УДК 539.23

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

# НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК *мезо-*ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА

## SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF meso-SUBSTITUTED PORPHYRIN DERIVATIVES LANGMUIR FILMS

Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов, 153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. Е-mail: <a href="mailto:s\_kazak@list.ru">s\_kazak@list.ru</a> \* Институт Кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва \*\*Ивановский государственный химико-технологический университет

Изучены 15 новых мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов ( $T\Phi\Pi$ ) и их металлокомплексов с замещением алкоксигруппами ( $-OC_4H_9$  и  $-OC_{16}H_{33}$ ) в пара- или ортопозициях. Методами термополяризационной микроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние молекулярной структуры порфиринов на их надмолекулярную организацию как в объемных образцах, так и в тонких пленках. Изучены оптические свойства тонких пленок, полученных методом Ленгмюра-Шеффера.

**Ключевые слова:** порфирин, жидкий кристалл, структура, АСМ, Ленгмюровские пленки.

15 Novel meso-substituted tetraphenylporphyrins (TPP) and their metal complexes with substitution by alkoxygroups ( $-OC_4H_9$  and  $-OC_{16}H_{33}$ ) in para- or ortho-positions were studied. The influence of molecular structure of porphyrins on their supramolecular organization both in the bulky samples and in thin films were investigated by the thermal polarizing and atomic-force microscopies. Optical properties of thin films derived by the Langmuir-Schaefer method were studied.

**Key words:** porphyrin, liquid crystal, structure, AFM, Langmuir films.

Порфирины, имеющие важное биологическое значение, широко распространены в природе [1]. Они также используются в технике, медицине, промышленности [2 - 5]. В связи с этим особый интерес и актуальность приобретают вопросы влияния вариации их химического строения на надмолекулярную упаковку в тонких пленках и на физикохимические свойства, как в объеме, так и в тонких пленках.

Структура реализованных надмолекулярных систем в значительной мере зависит от особенностей химического строения соединений, их формирующих. Если особенности структурной организации производных фталоцианина исследованы достаточно подробно [6, 7], то для производных порфирина данные по зависимости их надмолекулярной организации в объеме и тонких пленках от строения конкретных лигандов и их металлокомплексов носят единичный характер.

Особенно актуальной задачей в наши дни, является создание молекулярных устройств нового поколения на основе структур с регулярным молекулярным разрешением [8, 9]. Получение ленгмюровских пленок представляется наилучшим методом для

<sup>©</sup> Казак А. В., Усольцева Н. В., Юдин С. Г., Быкова В. В., Семейкин А. С., 2011

\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\*

получения таких структур [8]. У таких пленок есть три особенности, определяющие их уникальные оптические свойства. Во-первых, пленки составлены из монослоев строго определенной толщины. Это дает возможность путем варьирования с определенным шагом оптических свойств, создавать сверхструктуры с нужным профилем коэффициентов преломления и поглощения света, и т. д. Во-вторых, пленки имеют явно выраженную оптическую анизотропию [8]. Последнее очень важно при изучении нелинейных взаимодействий с полем (электрооптика, нелинейная оптика). В-третьих, вариация молекулярного состава как в пределах одного монослоя, так и в соседних слоях открывает возможность исследования разнообразных эффектов межмолекулярных взаимодействий. Поэтому в настоящей работе изучалось влияние особенностей молекулярной структуры производных порфиринов на их оптические свойства и надмолекулярную организацию.

#### Материалы и методы исследования

С целью изучения связи между молекулярной структурой производных порфирина, их надмолекулярной упаковкой и свойствами, было изучено 15 новых лигандов и их металлокомплексов (Zn, Cu, Ni, Pd) с *мезо*-замещением в молекуле (рис. 1). Их синтез осуществлялся по методу, описанному ранее [10, 11].

Рис. 1. Химическая структура мезо-замещенных тетрафенилпорфиринов

Фазовое состояние соединений исследовали методом поляризационной микроскопии, используя оптический термополяризационный микроскоп типа «Leitz Laborlux 12 Pol», снабженный термостоликом «Mettler FP-82».

Построение моделей молекул соединений  $\mathbf{I} - \mathbf{XV}$  и их надмолекулярных упаковок, а также расчет их геометрических характеристик выполнены по методу, описанному ранее [12]. Ленгмюровские слои формировали из растворов соединений  $\mathbf{I}$  ( $\mathbf{C} = 0.0445$  %),  $\mathbf{II}$  ( $\mathbf{C} = 0.0296$  %),  $\mathbf{III}$  ( $\mathbf{C} = 0.0245$  %),  $\mathbf{IV}$  ( $\mathbf{C} = 0.0249$  %),  $\mathbf{V}$  ( $\mathbf{C} = 0.03597$  %),  $\mathbf{VI}$  ( $\mathbf{C} = 0.0445$  %),  $\mathbf{VII}$  ( $\mathbf{C} = 0.0415$  %),  $\mathbf{VIII}$  ( $\mathbf{C} = 0.0427$  %),  $\mathbf{IX}$  ( $\mathbf{C} = 0.0402$  %),  $\mathbf{X}$  ( $\mathbf{C} = 0.05053$  %),  $\mathbf{XI}$  ( $\mathbf{C} = 0.0481$  %),  $\mathbf{XII}$  ( $\mathbf{C} = 0.043$  %),  $\mathbf{XIII}$  ( $\mathbf{C} = 0.0449$  %),  $\mathbf{XIV}$  ( $\mathbf{C} = 0.0365$  %) и  $\mathbf{XV}$  ( $\mathbf{C} = 0.0441$  %) в хлороформе на установке фирмы ФГУП «ГНЦ НИОПИК» (Москва) в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности ( $\mathbf{c}$ ). Скорость сжатия слоя составляла 55 см<sup>2</sup>/мин.

Тонкие пленки получали последовательным переносом слоев исследуемых соединений с поверхности воды на стеклянные подложки при комнатной температуре (293 – 295 К), поверхностном давлении  $\pi = 0,3-0,5$  мН/м. Перенос слоев с поверхности воды на кремниевые подложки и ориентированные стеклянные подложки с ІТО покрытием осуществлялся методом Ленгмюра-Шеффера (горизонтальный лифт), n = 5-15 слоев. Ориентацию стеклянных подложек с ІТО покрытием проводили натиранием абразивным материалом. Исследование рельефа поверхности тонкопленочных образцов было изучено с помощью атомно-силового микроскопа (ACM) Solver 47 Pro. Изучение спектров поглощения тонких пленок в видимой области проводилось на спектрометре Ava Spec-2048 Avantes.

### Результаты и их обсуждение

Исследование объемных образцов позволило установить, что мезоморфными свойствами обладают только три лиганда порфирина (табл. 1). В случае с короткими заместителями ( $-OC_4H_9$ ), мезофаза присутствует только у тетрафенилпорфирина **III** (с замещением в *орто*-позиции фенильных колец, рис. 1). Перенос заместителя в *пара*-положение (соединение **I**) приводит к исчезновению мезофазы (табл. 1).

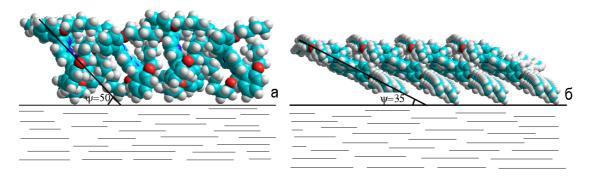
Таблица 1 Фазовые переходы производных порфирина

No соединения	Термотропный мезоморфизм	лиотропный мезоморфизм
I	Cr • 283,8 °C Iso	-
II	Cr • 124,1 °C Iso; (Iso • 93,1 °C Mes • 59,0 °C G) стеклование с сохранением текстуры мезофазы	+ (толуол, бензол, хлороформ)
III	Cr • 147,1 °C Mes • 237,7 °C Iso; (176,8 °C Mes • 60,2 °C G) стеклование с сохранением текстуры мезофазы	-
IV	Cr • 79,9 °C Iso (Iso • 53,3 °C Mes • 25,0 °C Cr)	ı
V	Cr • 121,3 °C Iso	ı
VI	Cr • 91,8 °C Iso	ı
VII	Cr • 121,1 °C Iso	
VIII	Cr • 70,1 °C Iso	_
IX	Cr • 105,6 °C Iso	-
X	Cr • 57,9 °C Iso	_
XI	Cr • 125,0 °C Iso	-
XII	Сг до 299,9 °С *	-
XIII	Сг до 299,9 °С *	-
XIV	Сг до 299,9 °C *	_
XV	Сг до 299,9 °C *	-

<sup>\*</sup> предел наблюдения микроскопа

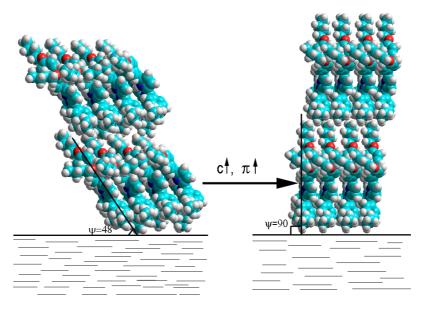
При увеличении латеральных заместителей до ( $-OC_{16}H_{33}$ ) мезогенным становится и тетрафенилпорфирин с *пара*-замещением (соединение **II**). Данное соединение формирует также и лиомезофазы (в бинарных системах с органическими растворителями, такими как толуол, бензол, хлороформ) [13, 14]. Также было установлено, что металлокомплексы теряют свои мезоморфные свойства, характерные для аналогов – лигандов.

Установлено, что мономолекулярные слои способны формировать только четыре соединения: безметальный *мезо*-алкилоксизамещенный тетрафенилпорфирин **III** с заместителем (-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) в *орто*-позиции (c = 19 %, рис. 2, a) и цинковый комплекс *мезо*-алкилоксизамещенного тетрафенилпорфирина **VII** с заместителем (-OC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) в *пара*-позиции, c = 24 % (рис. 2,  $\delta$ ). Подобные структуры также образуют тетрафенилпорфирины без латеральных заместителей (соединения **XII** и **XIV**).



*Puc. 2.* Типы монослоевых упаковок: a – для соединения **III**,  $\delta$  – для соединения **VII** 

Безметальный *мезо*-алкилоксизамещенный тетрафенилпорфирин с заместителем (-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) в *пара*-позиции (соединение **I**) при всех исследуемых начальных степенях покрытия поверхности образует только бислоевые структуры, отличающиеся углом наклона молекул в стеках ( $\psi$ ). С ростом поверхностного давления ( $\pi$ ) и начальной степени покрытия поверхности ( $\mathbf{c}$ ) угол  $\psi$  увеличивается от 48° до 90° (рис. 3).



*Рис. 3.* Модели бислоевых структур характерных для *мезо*-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфиринов при различных  ${\bf c}$  и  ${\bf \pi}$ 

Подобные структуры формируют также и соединения **II**, **III**, **VII** и **VIII** при определенных поверхностных давлениях и начальных степенях покрытия поверхности. Медные, никелевые и палладиевые комплексы, а также безметальное соединение **IV** склонны к 3D агрегации. Они образуют только полимолекулярные слои, отличающиеся площадью, приходящейся на одну молекулу соединения ( $\mathbf{A}_{mol}$ ).

На рис. 4 и 5 представлены АСМ изображения пленочных образцов соединений **III** и **VIII**, полученных методом Ленгмюра-Шеффера на ориентированных стеклянных подложках с ITO покрытием.

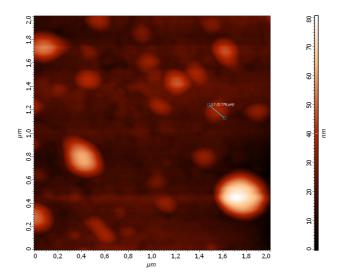


Рис. 4. ACM изображение пленки соединения **III** на стеклянной подложке с ITO покрытием

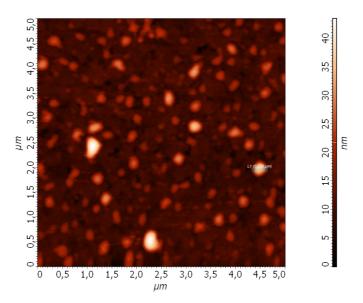


Рис. 5. АСМ изображение пленки соединения VII на стеклянной подложке с ITO покрытием

Как видно из изображений поверхности (рис. 4 и 5), пленки формируются достаточно однородные (толщина порядка 10-20 нм для соединения **III** и 20-30 нм для соединения **VII**). В то же время наличие центров агрегации доказывает склонность к

агрегированию даже тех *мезо*-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфиринов, которые способны формировать монослои.

#### Заключение

Впервые методом Ленгмюра-Шеффера получены тонкие пленки пятнадцати *мезо*-замещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП) и их металлокомплексов с замещением алкоксигруппами ( $-OC_4H_9$  и  $-OC_{16}H_{33}$ ) в *пара*- или *орто*-позициях.

Определена надмолекулярная организация исследуемых *мезо*-замещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов и плавающих слоях (на основании модели Фольмера) [15].

Формирование однородных стабильных монослоев характерно для соединений с короткими латеральными заместителями или без заместителей. У тетрафенилпорфиринов с протяженными заместителями возможно образование монослоя только при введении в структуру молекулы металла цинка.

Для тетрафенилпорфиринов с протяженными боковыми заместителями характерно формирование мультислоевых структур. Бислои образуют соединения **II**, **III**, **VII** и **VIII**; комплексы с Cu, Ni, Pd, а также соединение **IV** образуют только полислои.

Для *мезо*-алкилоксизамещенных ТФП с протяженными заместителями в *пара*-позициях характерны однородные стабильные слои при более низких значениях начальной степени покрытия поверхности, чем для соединения с *орто*-замещением, т. е. они менее склонны к 3D агрегации.

Из изученных соединений мезоморфными свойствами обладают только три: лиганды производных тетрафенилпорфирина **II**, **III** и **IV** проявляют термотропный мезоморфизм. У соединения **II** в системе с рядом органических растворителей обнаружен также и лиотропный мезоморфизм. Металлокомплексы теряют свои мезоморфные свойства, характерные для аналогов — лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов № 16.740.11.0206, № 14.740.11.0470 ФЦП Минобрнауки РФ.

#### Список литературы

- 1. *Montforts F.-P., Gerlach B., Höper F. //* Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 327.
- 2. *Березин Б. Д., Ениколопян Н. С.* Порфирины: структура, свойства, синтез / под ред. Н. С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 333 с.
- 3. *Березин Д. Б.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
- 4. *Maleysson C., Passard M., Blanc J. P. et al.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 1995. Vol. 26.  $Nolesymbol{N} = 1 3$ . P. 144 149.
- 5. *Казанцева З. И., Лаврик Н. В., Набок А. В., Нестеренко Б. А., Ширшов Ю. М. //* Поверхность. М.: Изд-во «Наука», 1994. Вып. 1. С. 65 70.
- 6. *Brown C. J.* // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2488 2493.
- 7. *Liu C., Wang X., Gong Q. et al.* // Chemical Physics Letters. 2001. Vol. 347. № 4 6. P. 378 382.
- 8. Блинов Л. М. // УФН. 1988. Т. 155. Вып. 3. С. 443 480.
- 9. *Ковальчук М. В.* // Вестник Российской Академии Наук. 2003. Т. 73. № 5. С. 405 412.

- 10. *Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4. С. 67 74.
- 11. *Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 28 34.
- 12. *Казак А. В., Усольцева Н. В., Быкова В. В. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4. С. 90 97.
- 13. *Usol'tseva N. V., Bykova V. V., Zharnikova N.V. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2010. Vol. 525. P. 184 193.
- 14. *Усольцева Н. В., Быкова В. В., Ананьева Г. А. и др.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 4. С. 37 46.
- 15. Volmer M. Z. // Z. Phys. Chem. 1925. Vol. 115. P. 253.

Поступила в редакцию 7.06.2011 г.