемых соединений представлены в таблице.

Типы расположения молекул и их геометрические характеристики

Соединение	Расположение молекул в слое	Площадь тени, нм^2	Площадь в плотнейшей упаковке, нм^2
III	face-on	1,52	1,88
	edge-on	1,09	1,06
I	face-on	2,00	3,38
	edge-on	1,00	0,96
IV	face-on	3,39	3,64
	edge-on	2,76	3,36
II	face-on	3,93	5,29
	edge-on	1,38	1,54
VIII	face-on	3,61	4,13
	edge-on	3,19	6,72
VII	face-on	4,00	6,01
	edge-on	1,37	1,53
VI	face-on	3,65	4,02
	edge-on	2,82	4,44
V	face-on	3,99	5,46
	edge-on	1,64	2,75
IX	face-on	3,98	5,09
	edge-on	1,36	1,56
X	face-on	3,37	3,77
	edge-on	3,00	2,87
XI	face-on	4,00	5,88
	edge-on	1,35	1,63
XII	face-on	1,34	1,76
	edge-on	0,49	0,60
XIII	face-on	1,27	1,58
	edge-on	0,59	0,69
XIV	face-on	1,26	1,58
	edge-on	0,60	0,62
XV	face-on	1,24	1,57
	edge-on	0,55	0,56

Результаты и их обсуждение

У мезо-алкилоксизамещенного тетрафенилпорфина III с заместителем в орто-позиции во всех стабильных состояниях A_{mol} не превышает (даже в области малых давлений при $c = 19\%$) площадь, приходящуюся на молекулу в плотнейшей упаковке, соответствующей face-on расположению молекул (табл.). Следовательно, структура с face-on расположением молекул в исследованном диапазоне исходных поверхностных концентраций не реализуется.

Сравнение A_{mol} с A_{edge} в плотнейшей упаковке данного соединения (табл.) показывает, что при исследуемых исходных степенях покрытия поверхности в области приведенных давлений только при $c = 19\%$ формируется стабильный монослой. Увеличение поверхностного давления (начальной степени покрытия 19%), сопровождается переходом монослоя, молекулы в котором, согласно нашим расчетам, располагаются под углом к поверхности $\psi = 50^\circ$, в бислои ($\psi = 79^\circ$), а в области более высоких c – переходом бислоев в полислои.

Мезо-алкилоксизамещенный тетрафенилпорфин **I** в плавающих слоях склонен к 3D агрегации. Однородные слои начинают формироваться только при начальной степени покрытия поверхности 45% .

Во всех стабильных состояниях A_{mol} не превышает (даже в области малых давлений при $c = 45\%$) площадь, приходящуюся на молекулу в плотнейшей упаковке, соответствующей edge-on расположению молекул. Следовательно, исследуемое соединение не образуют монослоевые структуры.

Сравнение A_{mol} с A_{edge} в плотнейшей упаковке соединения **I** (табл.) показывает, что в области приведенных давлений при исследуемых c формируются только бислои. Повышение начальной степени покрытия поверхности сопровождается увеличением угла наклона молекул относительно раздела фаз вода – воздух от $\psi = 48^\circ$ ($c = 45\%$) до $\psi = 90^\circ$ ($c = 83\%$).

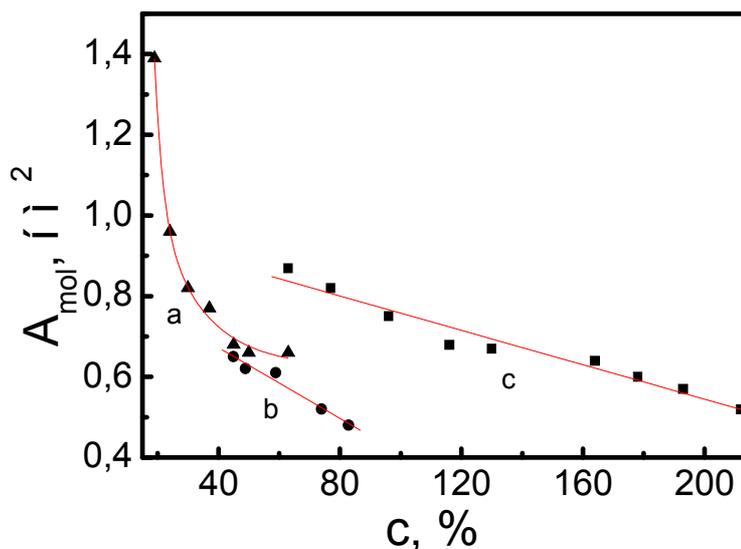


Рис. 4. Зависимости A_{mol} от исходной степени покрытия поверхности c (а – для соединения **III**, б – для соединения **I**, с – для соединения **IV**)

Установлено, что площадь A_{mol} , приходящаяся на молекулу соединения **III**, экспоненциально уменьшается с ростом c согласно выражению $A_{\text{mol}} = 0,62 + 513 \cdot \exp(-c/2,63) + 1,36 \cdot \exp(-c/15,3)$ и стремится к значению $0,62 \text{ nm}^2$ (рис. 4, а). Таким образом, минимально возможная площадь, приходящаяся на молекулу при данных условиях эксперимента, составляет $0,62 \text{ nm}^2$. Для соединения **I** данная зависимость (в пределах проведенных исследований) выражается прямой (рис. 4, б) $A_{\text{mol}} = 0,85 - 0,004 \cdot c$. Площадь A_{mol} , приходящаяся на молекулу соединения **IV** (рис. 4, с), линейно уменьшается

с ростом c (в пределах проведенных исследований) согласно выражению $A_{\text{mol}} = 0,97 - 0,002 \cdot c$.

Итак, *мезо*-алкилоксизамещенный тетрафенилпорфирин с заместителем в *орто*-позиции (соединение **III**) формирует однородные стабильные слои уже при начальной степени покрытия поверхности 19 %. При этом наклон молекул относительно раздела фаз вода – воздух в первом стабильном состоянии составляет $\psi = 50^\circ$. *Мезо*-алкилоксизамещенный тетрафенилпорфирин с заместителем в *пара*-позиции (соединение **I**) образует стабильные слои только начиная с $c = 45$ % и более склонен к 3D агрегации, чем соединение **III**.

В области более высоких начальных степеней покрытия поверхности оба соединения формируют стеки, молекулы в которых располагаются под близкими углами наклона к поверхности: при $c = 45$ % $\psi = 51^\circ$ и $\psi = 48^\circ$ для соединений **III** и **I**, соответственно.

Показано также, что *пара*-замещенные соединения **II** и **VII** формируют однородные стабильные слои уже при $c = 63$ % и $c = 24$ %. В последнем случае формируется монослой, наклон молекул в котором относительно раздела фаз вода – воздух $\psi = 35^\circ$. *Орто*-замещенные соединения **IV** и **VIII** образуют стабильные слои только начиная с $c = 101$ % и 26 %, соответственно. При этом формирование монослоев не происходит. Это позволяет предположить, что у *пара*-замещенных соединений **II** и **VII** взаимодействия типа ТФП – ТФП и ТФП – субфаза проявляются в большей степени, чем у *орто*-замещенных соединений **IV** и **VIII**. Введение в структуру молекулы металла (цинк) усиливает эту разницу.

Установлено, что медные комплексы *мезо*-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП) с заместителями ($-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) в *пара*- или *орто*-позициях в плавающих слоях склонны к 3D агрегации. Однородные слои начинают формироваться только при начальных степенях покрытия поверхности $c = 132$ и $c = 358$ %, соответственно.

Сравнение A_{mol} с A_{mod} в плотнейшей модельной edge-on упаковке ($2,75 \text{ nm}^2$ и $4,44 \text{ nm}^2$) медных комплексов *мезо*-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфиринов показывает, что в области приведенных давлений при исследуемых c формируются только полислои.

Мезо-алкилоксизамещенный ТФП с заместителями в *пара*-позициях (соединение **V**) формирует однородные стабильные слои при более низких c , и менее склонно к 3D агрегации, чем соединение с *орто*-замещением (соединение **VI**).

Никелевые комплексы *мезо*-алкилоксизамещенных ТФП с заместителями ($-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$) в *пара*- или *орто*-позициях (соединения **IX** и **X**) в плавающих также слоях склонны к 3D агрегации. Однородные слои образуются только при начальных степенях покрытия поверхности $c = 391$ и $c = 661$ %, соответственно.

Сравнение A_{mol} с A_{mod} в плотнейшей модельной edge-on упаковке ($1,56 \text{ nm}^2$ и $2,87 \text{ nm}^2$) никелевых комплексов *мезо*-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфиринов показывает, что в области приведенных давлений при исследуемых c формируются только полислои.

Палладиевый комплекс также склонен к 3D агрегации (соединение **XI**), как и медные, никелевые комплексы. Однородные слои начинают формироваться только при начальной степени покрытия поверхности $c = 91$ %.

Тetraфенилпорфирины без боковых заместителей (соединения **XII** – **XV**) образуют аналогичные с *мезо*-алкилоксизамещенными тетрафенилпорфиринами структуры. Соединения **XII** и **XIV** формируют монослои с углом наклона молекул относительно

раздела фаз вода – воздух $\psi \approx 35^\circ$. Медные и никелевые комплексы ТФП (соединения XIII и XV) образуют только полислои.

Заключение

Впервые методом Ленгмюра-Блоджетт получены тонкие пленки 15 мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов с замещением алкоксигруппами ($-\text{OC}_4\text{H}_9$ и $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) в *пара*- или *орто*-позициях.

Определена надмолекулярная организация исследуемых мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов с замещением алкоксигруппами ($-\text{OC}_4\text{H}_9$ и $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) в *пара*- или *орто*-позициях в плавающих слоях (на основании модели Фольмера). Построены модели их надмолекулярной организации и рассчитаны параметры элементарных 2D ячеек.

На примере пятнадцати новых мезо-замещенных лигандов тетрафенилпорфиринов с замещением в алкоксигруппах ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) в *пара*- или *орто*-позициях фенильных колец и их металлокомплексов установлены закономерности влияния молекулярной структуры соединений на надмолекулярную организацию в тонких пленках.

Показано также, что для мезо-алкилоксизамещенных ТФП с протяженными заместителями в *пара*-позициях характерны однородные стабильные слои при более низких значениях *c*, чем для соединений с *орто*-замещением, и они менее склонны к 3D агрегации.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП (гранты № 16.740.11.0206, № 14.740.11.0470).

Список литературы

1. Березин Б. Д., Ениколопан Н. С. Порфирины: структура, свойства, синтез / под ред. Н. С. Ениколопана. М. : Наука, 1985. С. 7 – 48.
2. Березин Д. Б. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М. : Наука, 1978. 280 с.
3. Блинов Л. М. // УФН. 1988. Т. 155. Вып. 3. С. 443 – 480.
4. Ковальчук М. В. // Вестник Российской Академии Наук. 2003. Т. 73. № 5. С. 405.
5. Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4. С. 67 – 74.
6. Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 28 – 34.
7. Valkova L., Borovkov N., Pisani M. et. al. // Langmuir. 2001. Vol. 17 (12). P. 3639 – 3642.

Поступила в редакцию 15.10.2010 г.