

На правах рукописи

КАЗАК АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА
НА ИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ В ОБЪЕМЕ И
ТОНКИХ ПЛЕНКАХ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново – 2012

Работа выполнена в НИИ Наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет» г. Иваново

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Усольцева Надежда Васильевна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Бурмистров Владимир Александрович**

(Ивановский государственный химико-технологический университет, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений)

доктор физико-математических наук **Яблонский Сергей Валерьевич**

(Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории жидких кристаллов)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», (г. Казань)

Защита состоится «28» мая 2012 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovets@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан «26» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.063.06
e-mail: Egorova-D6@yandex.ru

Е.В. Егорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Актуальным вопросом при реализации нового поколения молекулярных устройств является получение структур с регулярным молекулярным разрешением, что носит название «молекулярная архитектура». Техника Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) представляется наилучшим методом для получения таких структур. Она позволяет получать не только регулярные однокомпонентные слои с молекулярным контролем их толщины, но и создавать усложненные структуры с желаемой комбинацией различных материалов. Однако строение пленок Ленгмюра-Блоджетт во многом зависит от самоорганизации молекул в плавающих слоях, являющихся основой для получения этих пленок.

Если производные фталоцианина как объекты мезоморфных исследований и тонкопленочных технологий исследованы достаточно подробно, то для производных порфина данные по зависимости их надмолекулярной организации от строения конкретных лигандов и их металлокомплексов носят единичный характер. Актуальность изучения плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт производных порфина обусловлена важностью понимания взаимосвязи их химической и надмолекулярных структур. Такого рода информация может быть полезна, в конечном счёте, для понимания фотосинтетических процессов, фотодинамической терапии злокачественных процессов. Эти исследования вносят также большой вклад в практическое использование производных порфирина в качестве оптических устройств и других компонентов тонкопленочных технологий.

Получение тонкопленочных материалов с заданными структурой и свойствами является важной практической задачей. Отсутствие моделей, описывающих надмолекулярную организацию тонких пленок, приводит к низкой прогнозируемости строения тонкопленочных структур. Это, в свою очередь, ведет к низкой предсказуемости характеристик устройств (в частности, спектральных характеристик), получаемых на основе данных пленок, и слабой возможности их коррекции. Поэтому модельные представления о надмолекулярном строении тонкопленочных материалов, в частности, на основе производных порфина в настоящее время вызывают практический интерес и требуют дальнейшего развития. Таким образом, исследование влияния молекулярного строения производных порфина на надмолекулярную организацию в объемных образцах и тонких пленках представляется весьма важной и актуальной задачей.

Целью работы явилось установление влияния молекулярной структуры ряда мезо-замещенных производных порфина на их надмолекулярную организацию и свойства в объеме и тонких пленках. В соответствии с этим решались следующие **задачи**:

1. Получение плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт мезо-замещенных производных порфина.

2. Установление влияния особенностей молекулярной структуры алкилоксизамещенных *мезо*-тетрафенилпорфинов и их металлокомплексов на надмолекулярную организацию в плавающих слоях.
3. Компьютерное моделирование плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт алкилоксизамещенных *мезо*-тетрафенилпорфинов и их металлокомплексов различного химического строения.
4. Изучение надмолекулярной организации алкилоксизамещенных *мезо*-тетрафенилпорфинов и их металлокомплексов в пленках Ленгмюра-Блоджетт методами атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа.
5. Установление влияния молекулярной структуры изученных производных порфинов на их надмолекулярную организацию в пленках Ленгмюра-Блоджетт.
6. Исследование влияния молекулярной структуры исследуемых дискотических соединений – производных порфина на физико-химические характеристики в объеме и тонких пленках.

Научная новизна работы:

В данной работе **впервые:**

1. Методом Ленгмюра получены плавающие слои пятнадцати производных *мезо*-тетрафенилпорфина (ТФП) и их металлокомплексов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}) с замещением алкоксигруппами ($-OC_4H_9$ и $-OC_{16}H_{33}$) в *para*- или *ortho*-положениях и установлено, что влияние особенностей молекулярной структуры этих соединений реализуется в трех типах надмолекулярной упаковки. Экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с данными компьютерного моделирования. Определены условия формирования однородных стабильных монослоев.
2. Исследованы структурные особенности пленок изученных соединений, полученных методом Ленгмюра-Шефера, и показано соответствие надмолекулярной организации плавающих слоев и формируемых ими пленок Ленгмюра-Блоджетт.
3. Определена важная роль положения и протяженности заместителей в фенильных кольцах производных порфина как в формировании мезофазы, так и в термостабильности кристаллической фазы. Изменение позиции замещения алкоксигруппами из *para*-положения в фенильных кольцах в их *ortho*-положение приводит к понижению Тф.п. Сг – Iso или Iso – Mes.
4. Сопоставление спектров поглощения изученных соединений в растворах и тонких пленках позволило установить изменение их спектральных характеристик в пленках, обусловленное их конденсированным состоянием.

Практическая значимость:

- Расширен круг мезогенных порфиринов и соединений, которые можно использовать в тонкопленочных технологиях.
- Обозначены условия получения монослоевых структур производных тетрафенилпорфина, что является важным вкладом в разработку основ технологий тонкопленочных наноматериалов с заданными свойствами,

востребованных в оптоэлектронике, сенсорных устройствах, светоизлучающих диодах и пр.

- Показана возможность численного моделирования динамики формирования плавающих слоев производных порфина как многокомпонентных систем, с применением компьютерной программы, реализующей расчеты на графических контроллерах.
- Получены данные по изменению спектральных характеристик изученных соединений в пленках, что следует учитывать при разработке оптических устройств на их основе.

На защиту выносятся:

- данные по влиянию особенностей молекулярного строения производных порфина и условий формирования на их надмолекулярную организацию в плавающих слоях;
- результаты компьютерного моделирования плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт алкилоксизамещенных *мезо*-тетрафенилпорфина и их металлокомплексов различного химического строения;
- результаты исследования структурных особенностей пленок производных *мезо*-тетрафенилпорфина с замещением алкоксигруппами ($-\text{OC}_4\text{H}_9$ и $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) в *para*- или *ortho*-позициях фенильных колец и их металлокомплексов (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+}), полученных методом Ленгмюра-Шефера;
- данные по мезоморфизму и надмолекулярной организации ряда производных порфина в объеме;
- результаты сравнительного анализа электронных спектров поглощения растворов исследуемых соединений и пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Личный вклад автора. Автор лично изучил и обобщил материал, связанный с темой диссертации, принимал непосредственное участие в разработке плана исследований, интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертации. Соискателем выполнен весь комплекс экспериментальных исследований, приведенных в диссертации.

Апробация работы. Материалы были представлены на международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы» (Иваново, Россия 2009), на XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010» (Москва, 2010), на областных фестивалях «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, апрель 2010, 2011), на 23th International Liquid Crystals Conference (Krakow, Poland 2010), на III Международной конференции «Кристаллические материалы – 2010» (Харьков, Украина 2010), на 20-ой и 21-ой Международных Крымских конференциях «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2010, 2011, Севастополь, Украина), на VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании» (Иваново, Россия 2010), на Международной научно-технической конференции Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'10) (Санкт-Петербург, Россия 2010), на III Международном форуме по

нанотехнологиям RUSNANOTECH 2010 (Москва, Россия), XIV Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, Россия 2010), на 11th European conference on liquid crystals ECLC 2011 (Maribor, Slovenia 2011), на III конференции с элементами научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Россия 2011).

Степень достоверности и обоснованности научных положений и результатов исследования. Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных независимых научно-исследовательских методов, статистической обработкой полученных результатов, стандартных методик и оборудования. Обоснованность результатов исследований базировалась на согласованности данных, полученных экспериментальными методами, и использовании принятых в мировой научной практике теоретических положений при их трактовке.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в отечественных и международных научных журналах из перечня ВАК, 5 статей в материалах конференций и в прочих журналах, и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Работа изложена на 153 страницах и включает 7 таблиц, 48 рисунков, библиографию из 175 наименований, а также 3 приложения.

Работа выполнялась в рамках тематического плана научно-исследовательских работ Минобрнауки РФ для НИИ Наноматериалов ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет» на 2008 – 2011 гг. Дополнительная финансовая поддержка осуществлялась за счет грантов: РФФИ (№№ 07-03-00427-а, 11-02-09580-моб_з), ФЦП Минобрнауки РФ № 16.740.11.0206 и № 14.740.11.0470.

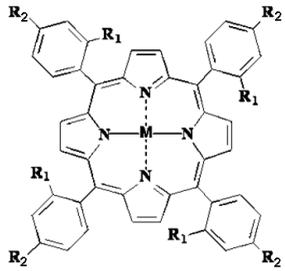
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, определены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Обзор литературы. Состоит из семи разделов, в которых проведен анализ опубликованных к настоящему времени данных по современным представлениям о строении и свойствах жидких кристаллов; классификации, номенклатуре мезофаз и основных химических классов дискотических мезогенов; структурным типам порфиринов; особенностям надмолекулярной организации производных порфина в объеме и в ленточных слоях на границе раздела фаз вода – воздух и в пленках Ленгмюра-Блоджетт; по моделированию надмолекулярной организации в ленточных слоях и в объеме, а также приведены примеры использования пленок производных порфина в качестве активных слоев в сенсорных устройствах, в микроэлектронике, оптике, биотехнологиях и молекулярной электронике.

Глава 2. Материалы, методы исследования и оборудование. Содержит описание объектов исследования – 15 новых производных

порфина с *мезо*-замещением в молекуле и их металлокомплексов (рис. 1) (предоставленных д.х.н., проф. А.С. Семейкиным).



№	Условное наименование	M	R ₁	R ₂
I	(ТФП <i>n</i> -C ₄)	2H ⁺	H	-OC ₄ H ₉
II	(ТФП <i>n</i> -C ₁₆)	2H ⁺	H	-OC ₁₆ H ₃₃
III	(ТФП <i>o</i> -C ₄)	2H ⁺	-OC ₄ H ₉	H
IV	(ТФП <i>o</i> -C ₁₆)	2H ⁺	-OC ₁₆ H ₃₃	H
V	(CuТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Cu ²⁺	H	-OC ₁₆ H ₃₃
VI	(CuТФП <i>o</i> -C ₁₆)	Cu ²⁺	-OC ₁₆ H ₃₃	H
VII	(ZnТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Zn ²⁺	H	-OC ₁₆ H ₃₃
VIII	(ZnТФП <i>o</i> -C ₁₆)	Zn ²⁺	-OC ₁₆ H ₃₃	H
IX	(NiТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Ni ²⁺	H	-OC ₁₆ H ₃₃
X	(NiТФП <i>o</i> -C ₁₆)	Ni ²⁺	-OC ₁₆ H ₃₃	H
XI	(PdТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Pd ²⁺	H	-OC ₁₆ H ₃₃
XII	(ТФП)	2H ⁺	H	H
XIII	(CuТФП)	Cu ²⁺	H	H
XIV	(ZnТФП)	Zn ²⁺	H	H
XV	(NiТФП)	Ni ²⁺	H	H

Рис. 1. Графическая формула и условные обозначения соединений I – XV

Описаны условия получения плавающих слоев и тонких пленок (методом Ленгмюра-Шефера). Исследование особенностей надмолекулярной организации и физико-химических свойств указанных соединений в пленках проводили с использованием указанных ниже методов.

Изучение спектров поглощения растворов и тонких пленок в видимой области проводилось на спектрофотометрах HITACHI U-2001 и Ava Spec-2048 Avantes, соответственно. Для определения надмолекулярной организации производных порфина в тонких пленках и объемных образцах использовались рентгеновский малоугловой дифрактометр с 2-мя позиционно-чувствительными детекторами SAXS-2D, HECUS X-ray system GmbH GRAZ, Австрия и UPC-2.00, соответственно. Исследование рельефа поверхности тонкопленочных образцов было проведено с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro с программным обеспечением (программа NOVA фирма NT-MDT версия 1.26). Измерение емкости образцов для установления их электрических свойств производилось с помощью импеданс-анализатора HP 4192A при частоте $f = 25$ Гц – 1 кГц. Исследование мезоморфных свойств в объемных образцах проводили методом термополяризационной микроскопии с использованием микроскопа «Leitz Laborlux 12 Pol», с термосистемой «Mettler FP-82» (предельная температура нагревания – 300 °С, $\times 250$). Микрофотографии текстур были получены с помощью автоматической микрофотокамеры Photoautomat «Wild MPS51», 24×36 мм. Компьютерное моделирование проводили с помощью системы молекулярно-динамического моделирования, основанной на предыдущих разработках В.В. Соцкого. Построение моделей молекул исследуемых соединений и их надмолекулярных упаковок, а также расчет их геометрических характеристик выполнены в программе HyperChem версия 7.5 (метод расчетов MM+).

Глава 3. Исследование влияния строения *мезо*-замещенных производных порфина на их надмолекулярную организацию в объемных образцах. Представлены результаты исследования влияния молекулярной

структуры производных порфина на надмолекулярную организацию в объемных образцах.

Исследование объемных образцов соединений производных порфина позволило установить, что мезоморфными свойствами обладают только три лиганда (**II** – **IV**) производных порфина (табл. 1, рис.1). В случае с короткими заместителями ($-\text{OC}_4\text{H}_9$), мезофаза присутствует только у тетрафенилпорфина с замещением в *орто*-положении фенильных колец, соединение **III** (**ТФП *o*-C₄**). Перенос заместителя в *пара*-положение приводит к исчезновению мезофазы, соединение **I** (**ТФП *n*-C₄**).

Таблица 1

Температуры фазовых переходов производных тетрафенилпорфина		
№ соединения	Условное наименование	Термотропный мезоморфизм
I	(ТФП <i>n</i> -C ₄)	Cr • 283,8 °C Iso
II	(ТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Cr • 124,1 °C Iso; (Iso • 93,1 °C Mes • 59,0 °C G) стеклование с сохранением текстуры мезофазы
III	(ТФП <i>o</i> -C ₄)	Cr • 147,1 °C Mes • 237,7 °C Iso; (Iso • 176,8 °C Mes • 60,2 °C G) стеклование с сохранением текстуры мезофазы
IV	(ТФП <i>o</i> -C ₁₆)	Cr • 79,9 °C Iso (Iso • 53,3 °C Mes • 25,0 °C Cr)
V	(CuТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Cr • 121,3 °C Iso
VI	(CuТФП <i>o</i> -C ₁₆)	Cr • 91,8 °C Iso
VII	(ZnТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Cr • 121,1 °C Iso
VIII	(ZnТФП <i>o</i> -C ₁₆)	Cr • 70,1 °C Iso
IX	(NiТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Cr • 105,6 °C Iso
X	(NiТФП <i>o</i> -C ₁₆)	Cr • 57,9 °C Iso
XI	(PdТФП <i>n</i> -C ₁₆)	Cr • 125,0 °C Iso
XII	(ТФП)	Cr до 299,9 °C *
XIII	(CuТФП)	Cr до 299,9 °C *
XIV	(ZnТФП)	Cr до 299,9 °C *
XV	(NiТФП)	Cr до 299,9 °C *

* предел измерения температуры нагревательным столиком

() – данные, полученные при охлаждении образцов

При увеличении числа атомов углерода в заместителях с $n=4$ до $n=16$ мезогенным становится и тетрафенилпорфин с *пара*-замещением (соединение **II**, **ТФП *n*-C₁₆**). Данное соединение формирует также и лиомезофазы (в бинарных системах с органическими растворителями, такими как толуол, бензол, хлороформ).

Для нас было неожиданным, что соединение с заместителем ($-\text{OC}_4\text{H}_9$) в *орто*-положении проявляет мезоморфные свойства. Такое поведение не типично для родственных аналогов фталоцианина. Возможно, короткий периферический заместитель оптимально упаковывается в свободном пространстве между фенильными фрагментами, одновременно создавая предпосылки для хорошей микросегрегации надмолекулярного ансамбля.

С целью изучения влияния металла-комплексообразователя на мезоморфные свойства *орто*- и *пара*-замещенных производных порфина, были исследованы аналоги мезоморфных лигандов, содержащие Ni, Cu, Zn, Pd. Установлено, что у всех металлокомплексов отсутствуют мезоморфные свойства, характерные для аналогов-лигандов.

Таким образом, показана важная роль позиции заместителя в фенильных кольцах порфинов как в формировании мезофаз, так и стабильности кристаллических фаз: модификация молекулы в результате структурной изомеризации из *para*-положений алкоксигрупп в фенильных кольцах в их *ortho*-положения приводит к понижению Тф.п. Cr – Iso. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что мезогенные соединения проявляют нематико-подобное поведение. Молекулы данных соединений образуют колончатую структуру с прямоугольной или квадратной решеткой.

Глава 4. Исследование влияния молекулярной структуры производных тетрафенилпорфина на надмолекулярную организацию в плавающих слоях. С целью изучения влияния молекулярной структуры на надмолекулярную организацию в плавающих слоях проводилось исследование 15 производных порфина. Было получено порядка 100 изотерм сжатия (пример приведен на рис. 2а). Для количественной оценки структуры слоя в работе были изучены π A- π графики (рис. 2б), полученные на основе изотерм сжатия с применением метода Фольмера.

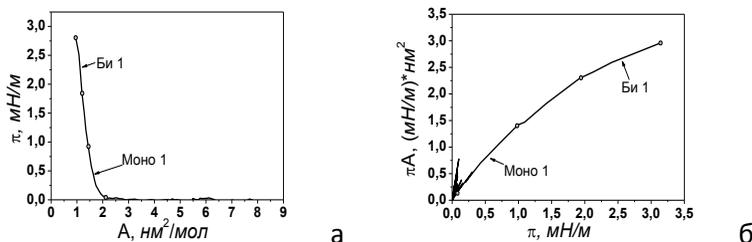


Рис. 2. а - π -A изотерма соединения III (ТФП *o*-C₄) (с = 19 %), б - π A- π график для соединения III (ТФП *o*-C₄) (с = 19 %)

Для численного моделирования динамики формирования плавающих слоев применен математический аппарат молекулярно-динамического моделирования, описание которого приводится в данной главе.

В ходе численных экспериментов были установлены следующие зависимости: в процесс формирования монослоев существенный вклад вносит взаимодействие центральных фрагментов молекул, в результате которого происходит образование ассоциатов. С увеличением размера молекул (введением заместителей) ассоциация происходит при сжатии слоя. В начальный момент определяющей является сила взаимодействия с поверхностью субфазы. При сжатии (либо увеличении концентрации) расстояния между молекулами уменьшаются, что влечет за собой образование ассоциатов. Введение металлов-комплексообразователей (кроме цинка) приводит к образованию агрегатов, вероятно, за счет увеличения силы взаимодействия между молекулами, из которых уже формируется поверхностный слой.

В результате проведенного комплекса исследований было установлено, что особенности молекулярного строения (позиция замещения, наличие металла-комплексообразователя) оказывают существенное влияние на надмолекулярную организацию тетрафенилпорфинов, проявляющееся в трех

типах надмолекулярной организации (монослой, бислой, полислой), что создает возможность вариации организации структуры слоев: от монослоев до полислоев с определенным порядком.

Глава 5. Исследование влияния молекулярного строения производных тетрафенилпорфина на надмолекулярную организацию в пленках Ленгмюра-Блоджетт. При формировании тонких пленок методом Ленгмюра-Шефера установлено, что мономолекулярные слои способны формировать только четыре соединения: **III** (ТФП *o*-C₄) ($c = 19\%$) и **VII** (ZnТФП *n*-C₁₆) ($c = 24\%$) (рис. 3). Подобные мономолекулярные структуры также образуют соединения **XII** (ТФП) и **XIV** (ZnТФП).

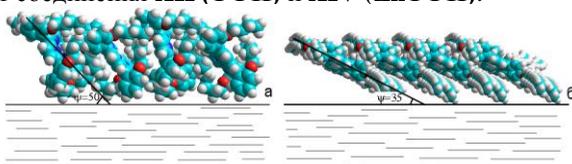


Рис. 3. Модели монослоевых упаковок: *a* – для соединения **III** (ТФП *o*-C₄), *б* – для соединения **VII** (ZnТФП *n*-C₁₆)

Соединение **I** (ТФП *n*-C₄) при всех исследуемых начальных степенях покрытия поверхности образует только бислойные структуры, отличающиеся углом наклона молекул в стеках (ψ). С ростом поверхностного давления (π) и начальной степени покрытия поверхности (c) угол ψ увеличивается от 48° до 90° (рис. 4).

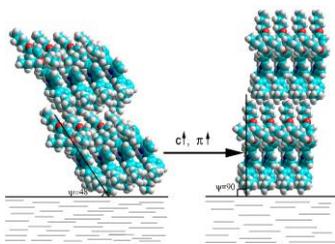


Рис. 4. Модели бислойных структур, характерных для *мезо*-алкилокси-замещенных тетрафенилпорфинов при различных c и π

агрегации (рис. 5, 6). Это подтверждает склонность к агрегированию даже тех *мезо*-алкилокситетрафенилпорфинов, которые способны формировать монослой.

Никелевые, медные и палладиевые комплексы (**V** – **XI**), а также лиганд **IV** (ТФП *o*-C₁₆) склонны к 3D агрегации. Они образуют только полимолекулярные слои, отличающиеся площадью, приходящейся на одну молекулу соединения (A_{mol}).

Следует отметить, что даже в случае однородных пленок, методом атомно-силовой микроскопии доказано наличие в них центров агрегации (рис. 5, 6). Это подтверждает склонность к агрегированию даже тех *мезо*-алкилокситетрафенилпорфинов, которые способны формировать монослой.

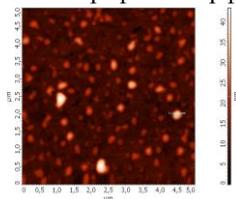


Рис. 5. АСМ изображение пленки соединения **VII** (ZnТФП *n*-C₁₆) на стеклянной подложке с ITO-покрытием



Рис. 6. Линейные измерения вдоль поперечного сечения 3D агрегата в пленке соединения **VII** (ZnТФП *n*-C₁₆)

При изучении с помощью техники рентгеновского малоуглового рассеяния структуры ЛБ-пленок у исследуемых соединений были рассчитаны периоды повторяемости (рис. 7, 8, табл. 2), на основе которых, используя результаты, представленные в главе 4, определялась надмолекулярная организация.

Так, на рентгенограмме соединения **VII** (рис. 7) виден пик, соответствующий периодичности в 1,89 нм. Так как стороны прямоугольника, описывающего площадь в плотнейшей упаковке (*yz*-проекция) для молекулы соединения **VII** равны 0,45 и 1,95 нм, то эта периодичность может соответствовать надмолекулярной монослоевой наклонной упаковке с углом наклона $\psi = 75^\circ$.

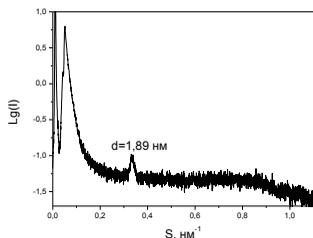


Рис. 7. Зависимость логарифма интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния от величины волнового вектора ЛБ-пленки соединения **VII** (**ZnTФII n-C₁₆**)

молекулярных размерах изомеров данного производного порфина, и используя размеры молекулы соединения **IX** (0,45×1,63×3,42 нм), установлено, что данная пленка может иметь бислоевую упаковку с углом наклона молекул $\psi=50^\circ$. На это указывает и второй пик, величина которого в два раза меньше первого рефлекса.

Однако, по данным нашего моделирования угол наклона в слое равен 35° (рис. 4). Таким образом, в перенесенной пленке цинкового комплекса гексадецилоксизамещенного тетрафенилпорфина **VII** с заместителем в *para*-положении возможна следующая структура: монослой производного порфина, толщиной 1,6 нм и прослойка воздуха 0,29 нм. На рентгенограмме пленки никелевого комплекса гексадецилоксизамещенного мезо-тетрафенилпорфина **IX** с заместителем в *para*-позиции (рис. 8) видны пики, соответствующие периодам $d=2,52$ нм и $d=1,25$ нм. Отбрасывая разность в

Таблица 2

Периоды повторяемости для ЛБ-пленок исследуемых производных порфина, нм

Соединение	Первый пик	Второй пик
II (TФII n-C₁₆)	2,55	–
IV (TФII o-C₁₆)	1,9	–
V (CuTФII n-C₁₆)	2,48	1,24
VI (CuTФII o-C₁₆)	1,89	0,95
VII (ZnTФII n-C₁₆)	1,89	–
IX (NiTФII n-C₁₆)	2,52	1,25
X (NiTФII o-C₁₆)	1,92	0,96
XI (PdTФII n-C₁₆)	2,54	–

Первоначально на основе данных моделирования (где при расчетах закладывалась линейность молекулы) было предположено, что перенос осуществлялся из полислова. Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствовали, что формируется бислоевая структура. Исходя из этого было предположено, что в случае, когда металлокомплекс содержит в своей структуре Ni или Cu, взаимодействие макроцикл – макроцикл настолько велико, что происходит нарушение линейности молекул, при этом латеральные заместители

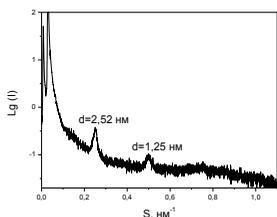


Рис. 8. Зависимость логарифма интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния от величины волнового вектора ЛБ-пленки соединения IX (NiТФП *n*-C₁₆)

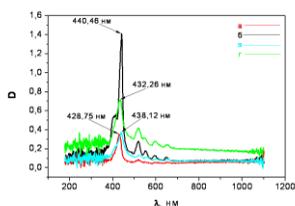


Рис. 9. Спектры поглощения пленок Ленгмюра-Блоджетт соединения I (ТФП *n*-C₄) – а, соединения II (ТФП *n*-C₁₆) – б, соединения III (ТФП *o*-C₄) – в, соединения IV (ТФП *o*-C₁₆) – г

проявляется bathochromный сдвиг полосы Core и гипсохромный сдвиг Q-полос, по сравнению со спектрами в растворе, который мы связываем с образованием 3D агрегатов в пленках.

отклоняются в сторону макроцикла и размеры элементарной ячейки соединения IX (NiТФП *n*-C₁₆) становятся следующими: (0,85×1,15×1,33 nm). Тогда перенесенная пленка представляет собой бислои с наклоном молекул в каждом слое около 60°.

Из-за отсутствия на дифрактограммах соединений I, III, VIII, XII, XIII, XIV и XV каких-либо рефлексов, ввиду сильной агрегации и ряда других причин, нам не удалось получить периоды повторяемости.

Данные о надмолекулярной структуре исследуемых соединений, полученные методами рентгеноструктурного анализа (РСА), достаточно хорошо соотносятся с результатами моделирования, а также с результатами исследований методами атомно-силовой микроскопии и представлениями о толщине образцов, полученными на основе измерения емкости, представленными в данной главе.

Особый интерес представляют экспериментальные материалы по спектрам поглощения исследуемых соединений в тонких пленках. Сопоставление спектров поглощения пленок Ленгмюра-Блоджетт для исследуемых соединений (рис. 9, табл. 3) и спектральных характеристик их растворов в хлороформе, показало, что в спектрах тонких пленок у исследуемых соединений

Таблица 3

Электронные спектры поглощения ЛБ пленок соединений I – XI, и их растворов в хлороформе* (для растворов данные указаны в скобках)

№ соединения и обозначение	ЭСП λ _{max} , нм				
	1	2	3	4	Core
I (ТФП <i>n</i> -C ₄)	651 (652)	594 (595)	549 (557)	519 (520)	429 (424)
II (ТФП <i>n</i> -C ₁₆)	648 (652)	592 (595)	550 (557)	518 (520)	440 (424)
III (ТФП <i>n</i> -C ₁₆)	652 (652)	592 (592)	549 (549)	519 (516)	438 (420)
IV (ТФП <i>o</i> -C ₁₆)	646 (650)	590 (590)	545 (549)	516 (516)	432 (421)
V (CuТФП <i>n</i> -C ₁₆)	– (–)	– (пл)	540 (539)	– (501)	435 (416)
VI (CuТФП <i>o</i> -C ₁₆)	– (–)	– (579)	540 (541)	– (505)	427 (419)
VII (ZnТФП <i>n</i> -C ₁₆)	642 (–)	– (602)	553 (556)	– (пл)	441 (427)
VIII (ZnТФП <i>o</i> -C ₁₆)	– (–)	– (604)	553 (557)	– (пл)	426 (428)
X (NiТФП <i>o</i> -C ₁₆)	– (–)	618 (616)	– (–)	527 (531)	428 (419)
XI (PdТФП <i>n</i> -C ₁₆)	– (–)	– (555)	525 (524)	– (пл)	433 (416)

* спектры поглощения растворов предоставлены проф. А.С. Семейкиным.

Введение металлов-комплексообразователей (Ni, Zn, Pd), кроме меди, уменьшает оптическую плотность в характерной для данных соединений области спектра. Этот эффект наиболее выражен у соединений с *para*-замещением.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены мезоморфные свойства в объеме и сформированы плавающие слои на разделе фаз вода – воздух 15 производных мезо-тетрафенилпорфина и их металлокомплексов с замещением алкоксигруппами ($-\text{OC}_4\text{H}_9$ и $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$) в *para*- или *ortho*-положениях фенильных колец, а также методом Ленгмюра-Шефера получены их тонкие пленки.

2. Определено, что из всех изученных 15 соединений термотропным мезоморфизмом в объеме обладают только три соединения-лиганда (соединения **II** (ТФП *n*- C_{16}), **III** (ТФП *o*- C_4) и **IV** (ТФП *o*- C_{16})). По данным рентгеноструктурного анализа они проявляют нематико-подобное поведение. Молекулы образуют колончатую структуру с прямоугольной или квадратной решеткой. Выявлена важная роль положения заместителей в фенильных кольцах гексадецилтетрафенилпорфина как в формировании мезофазы, так и в термостабильности кристаллической фазы. Изменение позиции замещения алкоксигруппами из *para*-положения в фенильных кольцах в их *ortho*-положение приводит к понижению Тф.п. Cr – Iso или Iso – Mes, что может быть связано со стерическими нарушениями упаковки в объеме.

3. Установлено, что на надмолекулярную организацию 15 исследованных замещенных мезо-тетрафенилпорфинов и их металлокомплексов в *плавающих слоях* оказывает влияние наличие и протяженность алкоксизаместителей, позиция замещения, а также природа металла-комплексообразователя, а именно:

- для лигандов, у которых отсутствуют периферические заместители или с короткими (C_4) заместителями в *ortho*-положении, характерна монослоевая упаковка;
- для лигандов и металлокомплексов с протяженными (C_{16}) заместителями в *ortho*- или *para*-положениях характерны однородные стабильные бислои и полислои. Однако, соединения с *para*-замещением формируют стабильные слои при более низких значениях начальной степени покрытия поверхности, чем соединения с *ortho*-замещением, и они менее склонны к 3D агрегации;
- у мезо-тетрафенилпорфинов с протяженными заместителями возможно образование монослоя только при наличии цинка в качестве металла-комплексообразователя.

4. Расчеты, проведенные с помощью молекулярно-динамического моделирования для многоатомных систем на современных графических контроллерах, подтвердили независимым методом результаты экспериментальных исследований по влиянию молекулярной структуры производных порфина на надмолекулярную организацию в плавающих слоях. Впервые предложена методика численного моделирования плавающих

слоев, основанная на применении комбинированных граничных условий для метода молекулярной динамики.

5. Надмолекулярная организация производных *мезо*-тетрафенилпорфина и их металлокомплексов в пленках *Ленгмюра-Шефера* повторяет исходное строение в плавающих слоях. Результаты моделирования и данные РСА позволили установить, что в случае, когда металл-комплексобразователь Ni или Cu происходит нарушение линейности молекулы, т.е. латеральные заместители отклоняются в сторону макроцикла, уменьшая площадь структурной единицы, что может быть связано с усиленным взаимодействием макроцикл – макроцикл. Исследование поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии показало, что производные тетрафенилпорфина в пленках склонны к агрегированию. Даже в пленках соединений, способных формировать монослоевые структуры, были обнаружены центры агрегации.

6. Установлено, что в спектрах пленок Ленгмюра-Блоджетт у исследуемых соединений, по сравнению со спектрами в растворе, проявляется батохромный сдвиг полосы Core и гипсохромный сдвиг Q-полос, который может быть связан с образованием 3D агрегатов в пленках. Введение металлов-комплексобразователей Ni, Zn, Pd, (кроме Cu), уменьшает в пленках оптическую плотность в характерной для данных соединений области спектра. Этот эффект наиболее выражен у соединений с *para*-замещением. Для лигандов тетрафенилпорфина вид спектра при переходе от раствора к пленкам Ленгмюра-Блоджетт остается неизменным.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах:

1. Усольцева, Н. В. Мезоморфизм *мезо*-тетразамещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов / Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, Г.А. Ананьева, А.И. Александров, Т.В. Пашкова, А.В. Казак, А.С. Семейкин, А.В. Глазунов, Т.В. Любимова, С.Г. Юдин, С.П. Палто // *Жидкие кристаллы и их практическое использование* 2009. №. 4. С. 37 – 46.
2. Usol'tseva, N. Influence of *meso*-substituted porphyrins molecular structure on their mesogeneity / N. Usol'tseva, V. Bykova, N. Zharnikova, A. Alexandrov, A. Semeikin, A. Kazak // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. Vol. 525. P. 184 – 193.
3. Казак, А.В. Сравнительный анализ надмолекулярной организации в плавающих слоях *мезо*-замещенных тетрафенилпорфиринов / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, А.С. Семейкин, С.Г. Юдин // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2010. №. 4. С. 90 – 97.
4. Kazak, A. Influence of *meso*-substituted porphyrins molecular structure on their self-organization in floating layers / A. Kazak, N. Usol'tseva, V. Bykova, A. Semeikin, S. Yudin // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. Vol. 541. P. 266 – 272.
5. Казак, А.В. Надмолекулярная организация ленгмюровских пленок *мезо*-замещенных производных порфирина / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, С.Г. Юдин, В.В. Быкова, А.С. Семейкин // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2011. №. 2. С. 52 – 58.

6. Казак, А.В. Влияние молекулярной структуры *мезо*-замещенных производных порфирина на их оптические свойства и надмолекулярную организацию / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, С.Г. Юдин, А.В. Алпатов, А.С. Семейкин, В.В. Быкова // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. №. 3. С. 47 – 53.

Прочие публикации:

7. Казак, А.В. Модель надмолекулярной организации производного порфирина / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, А.И. Александров, А.С. Семейкин // Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы. Материалы VII международного научной конференции. Россия. Иваново. 22-25 сентября 2009. С. 124.
8. Казак, А.В. Влияние молекулярной структуры *мезо*-замещенных производных порфирина на их жидкокристаллические свойства и надмолекулярную организацию в плавающих слоях / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, А.С. Семейкин, С.Г. Юдин // 20-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2010) 13-17 сентября 2010. С. 825 – 826.
9. Казак, А.В. Влияние молекулярной структуры *мезо*-замещенных производных порфирина и их металлокомплексов на их жидкокристаллические свойства и надмолекулярную организацию в плавающих слоях / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, А.С. Семейкин, С.Г. Юдин // Международная научно-техническая конференция Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'10). 22-24 сентября 2010. С. 84 – 86.
10. Казак, А.В. Влияние молекулярной структуры *мезо*-замещенных производных порфирина на оптические свойства и надмолекулярную организацию / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, С.Г. Юдин, А.С. Семейкин // XIV Национальная конференция по росту кристаллов. 6-10 декабря 2010. Т. II. С. 70.
11. Казак, А.В. Структура плавающих слоев *мезо*-замещенных производных порфина / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, А.С. Семейкин, С.Г. Юдин // Вестник Ивановского государственного университета. Серия «Естественные, общественные науки». 2010 №. 2. С. 44 – 47.
12. Казак, А.В. Сравнительный анализ структуры плавающих слоев *мезо*-замещенных производных порфирина / А.В. Казак // Молодая наука в классическом университете. 2010. С. 30 – 31.
13. Kazak, A. Molecular structure of porphyrin derivatives and their supramolecular organization in the floating films / A. Kazak, N. Usol'tseva, V. Vykova, A. Semeikin, S. Yudin // III-rd International conference «Crystal materials – 2010» (ICCM'2010). May 31-June 03 2010. P. 82.
14. Казак, А.В. Влияние молекулярной структуры медных комплексов *мезо*-замещенных производных порфирина на их надмолекулярную организацию в плавающих слоях / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, В.В. Соцкий, А.С. Семейкин, С.Г. Юдин // VI-я Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании" 21 – 24 сентября 2010. С. 278.

15. Kazak, A. Supramolecular organization of porphyrin derivatives in the Langmuir films / A. Kazak, N. Usol'tseva // Functional materials. 2011. Vol. 18. Iss. 1. P. 24 – 28.
16. Казак, А.В. Влияние молекулярной структуры *мезо*-замещенных производных тетрафенилпорфирина на надмолекулярную организацию в объеме и тонких пленках / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, В.В. Быкова, С.Г. Юдин, К.А. Дембо, А.С. Семейкин // 21-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2011) 12-16 сентября 2011. С. 735 – 736.
17. Казак, А. В. Влияние молекулярной структуры производных порфирина на спектры поглощения в тонких пленках / А.В. Казак // Молодая наука в классическом университете. 2011. С. 82 – 83.
18. Казак, А.В. Влияние молекулярной структуры *мезо*-замещенных производных порфирина на электрические свойства и надмолекулярную организацию в тонких пленках / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, С.Г. Юдин // III-я конференция с элементами научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы» 26 – 29 июня 2011. С. 97 – 100.
19. Казак, А.В. Надмолекулярная организация *мезо*-замещенных производных тетрафенилпорфиринов в тонких пленках / А.В. Казак, Н.В. Усольцева, С.Г. Юдин, К.А. Дембо, В.В. Волков // VIII-я национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии». РСНЭ – НБИК, 14 – 18 ноября 2011. С. 161.