

УДК 532.783:541.117:546.3

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И РОСТ НАНОКЛАСТЕРОВ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ–МЕЗОГЕННЫЕ ЦИАНОБИФЕНИЛЫ

Т. И. Шабатина, Е. В. Вовк, В. А. Тимошенко, Ю. Н. Морозов, Г. Б. Сергеев

(кафедра химической кинетики; e-mail: tsh@kinet.chem.msu.ru)

Комплексообразование и формирование металл-органических наноструктур изучено в пленочных соконденсатах паров металлического серебра и мезогенных цианобифенилов (СВ): $C_nH_{2n+1}C_6H_5-CN$, где $n = 5$ (5СВ); 8(8СВ) $C_nH_{2n+1}O-C_6H_5-CN$, где $n = 8$ (8ОСВ) в температурном интервале 80–350 К. Существование при низких температурах сэндвичевых π -комплексов $Ag(СВ)_2$ показано методами ИК-, УФ-видимой и ЭПР-спектроскопии в сочетании с результатами квантово-химических расчетов модельных структур. Термическая деградация комплексов при 200–300 К приводит к формированию наноразмерных (15–30 нм) кластеров серебра и их дальнейшей агрегации в мезофазе с образованием анизотропных частиц (с длиной более 200 нм), стабилизированных в матрице жидкого кристалла.

Металлсодержащие жидкие кристаллы могут быть рассмотрены как особый класс наноструктурированных супрамолекулярных систем [1–3]. Введение металлов в жидкокристаллическую систему может приводить к индуцированию новых мезофаз [4, 5], формированию упорядоченных металлмезогенных наноструктур [6], синтезу новых материалов, обладающих уникальными электрическими и магнитными свойствами [7–9].

В данной работе включение атомов металлов в жидкокристаллическую систему изучено на примере систем «серебро–мезогенные цианобифенилы» с использованием низкотемпературной соконденсации паров металла и мезогенного компонента.

В качестве методов исследования были выбраны поли-термическая ИК-, УФ-видимая и ЭПР-спектроскопия, а также просвечивающая электронная микроскопия.

Экспериментальная часть

Пленочные образцы цианобифенил–серебро, цианофенил–декан–серебро получали при совместной конденсации паров компонентов на охлаждаемые поверхности спект-

ральных кристатов в вакууме [10, 11]. Испарение серебра проводили из кварцевого испарителя с использованием внешних резистивных нагревателей при 1100–1200 К, мезогенных цианобифенилов (СВ) – при 380–390 К. Скорости конденсации испаряемых компонентов варьировали в диапазоне 10^{14} – 10^{16} молекул/с·см², толщина образцов пленок составляла 10–100 мкм. Отношение металл/СВ определяли при помощи специальной калибровки испарительных ячеек и варьировали в диапазоне от 1:1 до 1:100. Тройные системы получали совместной конденсацией паров серебра и цианобифенила с 10–100-кратным по молям избытком декана. Точность поддержания температуры во всех случаях составляла ± 1 К.

Конденсацию органических компонентов и серебра проводили на поверхность медного куба при регистрации ИК-спектров в режиме отражения и на стекло из CaF_2 при записи ИК-спектров в режиме пропускания. Для записи УФ-спектров конденсацию осуществляли на стекла из фторида кальция или кварца. При ЭПР-спектроскопических исследованиях пленку соконденсата получали на поверхности кварцевой ампулы.

На приборе «Specord M-80» (Karl Zeiss Jena) регистрировали ИК-спектры в режиме пропускания в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Спектры с более высоким разрешением получали в диапазоне $2200\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, отвечающем полосе валентного колебания CN-группы. УФ-видимые спектры регистрировали в режиме пропускания на приборе «Specord M-40» (Karl Zeiss Jena) в режиме пропускания в интервале $200\text{--}900\text{ нм}$ ($50000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$). На отечественном спектрометре СЭПР Р-307 (Рубин) регистрировали ЭПР-спектры.

Результаты и их обсуждение

В результате спектроскопического исследования образцов пленок с соотношением компонентов 1:1–1:100 при 90 К, а также образцов Ag–СВ–декан обнаружены низкотемпературные комплексы, образующиеся вследствие взаимодействия атомов серебра и π -электронной системы молекул цианобифенила. В ИК-спектрах соконденсатов Ag–5СВ в области валентных колебаний CN-группы по сравнению с пленкой лиганда 5СВ (2230 см^{-1}) зарегистрированы две новые полосы при 2080 и 2030 см^{-1} , сдвиг полос CN-группы в комплексе, таким образом, составлял -150 и -200 см^{-1} по отношению к спектру 5СВ [11]. Наблюдаемое понижение частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи свидетельствует об образовании π -комплекса серебра и цианобифенила. Действительно, перенос электронной плотности со связывающей орбитали и частичное заселение антисвязывающей орбитали лиганда должны приводить к разрыхлению кратной связи в комплексе, т.е. понижению частоты колебаний соответствующей связи [12]. Сдвиг на $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ в область более низких частот наблюдали для образования π -комплексов ряда переходных металлов с непредельными молекулами [12, 13]. В соконденсатах Ag–5СВ и Ag–5СВ– $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ обнаружена также новая полоса в области $650\text{--}660\text{ см}^{-1}$, отнесенная к колебаниям металл–лиганд в π -комплексе Ag–5СВ. Полосы при $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ наблюдали в работе [13] для ИК-спектров π -комплексов платины и палладия с ацетонитрилом, также стабильных только при низких температурах. Аналогичные результаты были получены и для соконденсатов серебра с 8СВ и 8ОСВ.

Исследование соконденсатов Ag–СВ в диапазоне температур $80\text{--}300\text{ К}$ выявило ряд особенностей комплексообразования в системе. При температуре жидкого азота пленочный образец находится в стеклообразном состоянии и комплексообразование практически не протекает. В ИК-спектрах полосы, относящиеся к π -комплексу, появляются при нагреве образца до $90\text{--}95\text{ К}$. Рост молекулярной подвижности при увеличении температуры способствует комплексообразованию в системе. Интенсивность полос менялась одинаково при изменении температуры соконденсата, что позволило отнести их к одному и тому же комплексу.

Образование в исследуемой системе π -комплексов подтверждено квантовохимическими расчетами, выполненными для 4-пентил-4'-цианобифенила и его центрального цианофенильного фрагмента PhCN [14]. Расчеты проводили методом многоконфигурационного самосогласованного поля и ограниченным методом Хартри–Фока для открытых оболочек. Для тяжелых атомов использовали приближение остовного псевдопотенциала в варианте Стивенса–Баша–Крауса.

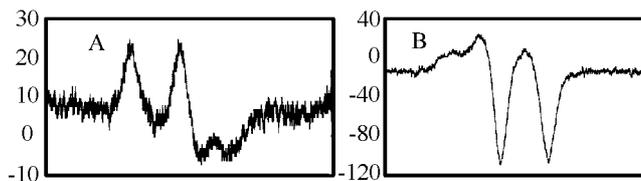
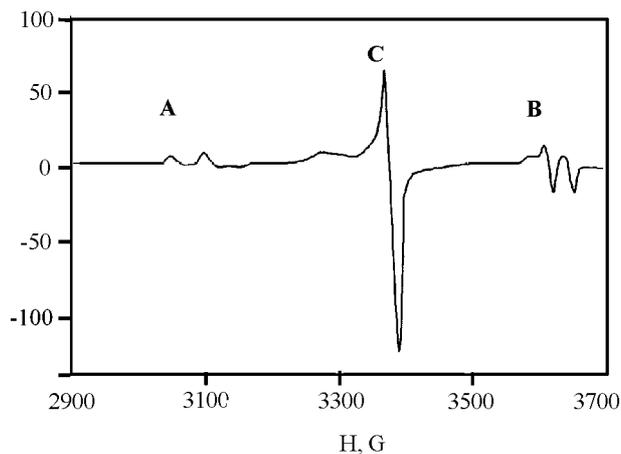


Рис. 1. Спектр ЭПР соконденсата Ag–5СВ = 1/10 ($T = 90\text{ К}$)

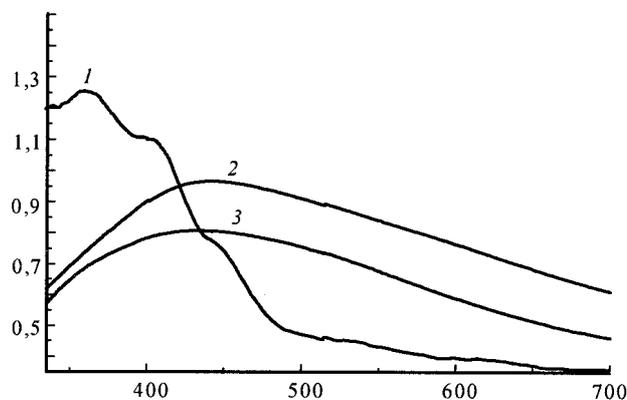
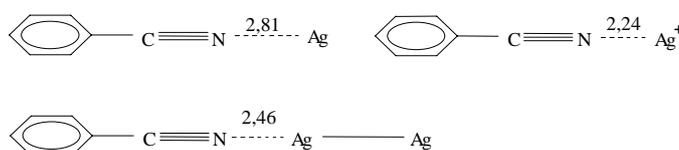


Рис. 2. УФ-видимый спектр пленки тройного соконденсата Ag–5СВ–*n*-декан (1:1:10) при $T, \text{ К}$: 1 – 90, 2 – 200, 3 – 300 ($l = 2\text{ мм}$)

Полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний частиц $(\text{PhCN})\text{Ag}$, $(\text{PhCN})\text{Ag}^+$, $(\text{PhCN})\text{Ag}_2$ показали, что глобальный минимум для этих систем соответствует комплексам σ -типа с линейным расположением фрагмента $\text{C}\text{--}\text{N}\dots\text{Ag}$. Расстояния $\text{N}\dots\text{Ag}$ (Å) приведены на схеме 1. Сдвиги частот валентных колебаний CN по отношению к частоте валентного колебания связи CN в молекуле PhCN составили $+9$, -7 и $+20\text{ см}^{-1}$ соответственно.

С х е м а 1



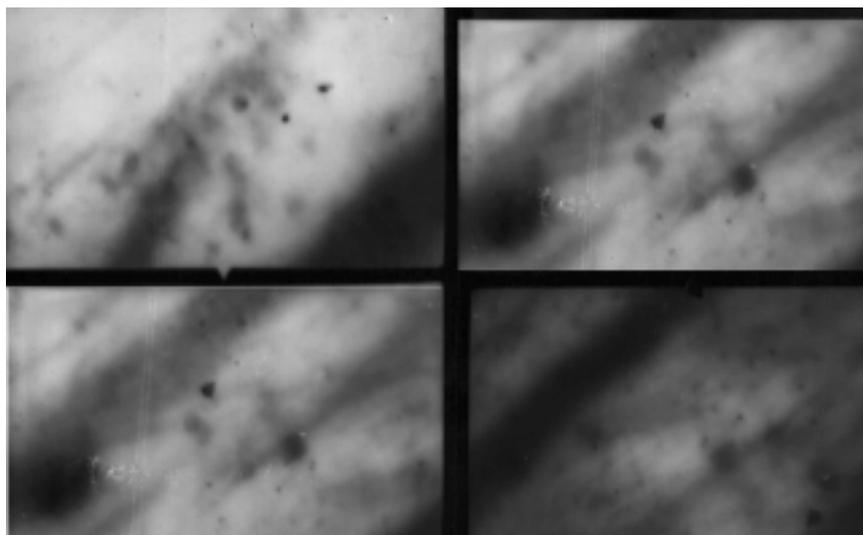
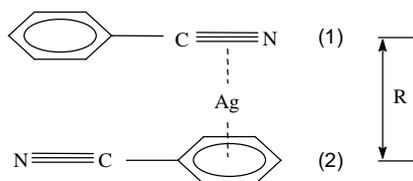


Рис. 3. Электронная микрофотография наночастиц серебра в матрице цианобифенила при 300 К, увеличение $\times 40000$ (1 см = 100 нм)

Следовательно, такие конфигурации не соответствуют структурам, существующим в пленках Ag-5CB, так как экспериментально обнаруженные сдвиги валентных колебаний CN составляют -150 и -200 см^{-1} .

Согласно рентгеновским исследованиям [15, 16], молекулы цианобифенила в твердых и жидкокристаллических фазах образуют димерные структуры с расположением молекул цианобифенила по принципу «голова-к-хвосту». На этом основании была предложена сэндвичевая структура (схема 2) для комплекса серебра с цианобифенилом (R – межлигандное расстояние).

С х е м а 2



Структура включает два цианофенильных фрагмента, расположенных антипараллельно. Атом серебра находится между CN фрагментом лиганда (1) и центром бензольного кольца второго лиганда (2). Две цианогруппы в предложенной структуре неэквивалентны, что дает им возможность проявляться в ИК-спектре в виде двух полос, принадлежащих одному и тому же комплексу.

Расчеты методом многоконfigurационного самосогласованного поля привели к двум возможным электронным конфигурациям комплекса $(\text{PhCN})_2\text{Ag}$ и $(\text{PhCN})_2\text{Ag}^+$ в основном состоянии [14]. При больших значениях R ($R > 4,7$ Å) нейтральные атомы серебра включаются в полости между лигандами. Вблизи значения $R = 4,7$ Å происходит резкое изменение формы кривой зависимости общей энергии $(\text{PhCN})_2\text{Ag}$ от межлигандного расстояния (R), выявляющее изменение в распределении электронной плотности, т.е. переносе электронной плотности с атома серебра на молекулы лиганда. При $R < 4,7$ Å доминирует конфигурация с переносом заряда $(\text{PhCN})_2\text{Ag}^+$. Это наблюдение нашло подтверждение при прямых расчетах

электронных зарядов фрагментов комплекса: Ag PhCN (1) PhCN (2). При $R < 4,7$ Å электронная плотность, заимствованная у серебра, переходит на π^* -систему бензольного кольца лиганда (2), небольшая часть электронной плотности переходит на π^* -орбитали CN лиганда (1). Для межлигандного расстояния $R = 4,4$ Å (конфигурация комплекса с переносом заряда) рассчитанные сдвиги колебательных частот ($\Delta\nu$) CN-связи в комплексе $(\text{PhN})_2\text{Ag}$ по сравнению с частотой колебаний CN-связи в молекуле PhCN (2501 см^{-1}) составили -150 и -175 см^{-1} , что хорошо соответствует экспериментально наблюдаемым величинам (-150 и -200 см^{-1}) в пленках Ag-5CB при 90 К.

Для получения информации о степени переноса заряда в комплексе исследованы ЭПР-спектры системы 5CB-серебро с соотношением компонентов в диапазоне 1:1–1:100. Как показано на рис. 1, спектры ЭПР полученных образцов содержат две основные компоненты – центральный анизотропный синглет (С) с g -фактором 2,003 и дублет дублетов (А и В, низкополюсная и высокополюсная компоненты спектра) с g -факторами 2,001 и 2,003 и константами СТВ 48,5 и 55,7 мТ соответственно. Анализ литературных данных [17, 18] свидетельствует о том, что компоненты А и В в спектре ЭПР обусловлены образованием π -комплексов атомов серебра (Ag^{107} и Ag^{109}) с молекулами цианобифенила. Сопоставление величин констант СТВ для атомов серебра в полученных образцах с величинами констант СТВ для атомов, стабилизированных в инертной углеводородной матрице (63,22 и 72,75 мТ для атомов Ag^{107} и Ag^{109} соответственно) [16], позволяет оценить электронную плотность на атоме Ag, составляющую 0,77. Это значение характерно для π -комплексов с атомарными металлами и показывает частичное донирование электронной плотности с заполненной d -орбитали металла на вакантную π^* -молекулярную орбиталь лиганда, т.е. часть электронной плотности переходит с атома серебра на π -систему лиганда и частичный заряд на серебре составляет +0,23. Сигнал С, по-видимому, обусловлен сигналами от совокупности малых кластеров серебра, стабилизированных в матрице 5CB. Средний размер кластеров серебра, оцененный на основании величин диполь-дипольно-

го уширения линии, для образца с соотношением Ag–5CB = 1:10 при 90 К составил 25–30 атомов (3,6–4,2 нм). При скоростях конденсации $1 \cdot 10^{15}$ – $1 \cdot 10^{16}$ молекул/с·см² соотношение компонентов Ag–5CB в системе варьировали от 1:1 до 1:100. Увеличение соотношения Ag–5CB приводит к доминированию процессов агрегации серебра в системе и соответственно снижает выход комплекса. При 90–150 К, изменяя соотношение Ag–5CB в системе, удается получать различные соотношения атомов серебра, стабилизированных в π -комплекс с молекулами 5CB, и агрегированного серебра, образовавшего малые кластеры.

Проведенные исследования электронных спектров поглощения системы Ag–5CB–декан подтвердили данные ИК- и ЭПР-спектроскопии. В УФ-видимых спектрах соконденсатов серебро–5CB при 90 К (рис. 2, кривая 1) выявлена структурированная полоса поглощения с максимумом при 360 нм, соответствующая бледно-желтой окраске пленок соконденсата, по сравнению с пленкой чистого лиганда. Квантово-химическое моделирование возбужденных состояний комплекса [19] показало наличие в области 360–400 нм нескольких интенсивных переходов типа переноса заряда метал–лиганд и лиганд–лиганд. Эта полоса исчезает при отжиге пленки соконденсата до 200–300 К. Возникающая при этих температурах широкая полоса с максимумом при 440 нм (рис. 2, кривые 2, 3) может быть обусловлена поглощением поверхностных плазмонов наноразмерных частиц серебра [20], образующихся при разложении комплекса. Таким образом, нагрев образца до комнатной температуры приводит к термической деградации комплекса и агрегации высвобождающихся атомов серебра. Дальнейший нагрев образца приводит к красному сдвигу максимума полосы поглощения, что может соответствовать как укрупнению частиц серебра вследствие дальнейшей агрегации, так и образованию анизотропных частиц металла [20] в мезофазе при комнатной температуре. При комнатной температуре образец, полученный низкотемпературной соконденсацией паров металлического серебра и цианобифенила, представ-

ляет собой композитный материал, состоящий из наночастиц серебра, стабилизированных в матрице цианобифенила. Нематические свойства материала сохраняются. Термограммы полученного композиционного материала и индивидуального 5CB идентичны. Текстуры, определенные методом поляризационного микроскопического анализа, соответствуют нематической фазе.

При исследовании методом электронной микроскопии пленочных образцов, полученных при капсулировании Ag и 5CB в поли-*nara*-ксилилен в условиях вакуумной соконденсации реагентов, было обнаружено два вида металлических частиц, стабилизированных в мезогенной матрице при комнатной температуре [6]. Это глобулярные частицы серебра диаметром 15–30 нм и анизотропные частицы длиной более 200 нм. В УФ-видимом спектре образцов пленок Ag и 5CB в поли-*nara*-ксилилене при комнатной температуре проявляется широкая полоса поглощения при 450–600 нм. Аналогичная полоса более четко наблюдалась в спектрах соконденсата Ag–5CB–декан при 300 К.

Таким образом, низкотемпературная послойная соконденсация паров серебра, 5CB и пара-ксилиленового мономера и последующий нагрев пленочного образца приводят к капсулированию металлмезогенной системы в полимерную пленку. При низких температурах образуются метастабильные комплексы атомов серебра, стабилизированные в матрице цианобифенила. При повышении температуры происходит распад термически нестабильных комплексов и агрегация атомов серебра в анизотропной жидкокристаллической матрице с образованием наноструктур серебра. Такие системы могут быть перспективны для использования в катализе и обладать полезными электрооптическими свойствами.

Авторы благодарят профессора А.В. Немухина (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в квантово-химических расчетах и ценные обсуждения, а также А.Н. Прусова, научного сотрудника Межфакультетской лаборатории им. А.Н. Белозерского за проведение электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск, 1998.
2. Sonin A.S. // J. Mater. Chem. 1998. **8**. P. 2557.
3. Усольцева Н.В. Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура. Иваново, 1994.
4. Полищук А.П., Тимофеева Т.В. // Усп. хим. 1993. **62**. С. 319.
5. Donino B., Bruce D.W. // Structure and Bonding: Liquid Crystals II, Ed. D. Mingos, P. Michael. Berlin, Heidelberg, N. Y., 1999. **95**. P. 193.
6. Shabatina T.I., Vovk E.V., Ozhegova N.V., Morozov Y.N., Nemukhin A.V., Sergeev G.B. // Material Science and Engineering. 1999. **8**. P. 53.
7. Barbera J. Metallomesogens: synthesis, properties, and applications // Ed. J.L. Serrano Wiley. Weinheim, 1996. P. 325.
8. Rochev V.Y., Bekeshev V.G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. **A 265**. P. 9.
9. Туранов А.Н., Овчинников И.В., Галяметдинов Ю.Г., Иванова Г.И., Гончаров В.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. С. 694.
10. Zagorskii V.V., Sergeev G.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. **186**. 82.
11. Vovk E.V., Shabatina T.I., Vlasov A.V., Sergeev G.B. // Supramolecular Science. 1997. **4**. P. 509.
12. Storhoff B.N., Lewis H.C.J. // Coordination Chemistry Reviews. 1977. **23**. P. 1.
13. Куртияк Т.С., Куньянц Г.М., Алексанян В.Т. // Коорд. химия. 1977. **3**. С.1482.
14. Ozhegova N.V., Nemukhin A.V., Shabatina T.I., Sergeev G.B. // Mendeleev Commun. 1998. P. 218.
15. Hanemann T., Haase W., Svoboda I., Fuess H. // Liq. Cryst. 1995. **19**. P. 699.
16. Петров В.Ф., Гребенкин М.Ф., Островский Б.Л. // Кристаллография. 1988. **33**. С. 1194.
17. Buck A.J., Mile B., Howard J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 3381.
18. Howard J.A., Shutcliffe R. // J. Phys. Chem. 1984. **88**. P. 5155.
19. Kreibig U., Volmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin; Heidelberg, 1995.
20. Поликарпов Е.В., Шабатина Т.И., Сергеев Г.Б., Немухин А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. **41**. С. 283.

Поступила в редакцию 12.07.01