

УДК 532.783; 538.975

И. Ю. Лукьянов, В. В. Соцкий, Н. В. Усольцева, Н. Е. Галанин*, М. В. Корельчук*,
Г. П. Шапошников*, С. Г. Юдин**

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА
НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ В ОБЪЕМЕ И ПЛАВАЮЩИХ СЛОЯХ**

**SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION OF ASYMMETRICAL
PHTHALOCYANINE DERIVATIVES IN BULK SAMPLES
AND FLOATING LAYERS**

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: lukianov.ivan@gmail.com

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ Макрогетероциклических соединений,

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

Исследованы особенности формирования плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт трех производных фталоцианина несимметричного строения с фрагментами 3,6-диоктиллоксифталоцитрилла и 3,4,5,6-тетрахлорфталоцитрилла. Сопоставление спектров поглощения данных соединений в тонких пленках и растворах в хлороформе позволяет утверждать, что в пленках соединения проявляют большую склонность к ассоциации, чем в растворах. С помощью метода молекулярной динамики на современных графических контроллерах проведено компьютерное моделирование исследуемых производных фталоцианина в объеме в широком диапазоне температур, соответствующем их различным фазовым состояниям. Показано, что данные компьютерного моделирования хорошо согласуются с результатами поляризационно-микроскопического исследования, что позволяет использовать описанный метод для направленного конструирования новых соединений или систем с заданными свойствами.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра-Блоджетт, производные фталоцианина несимметричного строения, молекулярная динамика.

Features of floating layers and Langmuir-Blodgett films formed by three asymmetrical phthalocyanine derivatives with 3,6-dioctyloxyphthalonitrile and 3,4,5,6-tetrachlorophthalonitrile parts were studied. Comparison of absorption spectra of these compounds in thin films and solutions in chloroform allows to argue that the compounds exhibit higher association tendency in thin films than in solutions. Computer simulation study of phthalocyanine derivatives in bulk samples over a wide temperature range, corresponding to their different phase states using the molecular dynamics method on modern graphics controllers was carried out. It is established that the results of computer simulation have a good agreement with the results of previously performed polarizing optical microscopy investigation, which makes the described method suitable for a direct design of new compounds or systems with the desired properties.

Key words: Langmuir-Blodgett films, asymmetrical phthalocyanine derivatives, molecular dynamics.

Введение

Одна из важнейших задач при реализации нового поколения молекулярных устройств – это получение структур с регулярным молекулярным разрешением, такая реализация носит название «молекулярная архитектура». Техника Ленгмюра-Блоджетт [1, 2] представляется наилучшим методом для получения таких структур. Она позволяет получать не только регулярные однокомпонентные слои с молекулярным контролем их толщины, но и создавать сложные системы с желаемой комбинацией различных материалов [3, 4].

Структура реализованных надмолекулярных систем в значительной мере зависит от особенностей химического строения формирующих их соединений [5, 6]. Различные производные фталоцианина как объекты тонкопленочных технологий исследованы достаточно подробно [7 – 10], однако для производных фталоцианина несимметричного строения данные по зависимости их надмолекулярной организации в тонких пленках от молекулярной структуры носят единичный характер.

Как уже упоминалось ранее [11], замещенные производные фталоцианина несимметричного строения являются перспективными для практического применения в оптике [12]. Особенности молекулярной и электронной структуры несимметрично замещенных производных фталоцианина обуславливают возможность использования их в нанотехнологиях [13].

Материалы и методы исследования

С целью изучения связи между молекулярной структурой производных фталоцианина несимметричного строения, их оптическими свойствами и надмолекулярной упаковкой, в работе были исследованы три новых соединения (рис. 1) :

- 1,4,8,11,15,18-гексаоктилокси-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин (**A₃B**) – соединение **I**;
- 1,4,15,18-тетраоктилокси-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианин (**ABAB**) – соединение **II**;
- 1,4,8,11-тетраоктилокси-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианин (**AABB**) – соединение **III**.

Их синтез осуществлялся по методу, описанному ранее [11].

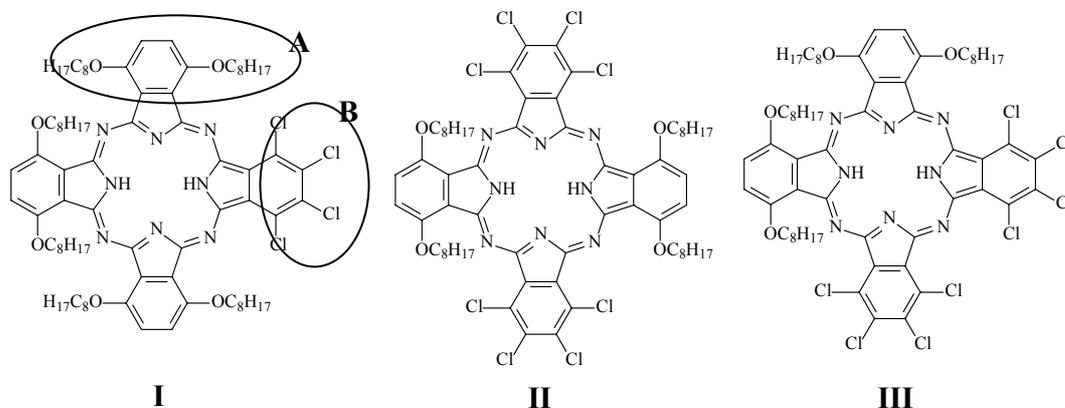


Рис. 1. Графические формулы исследуемых производных фталоцианина **I** – **III**

Ленгмюровские слои формировали из растворов определенных концентраций соединений **I** ($C = 0,0103$ мас. %), **II** ($C = 0,011$ мас. %), **III** ($C = 0,0102$ мас. %) в хлороформе на установке фирмы ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» (Москва) в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности (c). Скорость сжатия слоя составляла $65 \text{ см}^2/\text{мин}$.

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

$$\pi A = kT.$$

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

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

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

Графики $\pi A = f(\pi)$ состоят из линейных и нелинейных участков. Линейные участки соответствуют фазовым состояниям, в которых сохраняется какая-либо физическая характеристика слоя. В случае $\pi A - \pi$ – графика в пределах однофазного состояния сохраняется площадь структурного элемента (A_{mol}). В качестве примера на рис. 2 показан $\pi A - \pi$ – график для производного фталоцианина **ABAB** (соединение **II**).

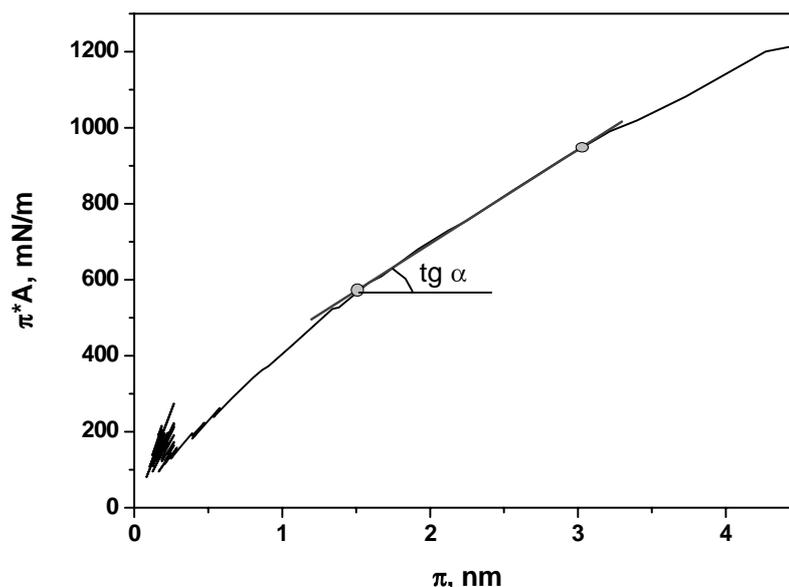


Рис. 2. $\pi A - \pi$ – график для производного фталоцианина **ABAB** ($c = 22,01$ %)

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

Выделение линейных участков на $\pi A - \pi$ – графиках выполнялось с использованием метода наименьших квадратов. Коэффициент корреляции составлял не менее $0,999$ [14].

Для анализа состояния слоя на поверхности воды были построены модели молекул исследуемых соединений с учетом длин межзатомных связей и валентных углов. На основании этих моделей были рассчитаны геометрические характеристики отдельных молекул. Расчеты проводились с помощью программы HyperChem для моделирования химических соединений. Результаты моделирования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Геометрические характеристики молекул соединений I – III

Соединение	Площадь тени (xy-проекция), нм ²	Площадь тени (xz-проекция), нм ²
A₃B	3,2	1,35
ABAB	2,61	1,22
AABV	2,71	1,06

Тонкие пленки получали последовательным переносом слоев исследуемых соединений с поверхности воды на стеклянные подложки при комнатной температуре (293 – 295 К), поверхностном давлении $\pi = 3 - 8$ мН/м. Перенос слоев с поверхности воды на твердые подложки осуществлялся методом Ленгмюра-Шефера (горизонтальный лифт), $n = 1 - 30$ слоев. Изучение спектров поглощения тонких пленок в видимой области проводилось на спектрометре Ava Spec-2048 Avantes.

Проведено компьютерное моделирование надмолекулярной организации исследуемых производных фталоцианина несимметричного строения с помощью метода молекулярной динамики с использованием графических контроллеров [15, 16]. Значения силовых постоянных и равновесных значений длин связи, валентных и торсионных углов, а также ван-дер-ваальсовых параметров соответствовали силовому полю AMBER, значения точечных зарядов – силовому полю OPLS-AA.

Результаты и обсуждение

1. Исследование плавающих слоев

Исследование ленгмюровских слоев позволило установить, что формирование однородных стабильных монослоев характерно для всех трех соединений при исходных степенях покрытия поверхности до 42 %. Однако, соединение II формирует монослои при исходных степенях покрытия поверхности вплоть до 114,6 %. При более высоких исходных степенях покрытия соединения начинают формировать на поверхности воды стабильные бислои (табл. 2).

Для соединения I наблюдается формирование стабильных монослоев с углом наклона молекул 27° при исходной степени покрытия поверхности 23,15 %. При повышении исходной степени покрытия соединение I формирует стабильные монослои с углом наклона молекул около 50° (при исходных степенях покрытия 46,41 % и 69,78 %) и бислои с углом наклона молекул 80° (при исходной степени покрытия 69,78 %). При дальнейшем повышении исходной степени покрытия соединение I формирует стабильные бислои.

При малых степенях покрытия поверхности на $\pi A-\pi$ – графике для соединения II наблюдается один линейный участок (рис. 2). Начиная с $c = 22,01$ % вплоть до $c = 131,9$ % характерно наличие двух линейных участков на $\pi A-\pi$ – графике. Участки с более низким интервалом давлений соответствуют стабильным монослоям. Участки с более высоким интервалом давлений соответствуют стабильным бислоям. Подробные данные представлены в табл. 1. При степенях покрытия от 131,9 % соединение II формирует стабильные бислои с углом наклона молекул 30° и 47° (при исходной степени

покрытия 131,9 %), а также бислои с углом наклона молекул 40° и 41° (при исходных степенях покрытия 153,97 % и 175,97 % соответственно).

Таблица 2

Показатели слоев соединения I – III, плавающих
на границе раздела фаз «вода – воздух»

Соединение	Степень покрытия, %	π_1 — π_2 (мН/м)	A_{mol} , нм ²	Слой	Угол наклона молекул, град
A₃B	23,15	0,52 – 1,54	2,96	Моно	27
	46,41	0,36 – 1,32	1,56	Моно	59
	69,78	0 – 0,56	1,75	Моно	50
		2,33 – 5,26	0,68	Би	80
	92,61	1,93 – 4,33	0,76	Би	62
	115,76	1,89 – 5,32	0,75	Би	64
	138,67	1,87 – 5,02	0,73	Би	67
	162,06	1,46 – 4,75	0,72	Би	69
	185,75	1,34 – 4,59	0,7	Би	73
	209,08	1,34 – 4,69	0,69	Би	79
ABAB	232,05	1,06 – 4,75	0,67	Би	86
	22,01	1,54 – 3,06	2,87	Моно	0
		0,12 – 0,92	2,16	Моно	35
	44,2	1,81 – 3,52	1,16	Би	32
		0 – 0,71	1,64	Моно	48
	65,99	1,57 – 3,27	1,01	Би	37
		0 – 0,75	1,61	Моно	50
	88,24	1,26 – 3,52	1	Би	38
		0 – 0,83	1,41	Моно	60
	114,6	1,04 – 3,03	0,99	Би	39
0,1 – 0,92		1,21	Би	30	
131,9	1,3 – 3,11	0,84	Би	47	
	0,69 – 2,81	0,95	Би	40	
153,97	0,75 – 3,19	0,95	Би	41	
AABV	19,05	0,06 – 0,97	2,56	Моно	24
	21,16	0,08 – 1,31	2,43	Моно	26
	42,41	0,14 – 1,09	1,37	Моно	51
	63,36	1,11 – 4,17	0,81	Би	40
	84,19	0,97 – 3,54	0,78	Би	42
	105,72	0,68 – 3,97	0,78	Би	43
	127,45	0,79 – 3,81	0,75	Би	45

В таблице приняты следующие обозначения:

π_1 — π_2 – диапазон давлений для линейного участка π A— π – графика;

A_{mol} – площадь, приходящаяся на молекулу.

Соединение III формирует на границе раздела фаз «вода – воздух» стабильные монослои с углом наклона молекул 24° (при исходной степени покрытия 19,05 %), 26°

(при исходной степени покрытия 21,16 %) и 51° (при исходной степени покрытия 42,41 %). При более высоких исходных степенях покрытия поверхности соединение **III** формирует стабильные бислои (табл. 2). Это связано с тем, что соединение **III** проявляет большую склонность к агрегации в плавающих слоях, чем соединения **I** и **II**.

2. Спектры поглощения тонких пленок исследуемых соединений

Как видно из рис. 3, электронные спектры поглощения тонких пленок исследуемых производных фталоцианина, так же, как спектры поглощения растворов данных соединений в CHCl_3 , характеризуются наличием интенсивного поглощения в видимой области, соответствующего π - π^* – переходам.

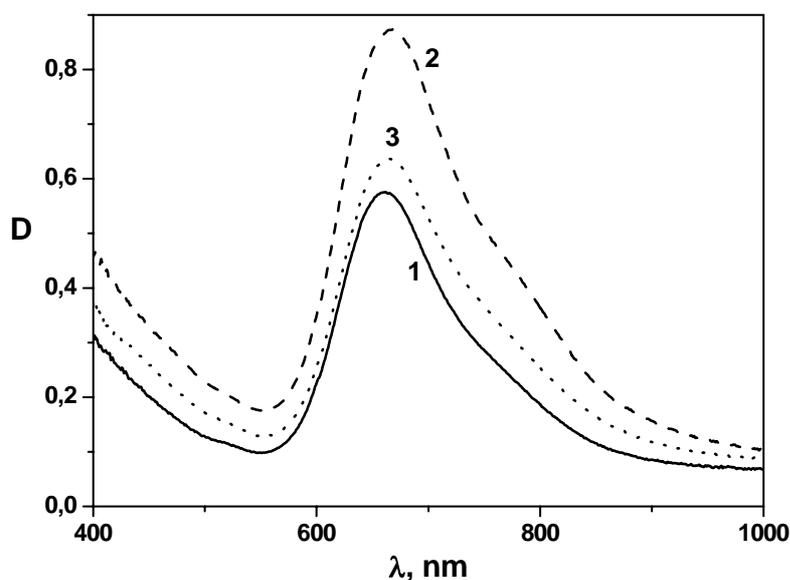


Рис. 3. Зависимость спектров поглощения тонких пленок от химической природы соединений ($P = 8,0$ мН/м): 1 – соединение **I**, 2 – соединение **II**, 3 – соединение **III**

В то же время, спектры поглощения производных фталоцианина **I** – **III** в тонких пленках и в растворах различаются (рис. 3, 4) [11]. Первая полоса поглощения на графиках для пленок Ленгмюра-Блоджетт присутствует только как слабо выраженная инфлексия в области 780 нм. Это характерно для всех исследуемых соединений. Вторая полоса Q имеет пик с максимумом в районе 660 – 670 нм (табл. 3). С увеличением числа слоев в пленке происходит ожидаемое увеличение интенсивности поглощения.

Положение полосы поглощения Q зависит от химической природы исследуемых производных фталоцианина. Это более характерно для растворов, чем для тонких пленок (табл. 3). Вторая компонента полосы Q тонких пленок находится в более коротковолновой области, чем в спектрах поглощения растворов. Исходя из проведенных исследований, можно заключить, что производные фталоцианина **I** – **III** обладают большей склонностью к ассоциации в тонких пленках, чем в растворах в хлороформе. Это изменение спектральных характеристик следует учитывать при применении данных соединений в тонкопленочных устройствах.

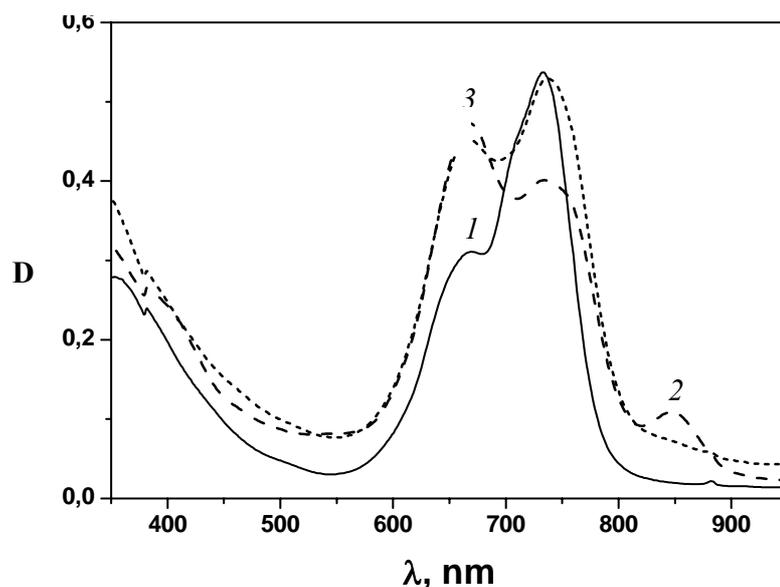


Рис. 4. Зависимость спектров поглощения растворов в CHCl_3 от химической природы соединений: 1 – соединение I, 2 – соединение II, 3 – соединение III [11]

Таблица 3

Максимумы полос Q в спектрах поглощения исследуемых соединений в тонких пленках и растворах в CHCl_3

Соединение	Тонкие пленки			Раствор в хлороформе	
	Давление, мН/м	Интенсивность пика	Расположение пика, нм	Расположение пика λ_1 , нм	Расположение пика λ_2 , нм
A ₃ B	4,0	0,289	660	733	669
	8,0	0,576	662		
ABAB	3,5	0,416	667	734	667
	7,9	0,874	669		
AABV	3,5	0,24	665	737	667
	7,5	0,636	666		

3. Компьютерное моделирование объемных образцов

Как было установлено ранее по данным поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), производные фталоцианина несимметричного строения I – III проявляют мезоморфные свойства (табл. 4).

В последние десятилетия для исследования структуры и характеристик молекулярных систем широко применяются методы математического и компьютерного моделирования. С помощью моделирования можно получить интересные характеристики веществ, а также определить стратегию создания новых соединений или многокомпонентных систем на их основе, не прибегая к дорогостоящим экспериментальным исследованиям.

Таблица 4

Температуры фазовых переходов соединений I – III [11]

Тип соединения	Номер соединения	Фазовые переходы: нагрев/охлаждение
A₃B	I	Cr • 365,4 К Col • 457,8 К I I • 442,2 К Col • 301,8 К G стеклование с сохранением текстуры мезофазы
ABAB	II	Cr • 405,0 К Col • 518,5 К I I • 488,0 К Col • 363,9 К G стеклование с сохранением текстуры мезофазы
AABV	III	Cr • 423,9 К Col • 572,9 К I + Col* I + Col • 547,5 К Col • 484,8 К G стеклование с сохранением текстуры мезофазы

*573 К – предел нагрева образца на нагревательном столике микроскопа

Исходя из анализа графиков функций радиального распределения для соединения **I** (**A₃B**) при температурах выше 438 К можно заключить, что система находится в изотропном состоянии (рис. 5).

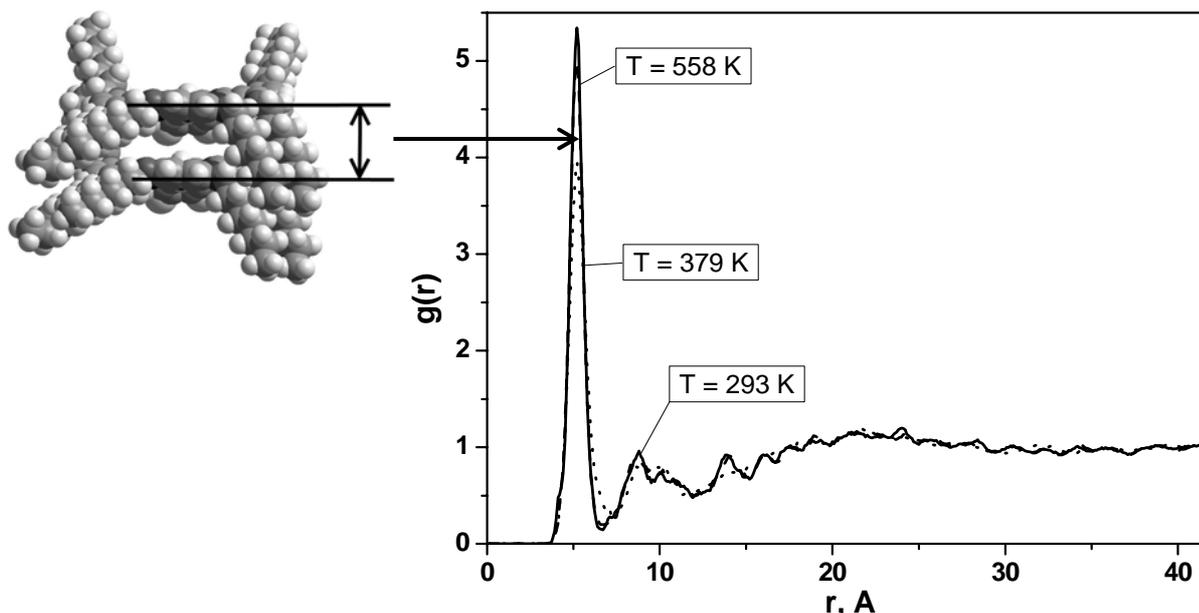


Рис. 5. Функции радиального распределения для соединения **A₃B** при различных температурах

При снижении температуры интенсивность пика в районе 5,2 Å, соответствующего наименьшему расстоянию между центрами масс двух соседних молекул соединения, увеличивается с 3,95 до 5, что свидетельствует о повышении степени порядка в системе. Также появляется несколько пиков с интенсивностью до 1,1, расположенных с периодичностью 4 Å, которые соответствуют расстояниям между молекулами в стопке.

Это позволяет предположить наличие колончатых ассоциатов в системе. Визуальный анализ системы подтверждает данное предположение. При дальнейшем снижении температуры интенсивность вышеописанных пиков еще больше возрастает, степень порядка в системе увеличивается. На основе этого можно заключить, что система перешла в твердое состояние.

Анализ графиков функции радиального распределения для соединения **II (ABAB)** при температурах выше 519 К показал, что они имеют форму, соответствующую изотропному состоянию системы (рис. 6). Визуальный анализ системы это подтверждает. При более низких температурах интенсивность пика в районе 5,1 Å, соответствующего расстоянию между двумя соседними молекулами, возрастает с 5,3 до 11,2, а также появляется несколько пиков с интенсивностью меньше 1, расположенных с периодичностью 4 Å, которые соответствуют расстояниям между молекулами. Это позволяет предположить, что система находится в мезоморфном состоянии. Визуальный анализ системы подтверждает данное предположение. При дальнейшем снижении температуры интенсивность первого пика возрастает до 12,8, при этом он сдвигается в область 4,9 Å. Исходя из вышеизложенного, можно прийти к выводу, что система при температурах ниже 349 К переходит в твердую фазу.

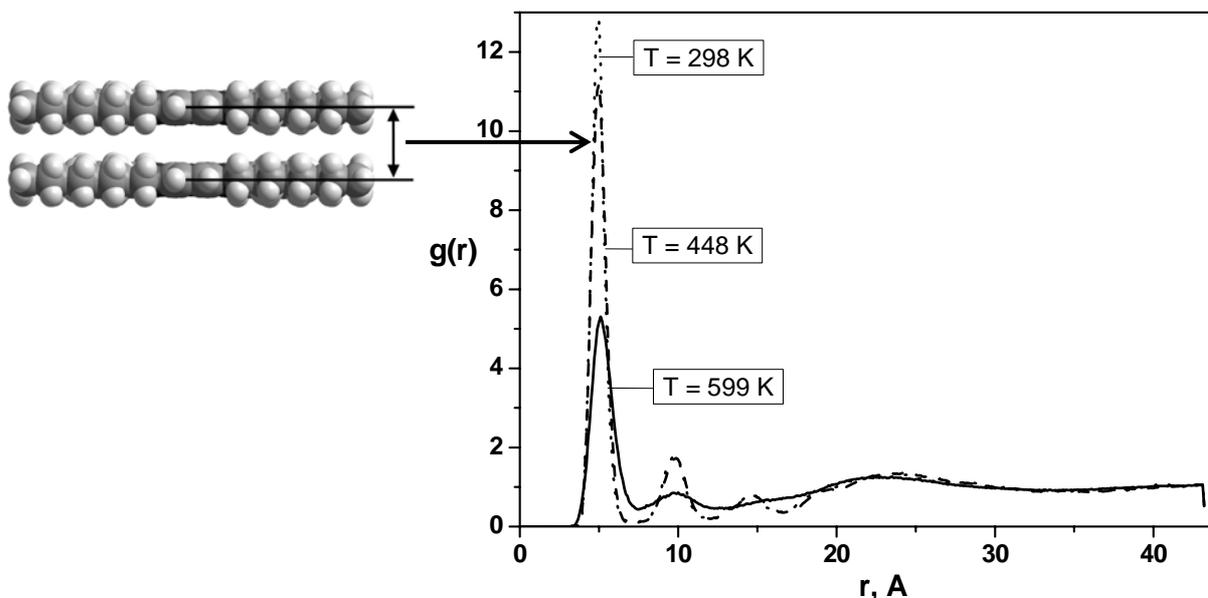


Рис. 6. Функции радиального распределения для соединения **ABAB** при различных температурах

График функции радиального распределения для соединения **III (AABB)** при температурах выше 615 К имеет вид, соответствующий изотропному состоянию системы. Визуальный анализ подтверждает данное предположение (рис. 7). При снижении температуры пик в районе 5,1 Å, соответствующий расстоянию между центрами масс двух соседних молекул, увеличивает свою интенсивность с 5 до 9,6, а также возникают пики с интенсивностью до 1,2 в области 9,8 Å и 14,7 Å, которые соответствуют расстояниям между молекулами в стопке. Визуальный анализ подтверждает наличие в системе колончатых ассоциатов. При дальнейшем снижении температуры интенсивность первого пика возрастает до 11,6, степень порядка в системе увеличивается. На

основе этого, а также визуального анализа системы можно заключить, что система находится в твердой фазе.

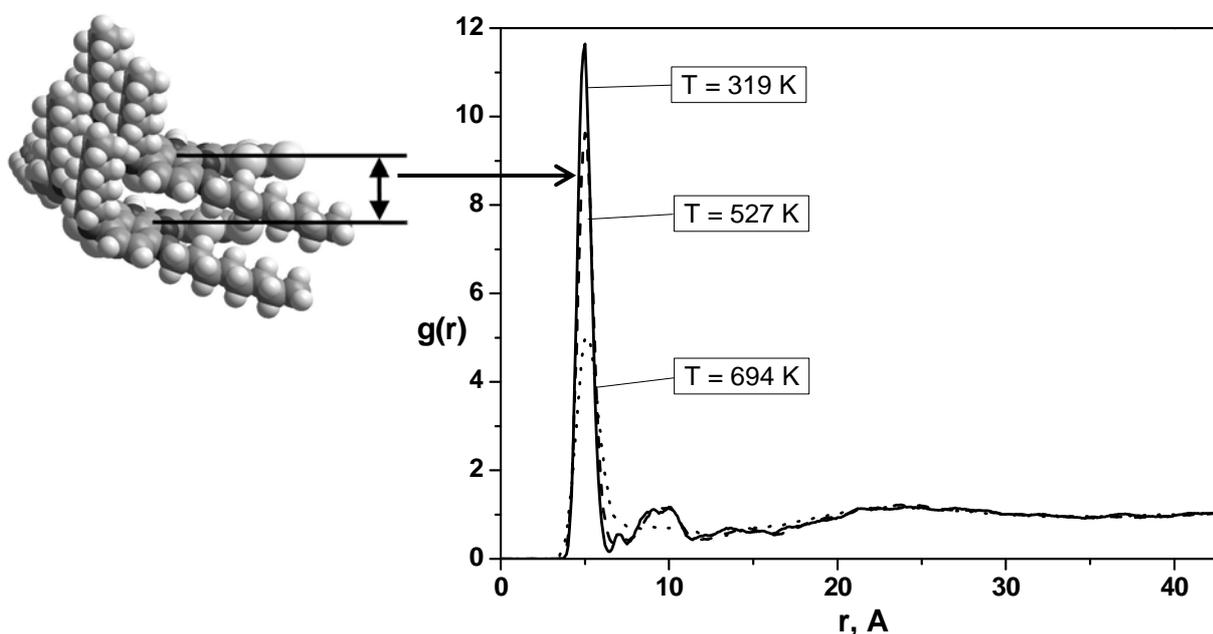


Рис. 7. Функции радиального распределения для соединения **AABV** при различных температурах

В зависимости от химического строения молекул исследуемых соединений, имеется различие в интенсивности первого пика на графиках функций радиального распределения, а также в интервалах существования мезофазы. Наименьшее значение интенсивности наблюдается у соединения **A₃V**, оно менее планарно по сравнению с **ABAV** и **AABV** вследствие большего числа алкоксильных заместителей ($-\text{OC}_8\text{H}_{17}$) в непериферических положениях бензольных колец изоиндольных фрагментов. Увеличение интенсивности данного пика свидетельствует о повышении степени упорядоченности. Первый пик на графиках функций радиального распределения производного фталоцианина **AABV** имеет наибольшую интенсивность. Согласно результатам компьютерного моделирования, соединение **III** формирует наиболее упорядоченные системы. Это связано с тем, что попарное расположение донорных и акцепторных заместителей (*цис*-изомер) обеспечивает лучшие условия для микросегрегации молекул и способствуют наибольшей упорядоченности и термостабильности системы как в мезофазе, так и в кристаллической фазе [11].

Выводы

На основе проделанной работы показано, что, несмотря на наличие протяженных алкоксизаместителей в составе молекул исследуемых производных фталоцианина, они обладают способностью к формированию на границе раздела фаз «вода – воздух» стабильных плавающих слоев. При исходных степенях покрытия поверхности менее 46 % соединения формируют стабильные монослои. Вероятно, этому способствует наличие одновременно донорных и акцепторных групп в составе молекул, приводящее к формированию внутримолекулярных комплексов с переносом заряда и снижающее

межмолекулярные взаимодействия. При увеличении исходных степеней покрытия поверхности молекулы соединений формируют стабильные бислои.

Показано, что данные компьютерного моделирования хорошо согласуются с результатами поляризационно-микроскопического исследования, что позволяет использовать описанный метод для направленного конструирования новых соединений или систем с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00881-а).

Список использованной литературы

1. Блинов Л. М. // УФН. 1988. Т. 155. Вып. 3. С. 443 – 480.
2. Ковальчук М. В. // Вестник Российской Академии Наук. 2003. Т. 73. № 5. С. 405.
3. Engel M. K. Kawamura Rikagaku Kenkyusho Hokoku (Engl.). 1996. Vol. 8. P. 11.
4. Kuhn H. Thin Solid Films. 1983. Vol. 99. P. 1.
5. Kazak A., Usol'tseva N. Functional materials. 2011. Vol. 18. Iss. 1. P. 24 – 28.
6. Казак А. В., Усольцева Н. В., Быкова В. В., Семейкин А. С., Юдин С. Г. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4. С. 90 – 97.
7. Берковиц В. Л., Зиминов А. В., Казанский А. Г. и др. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 2. С. 262 – 266.
8. Levshin N. L., Yudin S. G., Krylova E. A. et al. // Journal of Physical Chemistry A. 2008. Vol. 82. Iss. 11. P. 1921 – 1924.
9. Левшин Н. Л., Пронин Н. Н., Фори П. А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 2. С. 199 – 201.
10. Корешков Д. В., Левшин Н. Л., Фори П. А. и др. // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. 2007. № 2. С. 27 – 29.
11. Галанин Н. Е., Шапошников Г. П., Ананьева Г. А., Быкова В. В., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2. С. 27 – 35.
12. Lawrence D. S., Whitten D. G. // J. Chem. Soc. 1996. Vol. 64. № 6. P. 923 – 935.
13. de la Escosura A., Martinez-Diaz V. M., Thordarson P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. № 40. P. 12300 – 12308.
14. Валькова Л. А., Глибин А. С., Valli L. // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 1. С. 11 – 16.
15. Соцкий В. В. Свидетельство № 2011613855 об официальной регистрации программы для ЭВМ «Система молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid» в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. М., 2011.
16. Соцкий В. В. Свидетельство № 2011613854 об официальной регистрации программы для ЭВМ «Система молекулярно-динамического моделирования MDsimGrid-GPU» в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. М., 2011.

Поступила в редакцию 16.03.2012 г.