

УДК 539.2.544.023.221

*А. И. Александров, Т. В. Пашкова, М. Н. Максимова,
М. С. Груздев*, У. В. Червонова**

**ЭФФЕКТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ
И ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСОВ Fe(III)**

**MAGNETIC FIELD EFFECT IN FLOATING LAYERS
AND LANGMUIR-BLODGETT FILMS BASED
ON Fe(III) COMPLEXES**

Ивановский государственный университет,
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: alan@ivanovo.ac.ru
*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
Россия, 153045, Иваново, Академическая 1

Проведены исследования плавающих слоев комплексов железа (III) и пленок Ленгмюра-Блоджетт на их основе. Показано, что ориентирующий эффект магнитного поля в ленгмюровском монослое, как и возможность получить двуосную мультислойную пленку, зависит от химической структуры лигандов и противоионов.

Ключевые слова: комплексы железа, ленгмюровские монослои, эффект Фредерикса, мультислойные пленки, структура.

Investigations of floating layers of Fe(III) complexes and Langmuir-Blodgett films on their base were carried out. It was shown that the orienting effect of magnetic field in Langmuir monolayer, as well as the possibility to form a biaxial multilayer film, depends on a chemical structure of both ligands and gegenions.

Key words: iron complexes, Langmuir monolayers, multilayer films, Fredericksz effect, structure.

Введение

Общей тенденцией развития современных высокотехнологичных отраслей промышленности (электроника, оптоэлектроника, сенсорика и т. д.) является миниатюризация функциональных приборных элементов, для создания которых все чаще используются органические молекулы. Вследствие этого возрос интерес к технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяющей создавать сверхтонкие пленки из сформированных на поверхности жидкости молекулярных монослоев [1—2]. Двуосные пленки, которые можно получать при задании макроскопической ориентации молекул в ленгмюровском монослое, например, с помощью магнитного поля [3—4], в ряде случаев имеют определенные преимущества перед одноосными пленками. Для решения такой задачи перспективными могут оказаться обладающие магнитными свойствами комплексы железа. Именно в этой связи настоящая работа посвящена исследованию формирования ленгмюровских монослоев комплексов железа и ЛБ-пленок на их основе в присутствии магнитного поля.

Объекты исследования и методика эксперимента

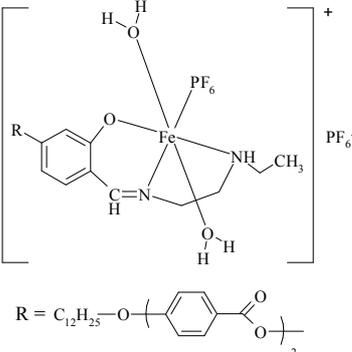
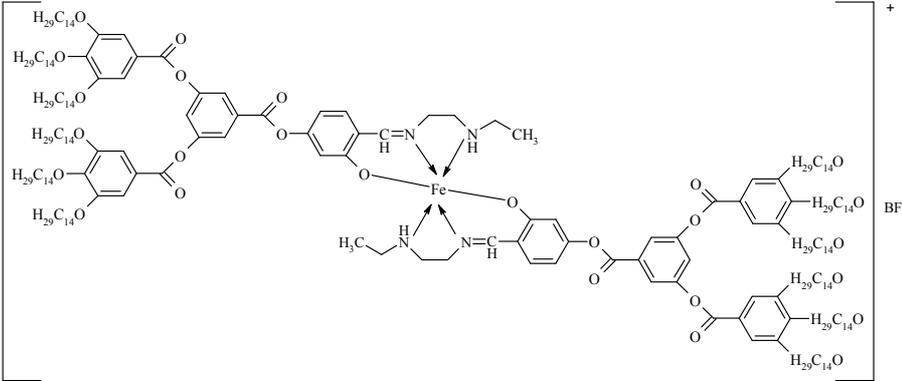
Исследования проводились с использованием недавно синтезированных в Институте химии растворов РАН комплексов железа (III) со структурой $[\text{Fe}(\text{L})_n]^+\text{X}^-$, отличающихся количеством, длиной и разветвленностью азометиновых лигандов, а также типом противоиона [5], структурные формулы, которых представлены в табл. 1.

Формирование монослоев и мультислоевых пленок проводилось на установке Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) собственной разработки. Установка позволяет проводить формирование плавающих слоев в присутствии магнитного поля с индукцией 0,05 Тл, направленного вдоль водной поверхности и перпендикулярно длине ванны. Исследуемые соединения наносились на поверхность бидистиллированной воды из раствора хлороформа с концентрацией 0,25—0,35 мг/мл. Использовались коэффициенты покрытия k в диапазоне 0,3—0,45.

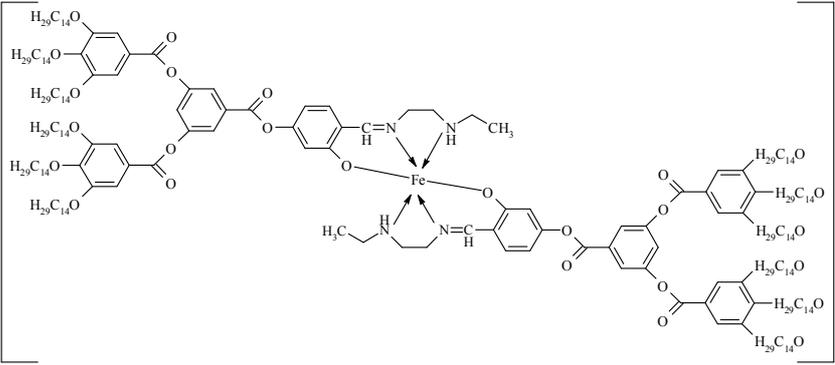
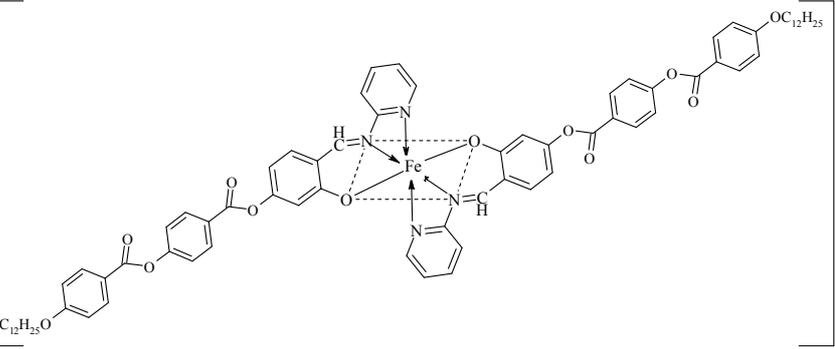
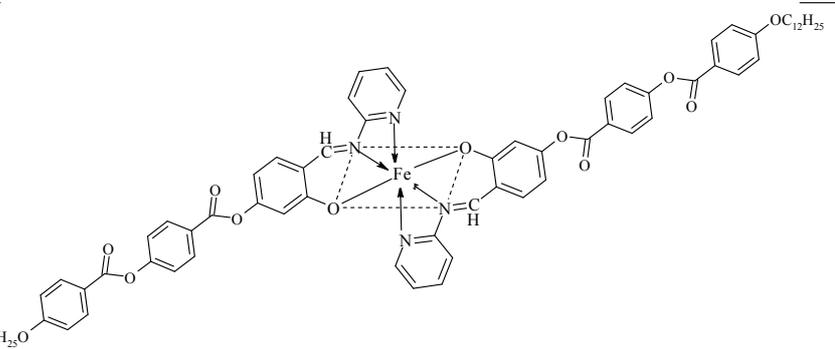
Перенос плавающих слоев в различных фазовых состояниях на твердую подложку осуществлялся методом горизонтального лифта (методом Шефера). В качестве подложек для электронографического эксперимента использовалась пленка коллодия на опорной сетке.

Таблица 1

Структурные формулы комплексов железа

Комплекс	Структурная формула
K0-PF ₆	 <p style="text-align: center;">R = C₁₂H₂₅-O-(-C(=O)-)₂</p>
K1-BF ₄	

Продолжение табл. 1

<p>K1-PF₆.</p>	
<p>K2-BF₄</p>	
<p>K2-SO₄</p>	

Изучение структурно-фазовых превращений в плавающих слоях проводилось на основе зависимостей поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу ($P-A$ изотерм). Представление изотерм в координатах Фольмера [6] в нашем случае позволяло более явно наблюдать фазовые превращения, происходящие в плавающем слое при его компрессии и декомпрессии.

Пространственные характеристики молекул, необходимые при анализе зависимостей поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу ($P-A$ изотерм), определялись из моделей, построенных с помощью компьютерной программы молекулярного моделирования *Hyper Chemistry* (метод ММ+, геометрическая оптимизация), табл. 2.

Электроннографическое исследование структуры ЛБ-пленок проводилось на электронном микроскопе ЭМВ 100Л в режиме электронографа при ускоряющем напряжении 50 кВ.

Таблица 2

Геометрические параметры молекулы комплексов железа (III)

Ориентация молекулы по отношению к поверхности	Площадь, занимаемая молекулой, Å ²
<i>Комплекс К0</i>	
Плосколежащая молекула	240
Молекула на ребре	193,6
Вертикально стоящая молекула	45,9
<i>Комплексы железа К1</i>	
Плосколежащая молекула	1330
Молекула с лигандами, расположенными под углом 30° к поверхности	1215
Молекула с лигандами, расположенными под углом 45° к поверхности	1065
Молекула с лигандами, расположенными под углом 60° к поверхности	885
Молекула с лигандами, расположенными под углом 90° к поверхности	435
<i>Комплексы железа К2</i>	
Плосколежащая молекула	445
Плосколежащая молекула без алифатических концевых фрагментов	300
Молекула на ребре	355
Молекула на ребре без алифатических концевых фрагментов	210
Молекула с вертикально расположенными лигандами в изоположении	90

Результаты и обсуждение

P–A изотермы прямого и обратного хода плавающих слоев исследуемых комплексов представлены на рис. 1—2. Наличие гистерезиса в ходе изотерм прямого и обратного хода свидетельствует о том, что при формировании плавающих слоев на основе комплексов во всех случаях происходит образование молекулярных агрегатов, которые не распадаются при декомпрессии. Причиной агрегирования могут быть водородные связи, образующиеся между молекулами комплексов. Гистерезис в ходе изотерм прямого и обратного хода зависит как от структуры лигандов, так и от типа противоиона. При этом изотермы монолигандного комплекса обладают наибольшим гистерезисом, что свидетельствует об устойчивости молекулярных агрегатов, образующихся при формировании монослоя, которые не распадаются полностью при его декомпрессии. Гистерезис в ходе изотерм двухлигандных комплексов невелик и уменьшается для комплексов с разветвленными лигандами, что говорит об относительно слабом взаимодействии молекул комплекса друг с другом и образовании неустойчивых агрегатов. По-видимому, при увеличении разветвления лигандов эффект от образования водородных связей оказывается слабым.

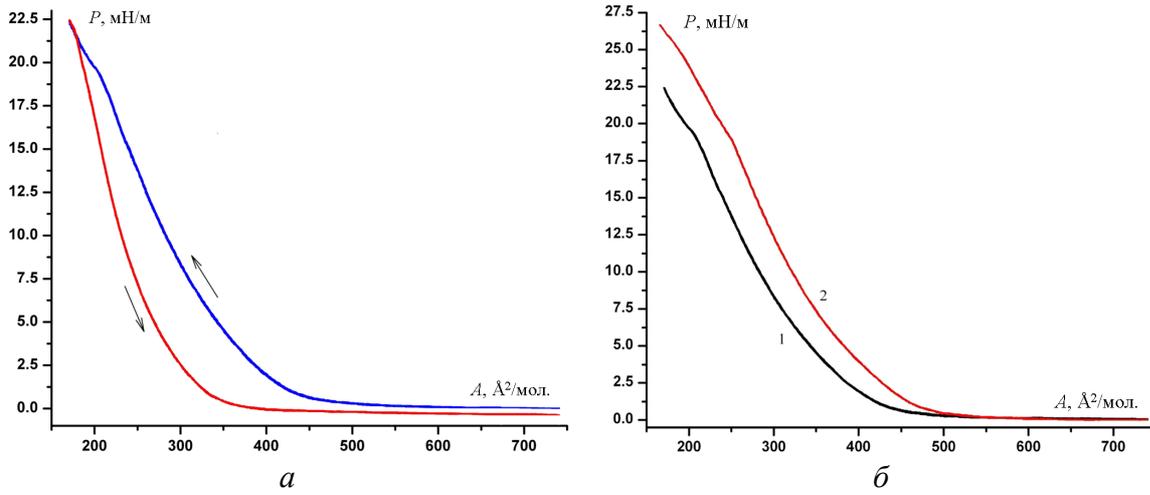


Рис. 1. а – изотермы прямого и обратного хода плавающих слоев комплекса KOPF_6 , б – изотермы прямого хода плавающих слоев комплекса K0-PF_6 : без участия магнитного поля (1), в присутствии магнитного поля (2)

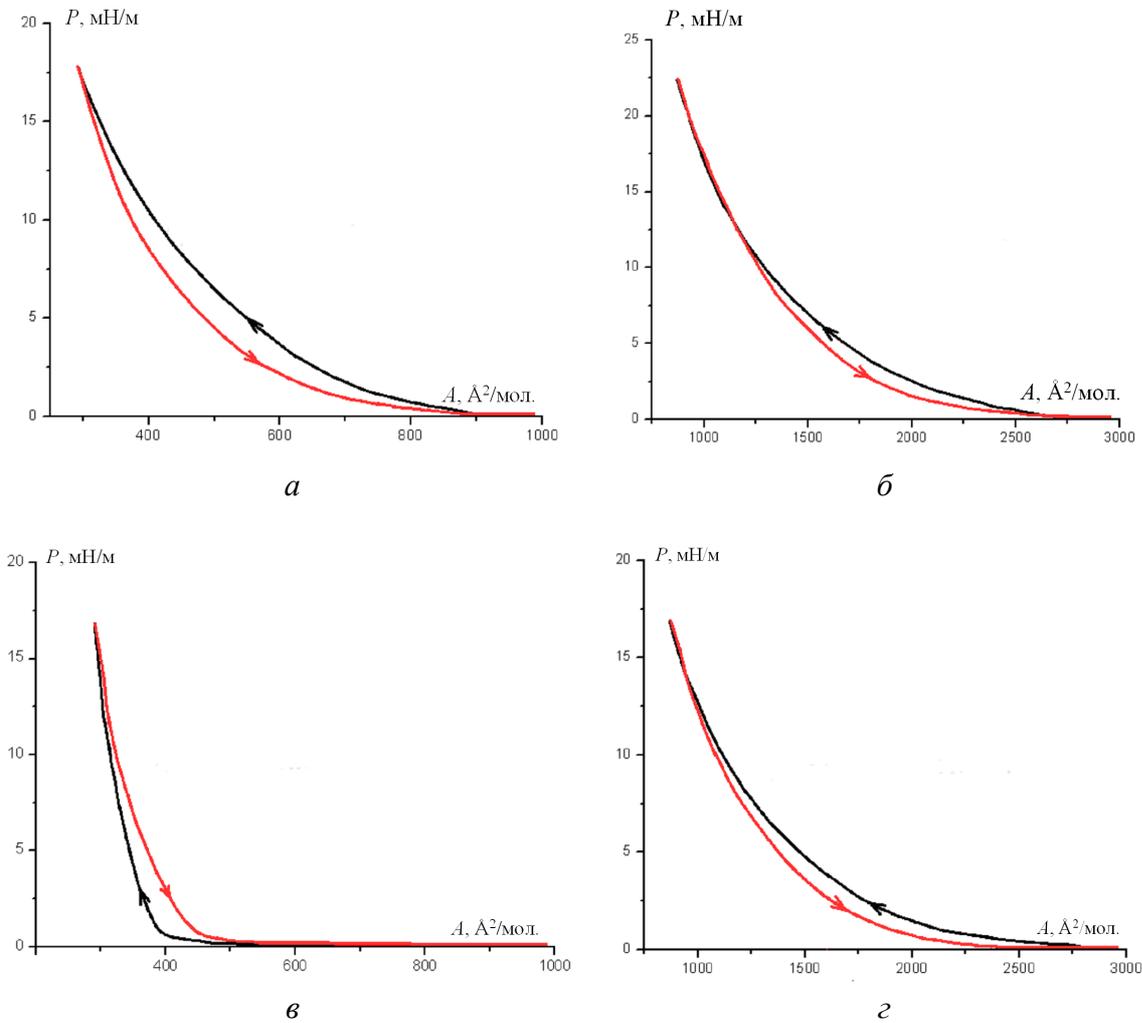


Рис. 2. P - A изотермы прямого и обратного хода плавающих слоев комплексов: K2-BF_4 (а), K1-BF_4 (б), K2-SO_4 (в), K1-PF_6 (г), $k = 0,45$

На изотермах монослоев комплексов фазовые превращения явно не выражены. Это, по-видимому, связано с тем, что слои локально неоднородны и фазовые переходы происходят на разных участках несинхронно. Представление рассмотренных изотерм в координатах Фольмера позволило определить точки перегиба на изотермах, определяющих границы фазовых состояний в монослое. Установлено, что при сжатии в диапазоне давлений от 0 до 20—30 мН/м плавающие слои при всех фазовых превращениях остаются монослоями. Сравнение площадей, приходящихся на молекулу в различных фазовых состояниях, с площадями, рассчитанными по компьютерным моделям молекул, приведенным в табл. 2, позволили идентифицировать типы фазовых состояний, которые проходят монослои при сжатии, и характер изменений молекулярной конформации. Монослои могут находиться в газовой, жидкорасширенной и конденсированной фазах. Одна или две из конденсированных фаз могут быть жидкокристаллическими (ЖК). Молекулы комплексов в разной степени гидратированы. Так более сильной гидратацией молекул комплекса K_2-BF_4 можно объяснить наблюдаемый сдвиг соответствующей $P-A$ изотермы в сторону увеличения площади на молекулу, рис. 2, а. Из анализа изотерм следует изменение конформации двухлигандовых комплексов (излом) при сжатии из-за выталкивания хвостов лигандов с поверхности воды, чего не наблюдается у монолигандного комплекса.

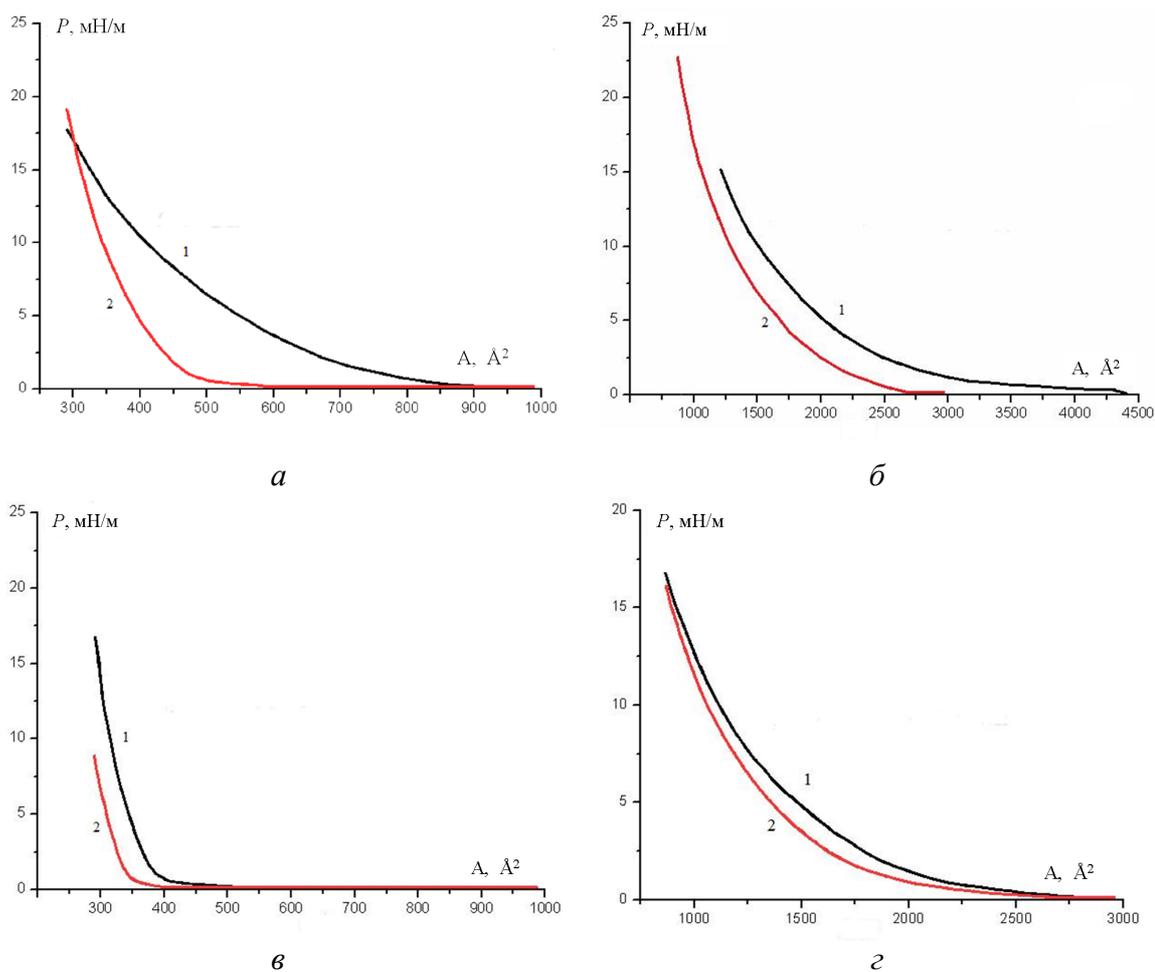


Рис. 3. $P-A$ изотермы плавающих слоев комплексов: K_2-BF_4 (а), K_1-BF_4 (б), K_2-SO_4 (в), K_1-PF_6 (г), без участия магнитного поля (1), в присутствии поля (2), $k = 0,45$

При формировании монослоев в присутствии магнитного поля наблюдаются изменения в ходе $P-A$ изотерм по сравнению с ситуацией без поля, рис. 1, б и рис. 3. Сдвиг изотермы в сторону меньших площадей свидетельствует об уплотнении монослоя, как это наблюдалось ранее в случае комплексов лантаноидов [3]. Заметно влияние противоиона на степень уплотнения монослоя в магнитном поле. Эффект более сильный для монослоев двухлигандных комплексов с противоионом BF_4 , рис. 3, а, б. В случае комплекса $K1-PF_6$ различие в ходе изотерм с полем и без поля начинает наблюдаться только в ЖК-фазе, что указывает на формирование более плотного слоя за счет ориентации (эффект Фредерикса), рис. 3, г. Для остальных двухлигандных комплексов разница в ходе изотерм, полученных в присутствии магнитного поля, наблюдается до перехода в ЖК-фазу (рис. 3, а, б, в), что связано, по-видимому, с образованием достаточно протяженных агрегатов из гидратированных молекул комплексов еще в жидкорасширенной или даже газовой фазах (случай гетерофазных флуктуаций). Таким образом, для монослоев двухлигандных комплексов характерным является возникновение ориентации молекул в плоскости слоя под действием магнитного поля. В случае монолигандного комплекса $K0-PF_6$ наблюдается аномальный эффект – сдвиг изотермы в сторону больших площадей на молекулу, рис. 1, б. Эффект можно объяснить тем, что без поля молекулы комплекса не лежат плоско на поверхности воды, а под действием магнитного поля происходит поворот молекул в плосколежащее состояние и, как следствие, увеличивается площадь, приходящаяся на молекулу.

Из ориентированных монослоев можно получить двуосную ЛБ-пленку при условии сохранения их ориентации при переносе на подложку. Присутствие ориентации можно определить по текстурэлектроннограмме, если получить ее при нормальном падении электронного пучка на плоскость пленки. При электронографическом исследовании ЛБ-пленок, собранных из ориентированных магнитным полем монослоев двухлигандных комплексов (содержащих по 3 монослоя в ЖК-фазе), только в случае ЛБ-пленки комплекса $K1-BF_4$ удалось получить текстурэлектроннограмму, показывающую наличие планарной ориентации в пленке, рис. 4. Электронограммы пленок остальных комплексов содержали кольцевые дифракционные максимумы, что указывает на отсутствие ориентации.

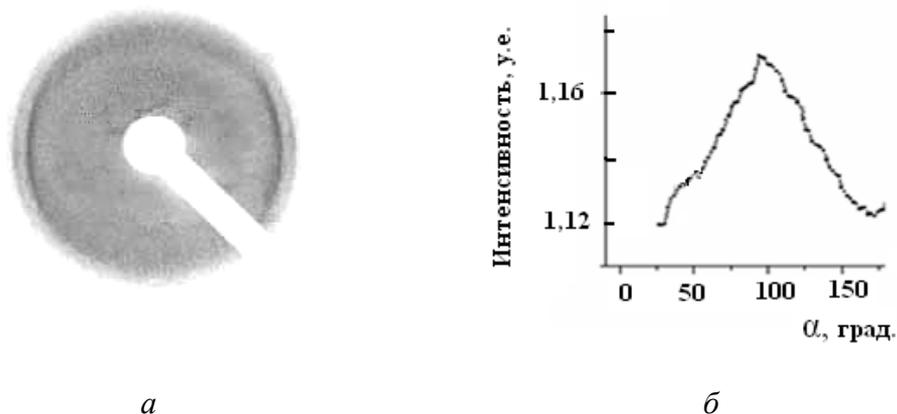


Рис. 4. Электронограмма ЛБ-пленки комплекса $K1-BF_4$ (а) и азимутальное распределение интенсивности в серповидном максимуме с периодом $4,18 \text{ \AA}$ (б)

Таблица 3

Брэгговские периоды ЛБ-пленок комплексов по данным электронографии

Комплекс	Максимум	$d_{\text{Бр}}, \text{Å}$	Комплекс	Максимум	$d_{\text{Бр}}, \text{Å}$
K1-PF ₆	1	2,59	K2-BF ₄	1	6,64
	2	2,54		2	4,38
	3	2,40		3	3,99
	4	1,56		4	3,42
	5	1,51		5	3,05
K1-BF ₄	1	4,18	K2-SO ₄	1	2,87
	2	3,77		2	1,98
				3	1,62

Структурные параметры, рассчитанные из угловых положений максимумов на электронограммах, приведены в табл. 3. Из набора межплоскостных расстояний следует, что комплексы образуют разные структуры, но общим является малая величина межплоскостных расстояний, указывающая на то, что длинные оси молекул должны быть расположены или нормально к плоскости подложки, или под большим углом к ней. Этот факт позволяет объяснить, что происходит с молекулами в монослое при его переносе на подложку. Так как до отрыва монослоя от поверхности воды молекулы, его образующие, лежали на ее поверхности, то, по-видимому, из-за изменения наклона молекул и происходит разориентация пленки. При этом монослои из молекул комплексов с разветвленными лигандами более устойчивы к разориентирующей перестройке исходной структуры. Степень ориентации молекул в ЛБ-пленке комплекса K1-BF₄ определялась (аналогично [7, 8]) из азимутального размытия максимума на текстурэлектронограмме с периодом 4,18 Å и оказалась достаточно высокой – 0,69.

Заключение

Из проведенных структурных исследований плавающих на водной субфазе монослоев и ЛБ-пленок на основе комплексов железа можно сделать следующие выводы.

При формировании плавающих слоев на основе комплексов во всех случаях происходит образование молекулярных агрегатов, устойчивость которых зависит от структуры комплексов. Наиболее устойчивыми оказываются агрегаты в монослоях монолигандного комплекса. Наименее устойчивы агрегаты в слоях комплексов с разветвленными лигандами. Причиной агрегирования могут быть межмолекулярные водородные связи, образование которых в случае комплексов с разветвленными лигандами наиболее затруднено.

Молекулы всех исследованных комплексов в плавающих на воде слоях проходят ряд фазовых превращений, при которых изменяется плотность их размещения, конформация и ориентация по отношению к плоскости слоя. Особенностью поведения двухлигандных комплексов является изменение их конформации (излом) при сжатии из-за выталкивания хвостов лигандов с поверхности воды, чего не наблюдается у монолигандного комплекса.

Для двухлигандных комплексов обнаружен ориентирующий эффект магнитного поля, приводящий к уплотнению слоя за счет ориентации молекул. Обнаружено заметное влияние типа противоиона на величину уплотнения слоя. В монослоях монолигандного комплекса обнаружен аномальный эффект, обусловленный изменением положения молекул по отношению к поверхности воды в присутствии магнитного поля. Перенос ориентированных монослоев на твердую подложку при сборке ЛБ-пленок может приводить к разрушению ориентации молекул в слоях. На основе комплекса с разветвленными лигандами и противоионом BF_4^- удалось получить двухосную пленку с достаточно высокой степенью ориентации.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-08-00335, № 11-03-01028, № 12-03-31006-мол_a и программы Президиума РАН № 24.

Список использованной литературы

1. *Lehn J. M.* Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH. 1995. P. 125—158.
2. Molecular engineering for advanced materials / eds. J. Becher, K. Schamburg. NATO ASI Series, Series C : Math. and Phys. Sci. 1995. Vol. 1995. P. 68—92.
3. *Alexandrov A. I., Krasnov A. V., Pashkova T. V.* // Syn. Met. 2004. Vol. 147, № 1/3. P. 205—208.
4. *Александров А. И., Барахтенко Д. В., Пашкова Т. В., Пятунин А. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 4 (30). С. 100—105.
5. *Червонова У. В.* Дендримерные азометиновые комплексы железа(III): синтез, спиновые состояния и фазовые переходы. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР им. Г. А. Крестова РАН, 2012. 178 с.
6. *Volmer M. Z.* // Z. Phys. Chem. 1952. Vol. 115. P. 253.
7. *Александров А. И., Пашкова Т. В., Барахтенко Д. В., Груздев М. С., Червонова У. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4 (38). С. 14—22.
8. *Вайнштейн Б. К.* Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М. : Изд-во АН СССР. 1963. 371 с.

Поступила в редакцию 21.01.2013 г.