

УДК 541.37; 541.1; 538.975

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

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ мезо-ЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ**

**INFLUENCE OF meso-SUBSTITUTED PORPHYRIN DERIVATIVE
MOLECULAR STRUCTURE ON THEIR OPTICAL PROPERTIES
AND SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION**

Ивановский государственный университет,
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: s_kazak@list.ru
* Институт Кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва
**Ивановский государственный химико-технологический университет

Методом Ленгмюра-Блоджетт получены пленки мезо-замещенных производных тетрафенилпорфирина с замещением алкоксигруппами ($-OC_4H_9$ или $-OC_{16}H_{33}$) в пара- или орто-позициях фенильных колец и их металлокомплексов. Исследовано поведение молекул производных порфирина на поверхности воды и установлена закономерность влияния молекулярной структуры на надмолекулярную организацию в плавающих слоях. Пленки получали переносом слоев исследуемых соединений с поверхности воды на стеклянные подложки методом Ленгмюра-Шефера. Исследованы спектры поглощения этих пленок в широком спектральном диапазоне. Установлено, что не только положение, но и длина заместителей влияет на оптические свойства пленок. На вид спектра особое влияние оказывает также присутствие металла в структуре молекулы.

Ключевые слова: порфирин, структура, спектр поглощения, Ленгмюровские пленки.

Thin films of meso-substituted tetraphenylporphyrin with the substitution by alkoxy-groups ($-OC_4H_9$ or $-OC_{16}H_{33}$) in para- or ortho-positions of phenyl rings were derived by the Langmuir-Blodgett method. Behavior of molecules of porphyrin derivatives on the water surface was studied. The regularities of the influence of molecular structure on the supramolecular organization of floating layers were found. Films were obtained by transporting layers of compounds from the water surface to the glass bases by the Langmuir-Schaefer method. The absorption spectra of Langmuir-Blodgett films in a wide spectral range were investigated. It is established that not only the position but also length of substituents affects the optical properties of the films. The shape of the spectrum is also influenced by the presence of a particular metal in the structure of the molecule.

Key words: porphyrin, structure, absorption spectrum, Langmuir films.

Актуальным вопросом при реализации нового поколения молекулярных устройств является получение структур с регулярным молекулярным разрешением [1, 2],

что носит название «молекулярная архитектура». Техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) представляется наилучшим методом для получения таких структур [1].

Тонкие пленки макрогетероциклических соединений, полученные различными методами (Ленгмюра-Блоджетт, Ленгмюра-Шеффера, и др.) представляют огромный интерес для науки и промышленности [3 – 7]. Они используются с большим успехом в радиоэлектронике и оптике [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 оптических свойств с определенным шагом, создавать сверхструктуры с нужным профилем коэффициентов преломления и поглощения света, и т. д. Во-вторых, пленки имеют явно выраженную оптическую анизотропию [1]. 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 порфирина на их оптические свойства и надмолекулярную организацию.

Материалы и методы исследования

С целью изучения связи между молекулярной структурой производных порфирина, их оптическими свойствами и надмолекулярной упаковкой, было проанализировано 10 новых лигандов и их металлокомплексов (Zn, Cu, Ni, Pd) с *мезо*-замещением в молекуле (рис. 1). Их синтез осуществлялся по методу, описанному ранее [9, 10].

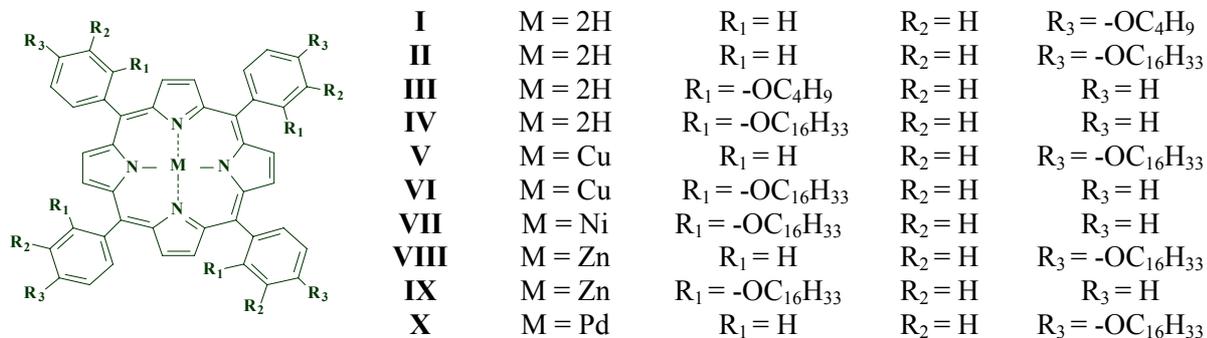


Рис. 1. Химическая структура *мезо*-замещенных тетрафенилпорфиринов

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 = 0,05053 %), **VIII** (C = 0,0415 %), **IX** (C = 0,0427 %) и **X** (C = 0,0481 %) в хлороформе на установке фирмы ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» (Москва) в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности (с). Скорость сжатия слоя составляла 55 см²/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 твердые подложки осуществлялся методом Ленгмюра-Шеффера (горизонталь-

ный лифт), $n = 5 - 15$ слоев. Изучение спектров поглощения в видимой области тонких пленок проводилось на спектрометре Ava Spec-2048 Avantes.

Результаты и их обсуждение

Исследование ленгмюровских слоев позволило установить, что формирование однородных стабильных монослоев характерно для соединений с короткими латеральными заместителями. У тетрафенилпорфиринов с протяженными заместителями возможно образование монослоя только при введении в структуру молекулы цинка.

Для тетрафенилпорфиринов с протяженными боковыми заместителями характерно образование мультислоевых структур. Бислои образуют соединения **I**, **II**, **III**, **VIII** и **IX**; комплексы с Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , а также соединение **IV** образуют только полислои.

Для мезо-алкилоксизамещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП) с протяженными заместителями в *para*-позициях характерны однородные стабильные слои при более низких значениях начальной степени покрытия поверхности, чем соединения с *ortho*-замещением, и они менее склонны к 3D агрегации [11].

Анализируя электронные спектры поглощения (ЭСП) в хлороформе соединений **I** – **X** можно отметить, что соединения **I** – **IV** имеют в видимой области четыре основные полосы поглощения и полосу *Soret*. Согласно литературе ЭСП данных порфиринов имеют этиотип распределения интенсивностей [7]. Введение металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}) (**V** – **X**) в молекулу лиганда приводит к исчезновению 1-ой и у соединений **VIII** – **X** – 4-ой полос поглощения в ЭСП, причем у всех металлокомплексов в ЭСП присутствует всего две полосы поглощения: 1-ая и 4-ая полосы присутствуют как инфлексии 3-ей полосы, что достаточно характерно для металлокомплексов порфирина [12]. Исключением являются спектры медных и никелевого комплексов. У соединения **VI** (медный комплекс с заместителями в *ortho*-положении) в ЭСП присутствует три полосы поглощения, а у **V** (медный комплекс с заместителями в *para*-положении) и **VII** (никелевый комплекс с заместителями в *ortho*-положении) – две. Но в отличие от других исследуемых металлокомплексов у соединения **V** отсутствуют 1-ая и 2-ая полосы, а у соединения **VII** – 1-ая и 3-ая. Полоса *Soret* у всех металлокомплексов **V** – **X** сохраняется.

Особый интерес представляют данные по спектрам поглощения исследуемых соединений в тонких пленках.

На рис. 2 представлены спектры поглощения пленок Ленгмюра-Блоджетт для соединений **I** – **IV**. Для сравнения также представлены спектральные характеристики (табл. 1) растворов этих соединений в хлороформе. Как известно все полосы поглощения в электронных спектрах пленок и растворов возникают из-за π - π^* перехода макроцикла порфирина [12].

Как видно из рис. 2а и рис. 2в перенос заместителя ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) из *ortho* в *para* положение приводит к батохромному смещению полосы *Soret* на 9,4 нм и незначительному уменьшению оптической плотности (**D**) (на 0,02 единицы) на этих длинах волн. При сравнении спектров поглощения соединений **II** и **IV** (рис. 2б, г) хорошо видно, что у тетрафенилпорфирина с заместителем $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ в *para*-положении полоса *Soret* смещается на 8,2 нм в длинноволновую сторону и существенно увеличивается оптическая плотность (с 0,71 до 1,41).

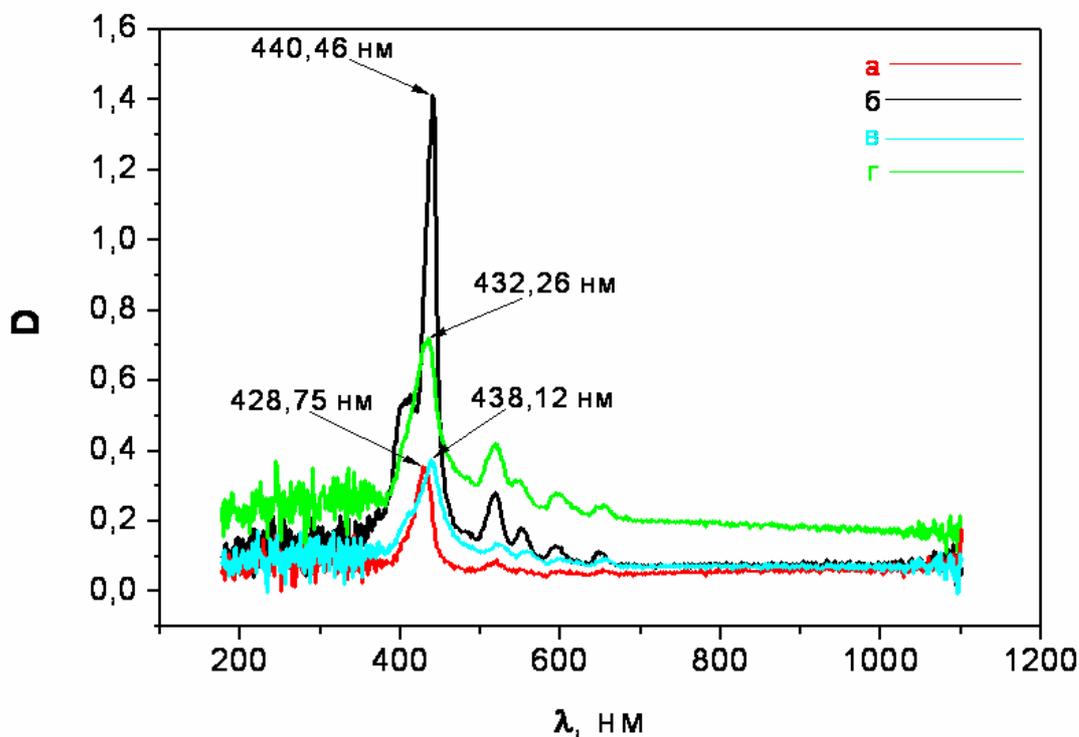


Рис. 2. Спектры поглощения пленок Ленгмюра-Блоджетт соединения I – а, соединения II – б, соединения III – в, соединения IV – г

Если сравнить спектры поглощения соединений I – IV (рис. 2а – 2г) то видно, что не только положение, но и длина заместителей значительно влияет на оптические свойства пленок. Так, при заместителе $-\text{OC}_4\text{H}_9$ в *para*-положении оптическая плотность на максимуме полосы поглощения меньше, чем у соединений содержащих в том же положении заместитель $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$.

Сравнение спектров поглощения производных порфирина в растворах (хлороформ) и пленках Ленгмюра-Блоджетт показывает, что по сравнению со спектрами растворов безметалльных *мезо*-замещенных тетрафенилпорфиринов в хлороформе, полоса *Soret* ЛБ-пленок проявляет батохромный сдвиг, а полосы Q – гипсохромный сдвиг. Соответствующее батохромное и гипсохромное смещения полос поглощения очень характерны для красителей, формирующих агрегаты из-за возникновения экситонных взаимодействий [13 – 15]. В нашем случае молекулы порфирина могли агрегировать, при переносе на твердые подложки. Song и другие [16] приписывал батохромное смещение полосы *Soret* изменению структуры, которая связана с формированием большего количества агрегатов или с более плотной упаковкой в ЛБ-пленках порфиринов. В свете вышеупомянутых исследователей и наших результатов, эти сдвиги *Soret* и Q полос могут быть обусловлены, прежде всего, взаимодействиями между молекулами порфиринов в ЛБ-пленках.

Таблица 1

Электронные спектры поглощения растворов соединений I – X в хлороформе [9, 10]

№ соединения	ЭСП λ_{\max} , нм (lgε) (хлороформ)				
	1	2	3	4	Соре
I	652(3,86)	595(3,81)	557(4,10)	520(4,25)	424(5,70)
II	652(3,96)	595(3,92)	557(4,17)	520(4,31)	424(5,73)
III	652(3,69)	592(3,74)	549(3,77)	516(4,20)	420(5,54)
IV	650(3,54)	590(3,77)	549(3,77)	516(4,25)	421(5,60)
V	–	пл	539(4,35)	501(3,47)	416(5,66)
VI	–	579(3,93)	541(4,43)	505(3,94)	419(5,71)
VII	–	616(3,66)	–	531(4,36)	419(5,47)
VIII	–	602(3,88)	556(4,30)	пл	427(5,61)
IX	–	604(4,07)	557(4,28)	пл	428(5,68)
X	–	555(3,85)	524(4,46)	пл	416(5,50)

Как известно, на вид спектра поглощения должно влиять не только наличие заместителей в *орто*- или *пара*-положениях, но и присутствие металла в структуре молекулы [16]. Спектры поглощения соединений V – X (табл. 1 и 2) подтверждают справедливость сказанного выше.

При сравнении спектров поглощения растворов металлокомплексов в хлороформе, (соединения V – X) с аналогичными спектрами пленок Ленгмюра-Блоджетт видно, что в спектрах поглощения пленок присутствует только 3-ая полоса и полоса Соре. Исключением являются спектры соединений VII и VIII. Для соединения VII спектры раствора и пленки совпали, с незначительным смещением 2-ой полосы и полосы Соре в пленке в длинноволновую область, а 4-ой полосы – в коротковолновую. В спектре пленки соединения VIII в отличие от раствора, появляется 1-ая полоса поглощения.

Батохромный сдвиг полосы Соре в спектрах Ленгмюра-Блоджетт по сравнению со спектрами в растворе мы связываем с образованием 3D агрегатов в пленках, что подтверждается при моделировании надмолекулярной организации молекул в пленках и экспериментальными данными [11]. Для цинкового комплекса (соединение IX) гипсохромный сдвиг полосы Соре, возможно, обусловлен тем, что латеральные заместители в *орто*-положении упаковываются таким образом, что увеличивают расстояние между макроциклом порфирина, тем самым ослабляя π-π взаимодействие. Последнее приводит к формированию более однородных пленок.

Таблица 2

Электронные спектры поглощения ЛБ пленок соединений I – X

№ соединения	ЭСП λ_{\max} , нм				
	1	2	3	4	Соре
I	651	594	549	519	429
II	648	592	550	518	440
III	652	592	549	519	438

Продолжение табл. 2

IV	646	590	545	516	432
V	–	–	540	–	435 / 408
VI	–	–	540	–	427
VII	–	618	–	527	428
VIII	642	–	553	–	441
IX	–	–	553	–	426
X	–	–	525	–	433

Заключение

На примере десяти новых мезо-замещенных производных тетрафенилпорфирина и их металлокомплексов с замещением алкоксигруппами ($-\text{OC}_4\text{H}_9$ и $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) в *para*- или *ortho*-позициях фенильных колец установлены закономерности влияния молекулярной структуры соединений на надмолекулярную организацию в тонких пленках.

Установлено, что 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 цинка в качестве металлокомплексобразователя.

Было установлено, что у исследуемых соединений положение заместителей и их протяженность оказывает значительное влияние на оптические свойства пленок. Введение металлов-комплексобразователей, кроме меди, уменьшает оптическую плотность в характерной для данных соединений области спектра. Этот эффект наиболее выражен у соединений с *para*-замещением.

Для лигандов тетрафенилпорфирина тип спектра при переходе от раствора к пленкам Ленгмюра-Блоджетт остается неизменным. Для спектров пленок металлокомплексов характерно исчезновение 1-ой, 2-ой и 4-ой полос.

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

Список 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. Montforts F.-P., Gerlach B., Höper F. // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 327 – 347.
4. Melleysson C., Passard M., Blanc J. P. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 1995. Iss. 26/27. P. 144 – 149.
5. Казанцева З. И., Лаврик Н. В., Набок А. В. и др. // Ж. Поверхность. М. : Наука, 1994. Вып. 1. С. 65 – 70.
6. Березин Б. Д., Ениколопан Н. С. Порфирины: структура, свойства, синтез / под ред. Н. С. Ениколопана. М. : Наука, 1985. С. 7.
7. Березин Д. Б. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М. : Наука, 1978. С. 280.
8. Claessens C. G., Blau W. J., Michael Cook et al. // Monatshefte für Chemie. 2001. Vol. 132. P. 3 – 11.

- ~~~~~
9. Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4. С. 67 – 74.
 10. Быкова В. В., Усольцева Н. В., Семейкин А. С. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 2. С. 28 – 34.
 11. Казак А. В., Усольцева Н. В., Юдин С. Г. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 2. С. 52 – 58.
 12. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. // УФН. 1963. Т. 79. Вып. 2. С. 173 – 234.
 13. Davydov A. S. Theory of Molecular Excitons / Trans. S. B. Dresner. Plenum Press, New York, 1971.
 14. Yan X., Holten D. // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 409.
 15. Kasha M., Rawls H. R. and Ashraf El-Bayoumi M. // Pure and Applied Chemistry. 1965. Vol. 11. № 3/4. P. 371 – 392.
 16. Song X., Miura M., Xu X. et al. // Langmuir. 1996. Vol. 12. P. 2019.

Поступила в редакцию 9.08.2011 г.