

УДК 539.2.544.023.221

А. И. Александров, Д. В. Барахтенко, Т. В. Пашкова, О. Б. Аكوпова

**СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИРАЛЬНОГО ТРИФЕНИЛЕНА
В ОБЪЕМНОМ И ПЛЕНОЧНОМ СОСТОЯНИИ**

**STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF CHIRAL TRIPHENYLENE
IN BULK AND FILM STATES**

Ивановский государственный университет,
кафедра экспериментальной и технической физики
153025 Иваново, ул. Ермака 39. E-mail: alan@ivanovo.ac.ru

Рентгенографически исследована структура объемного образца хирального трифенилена в кристаллическом, жидкокристаллическом и изотропном состояниях. Структура тонких пленок, полученных на основе ленгмюровских монослоев в различных фазовых состояниях, исследована с помощью атомно-силовой микроскопии. По результатам исследований проведен сравнительный анализ объемных и пленочных структур трифенилена.

Ключевые слова: *хиральный трифенилен, рентгеноструктурный анализ, пленки Ленгмюра-Блоджетт, атомно-силовая микроскопия.*

Structure crystalline, liquid crystal and isotropic phase sample of a chiral triphenylene in of bulk was investigated by X-ray diffraction method. The structure of thin films based on Langmuir monolayers in different phase conditions was investigated by atom-force microscopy. The comparative analysis of bulk and film structures of triphenylene was carried out on the base of these experimental data.

Key words: *chiral triphenylene, X-ray structure analysis, Langmuir-Blodgett films, atom-force microscopy.*

Введение

Трифенилены в зависимости от строения заместителей могут формировать колончатые структуры и обладать жидкокристаллическим полиморфизмом [1], что само по себе представляет определенный исследовательский интерес. Наличие хирального заместителя в мезогенных молекулах обуславливает возможность образования ими полярных структур, которые могут обладать сегнетоэлектрическими свойствами [2]. Обладающие такими свойствами жидкокристаллические материалы могут оказаться перспективными уже для практических приложений. В данном аспекте наибольшую важность представляет исследование кристаллической фазы, как предшественника мезофазы, что дает возможность с большей достоверностью установить структуру (а следовательно и прогнозировать свойства) последней.

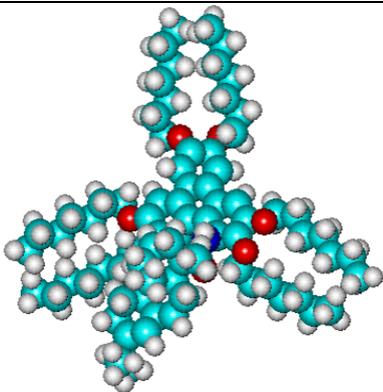
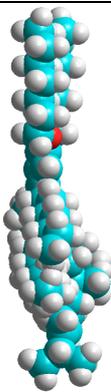
Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяющая проводить операции на уровне монослоев с молекулами различного типа, может быть использована для создания сверхтонких функционально активных пленок. Исследование процесса формиро-

Изучение поверхности ЛБ-пленок проводилось с помощью зондового микроскопа Р4 NT-MDT в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с заданным постоянным расстоянием зонд-поверхность.

Пространственные характеристики молекулы, необходимые при анализе рентгеновских данных, π -А изотерм и АСМ изображений, определялись из моделей, построенных с помощью компьютерной программы молекулярного моделирования *Hyper Chemistry* (метод ММ+, геометрическая оптимизация), соответствующие данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Ориентация трифенилена на воде и занимаемые площади

Положение молекулы	Плосколежащая	На ребре
Вид сверху		
Площадь на молекулу,	4,95 нм ²	1,30÷1,84 нм ²

Результаты и обсуждение

Структура объемных фаз

В рентгеновском эксперименте от неориентированного образца трифенилена в диапазоне от -10 °С до +190 °С была получена серия рентгенограмм, которые визуально можно отнести к двум видам, рис. 1. В диапазоне от -10 °С до +50 °С рентгенограммы имеют вид типичный для поликристаллических образцов и, судя по числу и взаимному расположению кольцевых максимумов, соответствуют одному и тому же типу кристаллической решетки. При температурах выше +50 °С все полученные рентгенограммы относятся ко второму виду. Внешне они похожи: имеют два кольцевых диффузных максимума, причем малоугловой максимум по интенсивности и радиальной ширине существенно отличается от широкоуглового. Рентгенограммы такого типа с одинаковым успехом можно отнести и к мезофазе, и к изотропной фазе. Однако в последнем случае необходимо будет объяснить природу аномально сильного малоуглового рефлекса.

С помощью поляризационной микроскопии в цикле нагревания при 50 °С зарегистрирован текстурный переход, совпадающий с переходом от кристаллической дифракционной картины к мезоморфной, и при температуре 65 °С переход в оптически

изотропную фазу. Анализ температурных зависимостей брэгговских периодов d и паракристаллических нарушений g_l , рассчитанных из рентгенограмм, показывает, что критические изменения в ходе этих параметров наблюдаются не только при упомянутых температурах, но и в пределах кристаллической и изотропной фаз, рис. 2, 3. В первом случае при 30 °С, что существенно ниже температуры фазового перехода в мезофазу, а во втором при 110 °С, что значительно выше температуры перехода из мезофазы в оптически изотропную фазу.

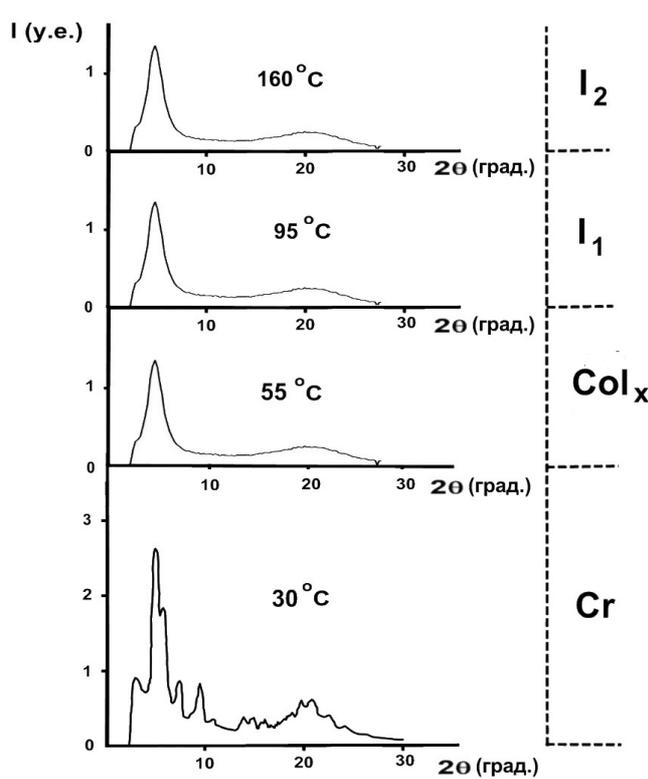


Рис. 1. Кривые денситометрирования рентгенограмм хирального трифенилена, полученных в различных температурных диапазонах и соответствующих различным фазовым состояниям

Объяснить резкие изменения в ходе зависимости $d(T)$ внутри диапазона, где рентгенограммы имеют вид порошкограмм, можно с позиции двухфазной системы, если предположить, что образец не полностью закристаллизован, а часть его застеклована с сохранением структуры мезофазы. В этом случае дифракционная картина от мезофазы способна вписаться в дифракционную картину кристаллической составляющей без изменения внешнего вида последней (рис. 1), влияя лишь на угловые положения малоугловых рефлексов на рентгенограмме при расстекловании и расчетную величину соответствующих периодов, рис. 2.

Подтверждением этого предположения может служить факт регистрации с помощью ДСК перехода при 28 °С, сопровождающегося текстурными изменениями [3], который, однако, в этой работе был отнесен не к процессу стеклования, а к фазовому переходу между мезофазами.

Объяснить температурные изменения структурных параметров внутри изотропной фазы можно лишь отследив всю цепочку структурных превращений, которая начинается с кристаллической фазы, структуру которой можно установить после расшифровки (индексирования) полученной от неё рентгенограммы.

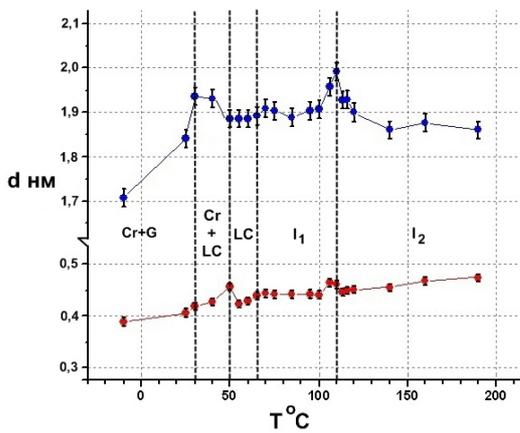


Рис. 2. Температурные зависимости периодов, рассчитанных из угловых положений малоугловых (вверху) и широкоугловых (внизу) дифракционных максимумов

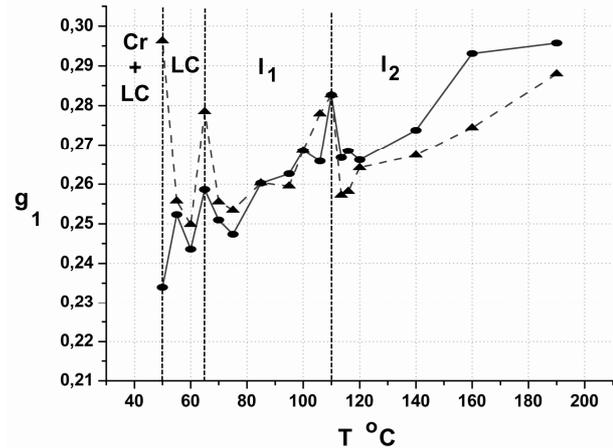


Рис. 3. Температурные зависимости паракристаллических нарушений дальнего порядка, рассчитанных из радиальной ширины малоугловых (\blacktriangle) и широкоугловых (\bullet) дифракционных максимумов

При выборе оптимального варианта индирования рентгенограммы кристаллической фазы нами принималось во внимание выполнение следующих условий: расчетные периоды не должны отличаться от экспериментальных данных на величину большую, чем погрешность эксперимента, и плотность упаковки не должна быть меньше 1г/см^3 . Результаты индирования рентгенограммы, полученной при $25\text{ }^\circ\text{C}$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты индирования порошкограммы хирального трифенилена

№ линии	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{расч}}, \text{ \AA}$	hkl
1	18,4	18,4	100
2	15,5	15,4	010
3	12,30	12,25	1-10
4	9,25	9,20	200
5	8,10	8,10	001
6	6,14	6,12 6,13	2-20 300
7	5,72	5,75 5,71	2-11 220
8	5,32	5,27	121
9	4,54	4,59 4,50	311 4-10
10	4,24	4,24 4,28	3-21 1-31
11	4,06	4,05 4,02	002 2-31
12	3,77	3,82 3,80	112 330
13	3,54	3,54 3,58 3,50	1-22 022 122

Наиболее вероятная решетка моноклинная с параметрами: $a=18,45 \text{ \AA}$, $b=15,44 \text{ \AA}$, $c=8,10 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=94,1^\circ$. На ячейку приходится две молекулы. Расчетная плотность $\rho=1,07 \text{ г/см}^3$. При отсутствии закономерных погасаний в поле индексов из возможных пространственных групп [7] для такой *двухэтажной* ячейки годится лишь пространственная группа $P2/m$. Структура, соответствующая этой группе, неполярная, хотя сама молекула трифенилена полярная и имеет заслуживающий внимания дипольный момент, связанный с C=O фрагментом в хиральном заместителе.

Характерная особенность упаковки молекул хирального трифенилена в элементарную ячейку – парная упаковка с компенсацией дипольных моментов молекул, образующих пару, в результате подавляющего воздействия стерического фактора (образование стерического димера). При этом хиральные заместители молекул, образующих димер, входят в промежутки между нехиральными заместителями. Сами димеры при контакте плоскостями образуют нормальные стопки. Между хиральным и нехиральным заместителями молекул, образующих димер, весьма вероятно образование водородной связи N-H...O. Прошивка молекулярной упаковки водородными связями не сквозная через всю стопку, а попарная. Вариант упаковки молекул в соответствии с пространственной группой $P2/m$ представлен на рис. 4.

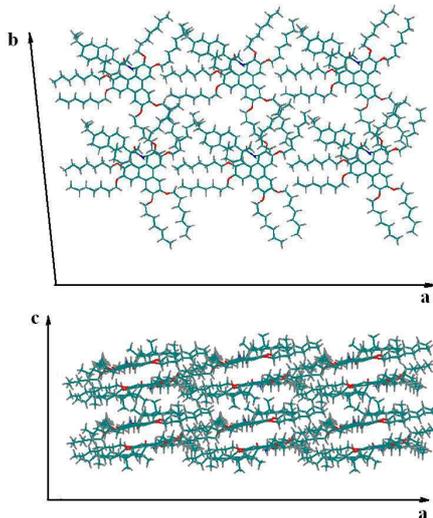


Рис. 4. Проекция упаковки молекул хирального трифенилена на параметрические плоскости моноклинной решетки ($a=18,45 \text{ \AA}$, $b=15,44 \text{ \AA}$, $c=8,10 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=94,1^\circ$) в соответствии с пространственной группой $P2/m$ (векторы **a**, **b** и **c** здесь указывают только направления основных трансляций)

Жидкокристаллическая фаза, образующаяся из такой кристаллической структуры, должна быть (сечение ac) колончатой. Исходя из того, что в кристаллической фазе в плоскости ab молекулы образуют косую сетку, можно было бы ожидать образование скошенной колончатой фазы, с учетом значительных паракристаллических нарушений во внутримолекулярной упаковке, рассчитанных из ширины широкоугольных рефлексов (рис. 3), ожидаемая колончатая фаза должна быть разупорядоченной ($Col_{obl,d}$) [8]. Однако в дифракционной картине образующейся мезофазы отсутствуют признаки двумерной упорядоченности в упаковке колонн. На рентгенограмме, соответствующей жидкокристаллическому состоянию, имеется только один малоугловой максимум (рис. 1), ширина которого соответствует радиальным нарушениям, превосходящим радиус неоднородности колонны в её поперечном сечении, что допускает как азимутальную расстройку в ориентации молекул внутри колонны, так и азимутальную расстройку, приводящую к жидкоподобным нарушениям сетки в упаковке самих колонн. Эти признаки сопоставимы уже с представлениями о нематической колончатой фазе (N_{Col}) [8]. Для

окончательного выбора между $Co_{obl,d}$ и N_{Col} фазами необходимо проведение дополнительных исследований с ориентированными образцами.

При переходе в изотропную фазу дифракционная картина визуально остается той же, рис. 1. Анализируя соотношение паракристаллических нарушений, рассчитанных из ширины малоугловых (g_{1M}) и широкоугловых ($g_{1ш}$) рефлексов на рентгенограммах мезофазы и изотропной фазы (рис. 3) можно заметить, что в первом случае $g_{1ш} < g_{1M}$, а во втором это соотношение сохраняется вплоть до температуры 110 °С, при которой наблюдаются критические изменения не только в температурном ходе нарушений, но и в температурном ходе периодов, рис. 2. Так как $g_{1ш}$ отвечает за внутриколоночную упаковку молекул, то колонка будет существовать как самостоятельная структурная единица только в том случае, если внутриколоночные трансляционные нарушения меньше, чем нарушения в упаковке колонок. Это условие выполняется и в изотропной фазе, но при явно выраженной тенденции к общему росту нарушений с ростом температуры. Из этого следует, что в изотропной фазе сохраняются остатки колончатой структуры, но в неупорядоченном состоянии. При температурах выше 110 °С соотношение параметров нарушений меняется на $g_{1ш} > g_{1M}$, что означает полное разрушение колонок. По сути, это фазовый переход, который по характеру изменений структурных параметров (рис. 2, 3) можно отнести к переходу второго рода.

Структура ЛБ пленок

Анализ Р-А изотерм прямого и обратного хода, полученных при формировании плавающих слоев трифенилена (рис. 5, а), показал, что слои достаточно устойчивые, так как при относительно высоких давлениях не коллапсируют, и являются монослоями. При этом молекулы в формируемом слое не образуют устойчивых агрегатов, на что указывает малый гистерезис в ходе изотерм при компрессии и декомпрессии.

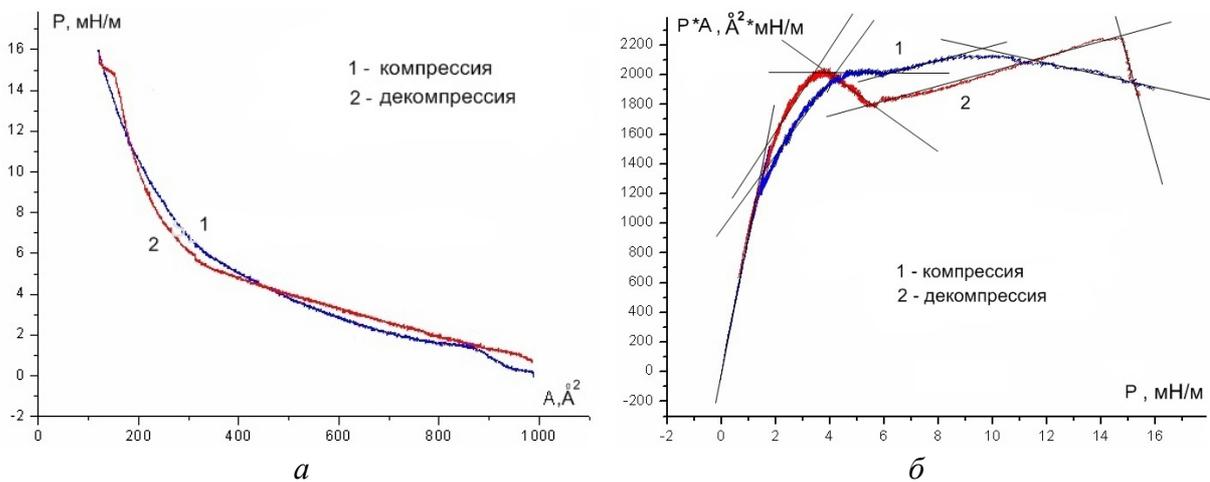


Рис. 5. Изотермы плавающих слоев трифенилена, представленные в координатах Р-А (а) и РА-Р (б)

Представление изотерм в координатах Фольмера позволило выделить пять фазовых состояний монослоя: газовое, жидкорасширенное и три конденсированных. Если исходить из площадей, приходящихся на молекулу, то динамика структурных превращений в монослое может быть следующей. В газовом и жидкорасширенном состоянии молекулы *плоско* лежат на поверхности воды. При переходе в первое конденсированное состояние молекулы начинают *наезжать* друг на друга, переворачиваясь *на ребро*.

Учитывая способность молекул образовывать колончатые структуры в объемной мезофазе, можно предположить образование молекулярных агрегатов в виде лежащих на поверхности воды стопок. Конденсированные фазы могут отличаться друг от друга величиной угла наклона молекул к поверхности воды, сдвигом их плоскостей друг относительно друга в стопке и зазором между соседними стопками. Общая тенденция в изменении этих параметров должна приводить к более компактной упаковке в пределах монослоя без образования бислоевой структуры.

Проверить и уточнить некоторые наши выводы относительно структурных превращений в монослое можно на основе результатов атомно-силовой микроскопии ЛБ-пленок, собранных из монослоев в различных фазовых состояниях, АСМ изображение ЛБ-пленки, собранной из монослоев при давлении 4 мН/м (жидкорасширенная фаза на границе перехода в первую конденсированную фазу) представлено на рис. 6. Модель упаковки плоско лежащих молекул имеет хорошие совпадения и с размерами и конфигурацией изображения поверхности пленки, подтверждая наши представления о структуре жидкорасширенной фазы. Если сравнивать с объемным образцом, то это аналог второй изотропной фазы.

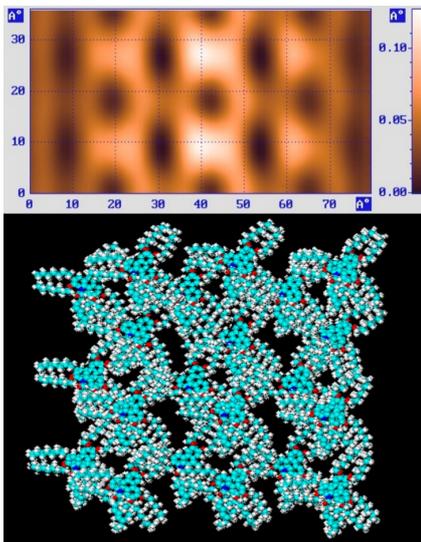


Рис. 6. АСМ изображение поверхности ЛБ-пленки, собранной из монослоев при давлении 4 мН/м, и модель молекулярной упаковки в монослое

Изображение ЛБ-пленки, собранной при давлении 7 мН/м (вторая конденсированная фаза) и соответствующая модельная структура представлены на рис. 7. Видна явно выраженная структура с регулярным сдвигом молекул в стэках, приводящим к образованию наклонной структуры. Периодичность вдоль стэка соответствует толщине двух лежащих *на ребре* молекул. С учетом того факта, что длина косога сечения стэка почти вдвое больше длины молекулы, такой регулярный сдвиг может возникать из-за хирального заместителя при антипараллельной упаковке молекул. При наличии парной упаковки здесь имеются существенные отличия от структуры колончатой мезофазы в расстоянии между соответствующими надмолекулярными образованиями стопками (18, 8 Å и 28,9 Å соответственно).

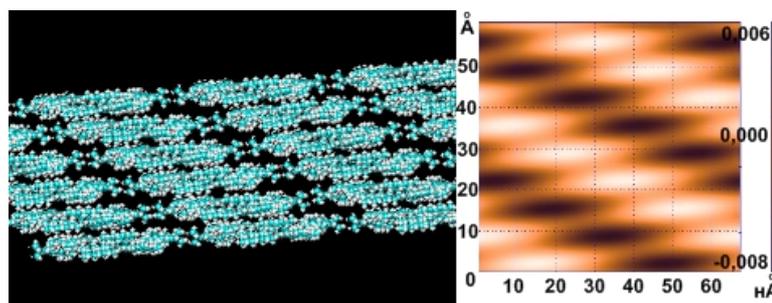


Рис. 7. Модель парной упаковки молекул трифенилена в ЛБ-пленке и АСМ изображение её поверхности (сборка из монослоев при давлении 7 мН/м)

На АСМ изображении ЛБ-пленки, собранной из монослоев, находящихся в третьей конденсированной фазе (при давлении 12 мН/м) уже явно видна парная упаковка молекул в стэках, рис. 8. Расстояние между стэками стало существенно меньше 19,8 Å за счет уменьшения регулярного сдвига соседних молекул в стэке и захода молекул одного стэка в зазоры между молекулами соседней. Уменьшение сдвига молекул в стэке происходит, по-видимому, за счет азимутальных поворотов, при которых разрешаются пространственные затруднения, создаваемые хиральным заместителем. По своим параметрам эта структура уже достаточно близка к структуре кристаллической фазы объемного образца, рис. 4.

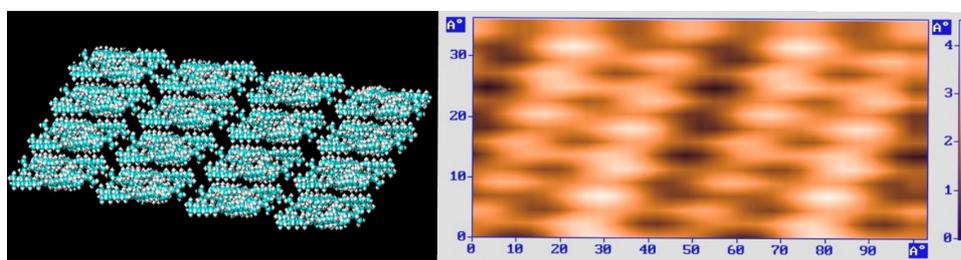


Рис. 8. Модель парной упаковки молекул трифенилена в ЛБ-пленке и АСМ изображение её поверхности (сборка из монослоев при давлении 12 мН/м)

Заключение

Проведенные рентгеноструктурные исследования объемного образца хирального трифенилена показали, что в кристаллической фазе молекулы кристаллизуются в неполярную структуру, соответствующую точечной группе $2/m$, Особенностью структуры является парная антипараллельная упаковка молекул в стэки с компенсацией дипольных моментов и весьма вероятной попарной шивкой водородными связями. Такая кристаллическая структура при плавлении трансформируется в колончатую жидкокристаллическую структуру $CoI_{od,d}$ или N_{CoI} типа. Обнаружено существование двух изотропных фаз (ассоциированной с остатками колончатой структуры и неассоциированной), разделенных переходом второго рода.

Исследование процесса формирования плавающих слоев на основе трифенилена показали, что они остаются монослоями в пяти обратимых фазовых состояниях и отличаются положением молекул по отношению к поверхности воды (*лежат плоско* в газовой и жидкорасширенной фазах или *стоят на ребре* в конденсированных фазах), а также плотностью и характером структурирования в монослое.

АСМ исследование структуры ЛБ-пленок, собранных из монослоев, находящихся в различном фазовом состоянии, подтвердило выводы относительно структурных превращений в монослое и показало, что в пленках, собранных из конденсированных монослоев, присутствует наклонная стековая структура с парной упаковкой молекул в стэки, которая (при увеличении давления в монослое при нанесении пленки) имеет тенденцию к трансформации в сторону структуры, подобной структуре кристаллической фазы объемного образца.

Список литературы

1. Wu L.-H., Janarthanan N., Hsu C.-S. // *Liq. Cryst.* 2001. Vol. 28. № 1. P. 17 – 24.
2. Heppke G., Kruerke D., Lohning C., Lotzsch D., Moro D., Muller M., Sawade H. // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10. P. 2657 – 2661.
3. Аконова О. Б., Курбатова Е. В., Груздев М. С. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 243 – 249.
4. Ito T. X-ray studies on polymorphism. Tokyo : MarŪzen Co. Ltd., 1950. P. 187.
5. Hosemann R. and Bagchi S. N. Direct analysis of diffraction by matter. Amsterdam. 1962.
6. Volmer M. Z. // *Z. Phys. Chem.* 1925. Vol. 115. P. 253.
7. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индицирование рентгенограмм. Справочное руководство. М. : Наука, 1981. 496 с.
8. Усольцева Н. В., Аконова О. Б., Быкова В. В., Смирнова А. И., Пикин С. А. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.

Поступила в редакцию 1.11.2010 г.