

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

## Research of influence of some organic compounds (COANP, NPP, PNP) on the behavior of polymers, based on polyimides, and fullerene molecules

Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V.,  
Bukenov M.M., Bektasova G.S.

amaxut@mail.ru

Institute of organic synthesis and coal chemistry

**Key words:** polymers, polyimides, fullerenes, computer simulation.

**Abstract.** The paper presents the results of the computer modeling of the behavior of polymers based on polyimides, C60 fullerene molecule and organic molecules. It was found that the alloying of the polymer - fullerene molecule system with the organic molecules leads to the breakdown of polymer chains, as well as to their convergence. This allows to allocate donor-acceptor pairs in the space.

## Исследование влияния некоторых органических соединений (COANP, NPP, PNP) на поведение полимеров на основе полиимидов и молекул фуллеренов

Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В.,  
Букенов М.М., Бектасова Г.С.

amaxut@mail.ru

Институт органического синтеза и углехимии, г.Караганда

**Ключевые слова:** полимеры, полиимиды, фуллерены, компьютерное моделирование.

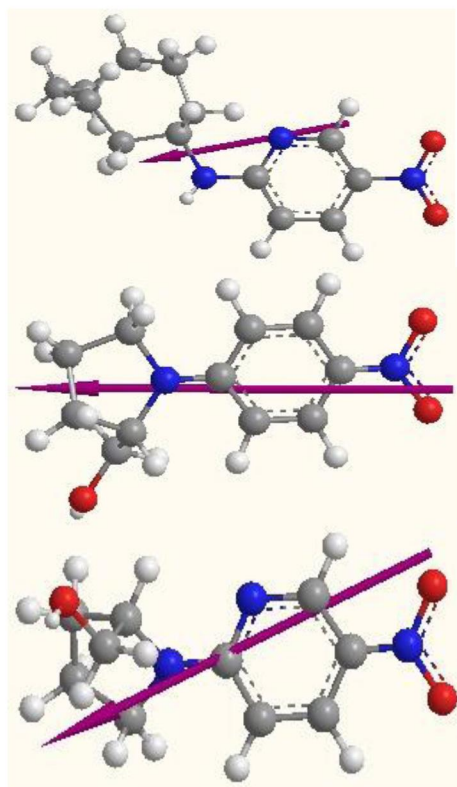
**Аннотация.** В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения полимеров на основе полиимидов, молекулы фуллеренов C60 и молекул органических соединений. Установлено, что легирование системы полимер – молекулы фуллерена органическими молекулами приводит как к процессам разрыва полимерных цепей, так и к их сближению. Это позволяет распределять донорно-акцепторные пары в пространстве.

При улучшении времен переключения нематических жидкокристаллических (ЖК) –ячеек, при создании донорно-акцепторной пары полимер – фуллерен [1–10] производится добавление органических добавок. Обладая повышенным дипольным моментом [9], новый комплекс приводит к увеличению поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия. В [10] показано, что комплекс органический донор – фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК системы, обуславливая более упорядоченную укладку молекул ЖК. При этом установлено на 2 порядка сокращение времени переключения структур.

Наличие полимерных цепей усиливают упорядоченность ЖК, в то же время молекулы фуллеренов ее ослабляют [11]. В этом смысле непонятна роль добавок в виде органических

соединений, известных как COANP, NPP, PNP, при создании такой системы. Исследования поведения компонент такой системы при воздействии температуры в присутствии электрического поля представляет собой научный интерес.

Как показали наши квантово-химические исследования (GAMESS Job: Compute Properties RHF/3-21G: Basis Set – 3-21G, Method – HF, Wave Function – R) этих соединений, они обладают высокими значениями дипольных моментов (рисунок 1).



**COANP**  
 GAMESS Interface:  
 Dipole = (-0.756041, -4.885256, 2.904562)  
 5.733568 Debye

**NPP**  
 GAMESS Interface:  
 Dipole = (6.831621, 7.098306, -2.068239)  
 10.066509 Debye

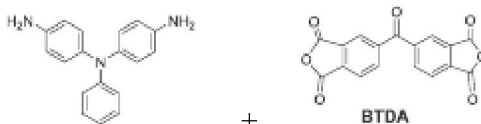
**PNP**  
 GAMESS Interface:  
 Dipole = (3.905910, -8.575305, 1.020894)  
 9.478091 Debye

Рисунок 1 – Название, метод расчета, дипольный момент, структура и направление дипольного момента исследуемых молекул COANP, NPP, PNP

С целью выяснения влияния этих органических соединений на образование вышеуказанных добавок были проведены соответствующие исследования. В этой статье представлены результаты работы по созданию и компьютерному моделированию компонент системы, содержащей молекулы фуллеренов C<sub>60</sub>, полимеров на основе полиимидов, содержащих *нитро*- группу и по одной-две молекуле органических соединений COANP, NPP, PNP (структура соединений оптимизирована методом MMFF94 из пакета программ ChemOffice 12).

Осуществлен подбор оптимальных параметров моделирования (давление, время отжига и т.д.). Созданы входные файлы, определяющие геометрию и силовое поле этих соединений.

Исходная система молекул составляла 4 цепи полиимидов, каждая из которых состояла из 10



представленных звеньев:

оптимизирована методом MMFF94 из пакета программ ChemOffice 12), 4 молекулы фуллеренов C<sub>60</sub>, которые располагались по 2 молекулы между 1 и 2 цепью и между 3 и 4 цепями, 1 и 2 молекулы органических соединений (COANP, NPP, PNP) между 2 и 3 цепью полиимидов. Были запланированы 8 экспериментов (таблица 1).

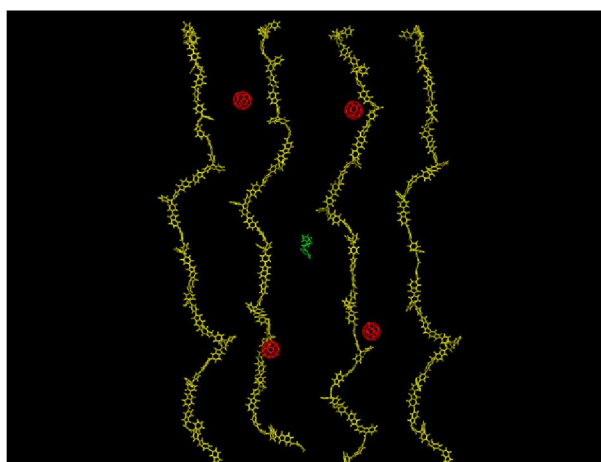
Таблица 1 - Нумерация проводимых экспериментов в системе цепи полиимидов – молекулы фуллеренов – органические добавки

№	Описание эксперимента
1	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 1 молекула COANP в центре системы
2	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 1 молекула NPP в центре системы
3	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 1 молекула PNP в центре системы
4	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 2 молекулы COANP в центре системы
5	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 2 молекулы NPP в центре системы
6	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, 2 молекулы PNP в центре системы
7	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, по 1 молекуле COANP и PNP в центре системы
8	4 цепи полиимидов, 4 молекулы C60, по 1 молекуле COANP и NPP в центре системы

Расположение компонент системы обусловлено дальнейшим моделированием с участием молекул ЖК, где кластеры составляют прямоугольные параллелепипеды размерами – 13x13x7 (ФЭК) и 14x14x7 (ФЭФ).

Расположение цепей относительно ЖК рядов 1) 3x1x1, 2) 6x1x1, 3) 9x1x1, 4) 12x1x1. Цепь полимера разворачивалась относительно ОУ на 180°. Расстояния между цепями –  $x=2,4$  нм, между цепями и молекулами  $z=1$  нм (сверху). Расположение фуллеренов C60: 1) 4x4x2, 2) 4x9x2, 3) 11x4x2, 4) 11x9x2. Расположение 2 молекул (COANP, NPP, PNP): 1) 7x7x2 (в случае одной молекулы), 2) 7x8x2.

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [12] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [12-15]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2,0 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло  $1 \times 10^7$  В/м и направлено перпендикулярно ОУ и ОZ. Направление полимерных цепей совпадало с осью ОУ. Структура исходной системы представлена на рисунке 2.

Рисунок 2 – Вид исходной структуры исследуемой системы после отжига при  $T=325$ К.

Анализ полученных результатов показал небольшие различия в изменении компонент по отношению друг к другу при изменении направления электрического поля. Поэтому в дальнейшем представлены результаты исследований при направлении электрического поля, перпендикулярного плоскости исходного кластера (ОZ). Цепи обозначим  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$  в последовательности, указанной на рисунке 2. Расстояния между ними измерялись между их

центрами тяжести.

Результаты исследований представлены на рисунках 3-12.

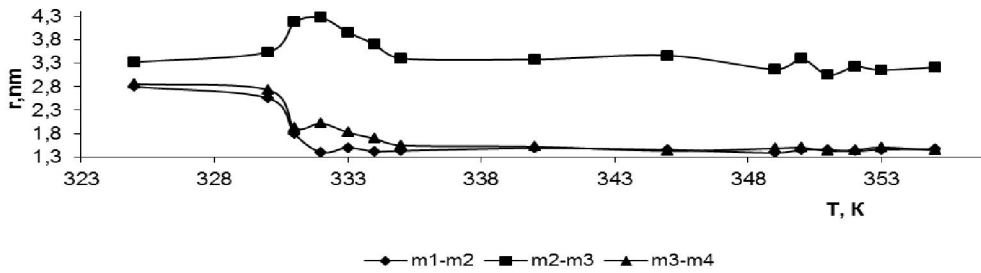


Рисунок 3 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 1 – COANP

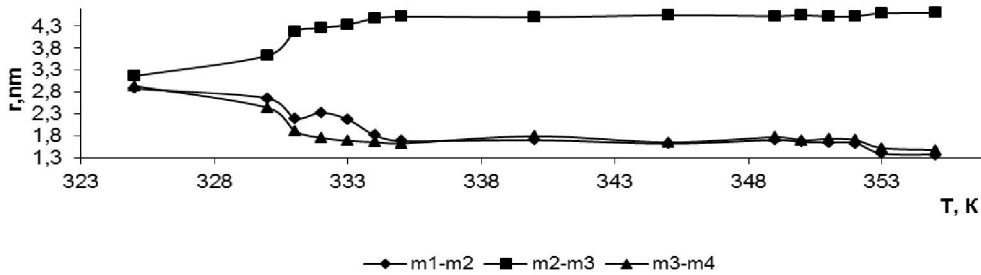


Рисунок 4 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 2 – NPP

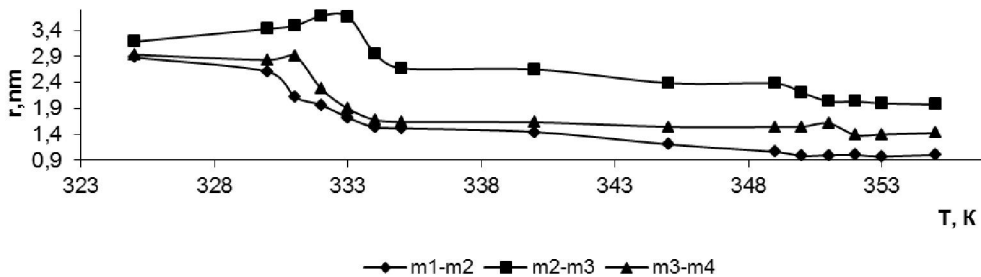


Рисунок 5 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 3 – PNP

Как видно на рисунках 3-5, при расположении 1 молекулы органической добавки расстояние между цепями 2 и 3 особенно заметно изменилось. Так, в области мезофазы ( $T=340\text{K}$ ) оно составило  $3,382\text{nm}$  (COANP),  $4,505\text{nm}$  (NPP),  $2,648\text{nm}$  (PNP). Только в случае молекулы NPP расстояние между этими цепями возросло с ростом температуры.

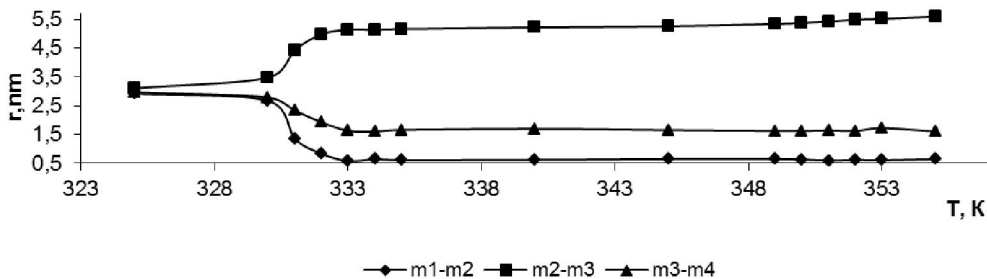


Рисунок 6 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 4 – COANP

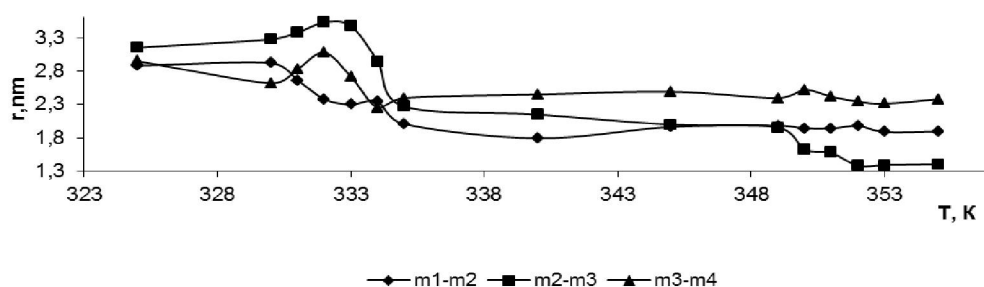


Рисунок 7 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 5 – NPP

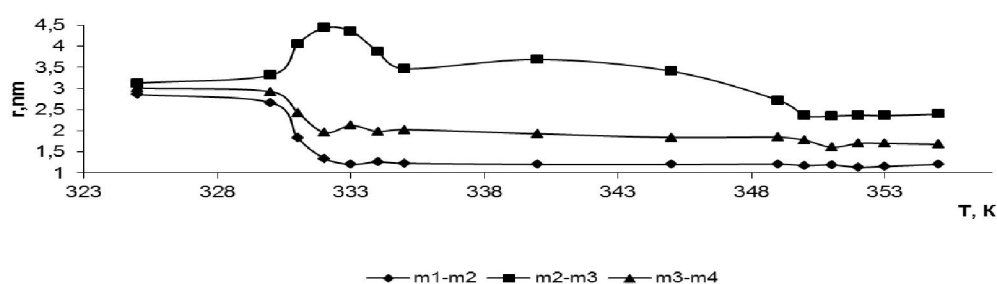


Рисунок 8 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 6 – PNP

Увеличение количества молекул органических добавок до 2-х (рисунки 6-8) приводит к наибольшему расстоянию в случае молекулы COANP (5,211 нм), понижает расстояние для молекулы NPP (2,148нм) и повышает для PNP (3,688нм). Столь сложное влияние, по-видимому, обусловлено значительными дипольными моментами (рисунок 1). Это может приводить как сильному притяжению, так и сильному отталкиванию этих молекул, Полимерные цепи оказываются «увлеченными» такими процессами. Изменение расстояния будет определять эффективность работы донорно-акцепторной пары. Поэтому правильный подбор состава такой системы должен учитывать концентрацию этих органических добавок. Их избыток будет уменьшать упорядоченность ЖК из-за возмущений, вносимых дипольным взаимодействием.

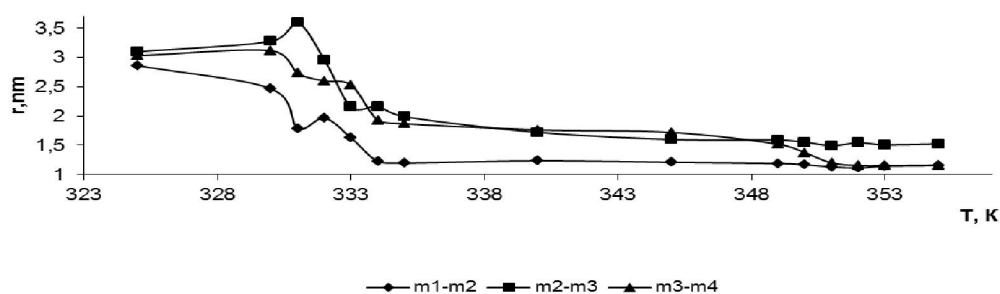


Рисунок 9 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 7 – COANP+PNP

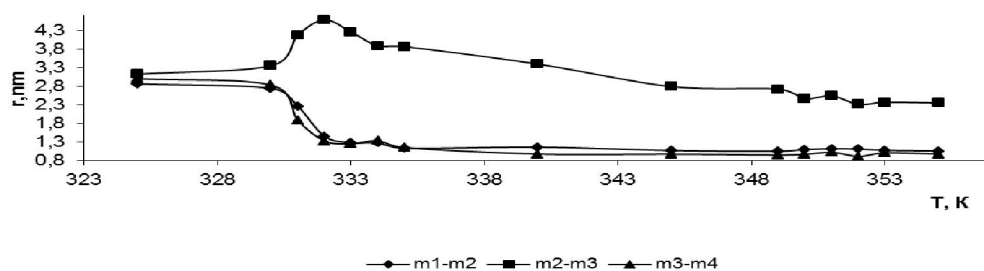


Рисунок 10 – Температурная зависимость расстояния между цепями в случае эксперимента 8 – COANP+NPP

Правомерность таких рассуждений подтверждается изменением между цепями при наличии по одной молекуле органических добавок разного вида (рисунки 9-10). Наиболее сильно уменьшается расстояние между цепями в случае COANP+PNP.

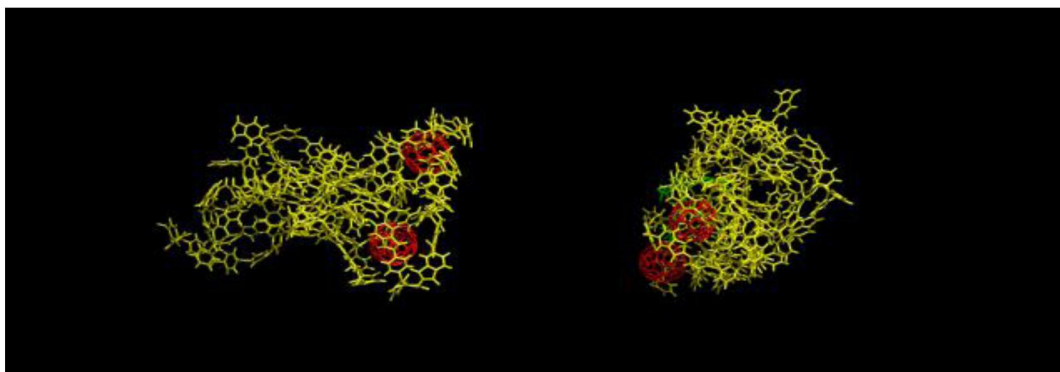


Рисунок 11 – Снимок системы в проекции XOY в случае эксперимента 4 – COANP при T=340K

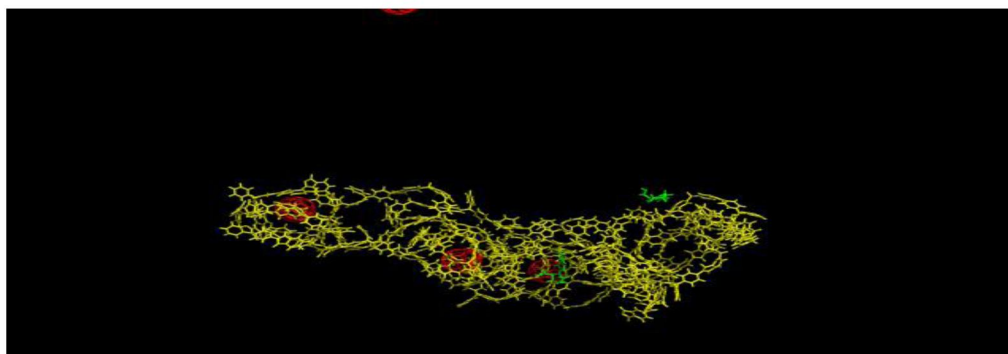


Рисунок 12 – Снимок системы в проекции XOY в случае эксперимента 5 – NPP при T=340K

Снимки кластеров (рисунки 11-12) демонстрируют влияние различных органических добавок. Необходимо отметить, что в каждой части (рисунок 11) имеются молекулы фуллерена.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что легирование системы полимер – молекулы фуллерена органическими молекулами приводит как к процессам разрыва полимерных цепей, так и к их сближению. Это позволяет распределять донорно-акцепторные пары в пространстве.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] 1 Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. Effect of C60 doping on electrical and optical properties of poly[(disilanyl)oligophenylenes] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Pt 2, Vol. 36, № 3B. – P.L372-L375.
- [2] 2 Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaka H. Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly(Nvinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, № 26. – P.5118-5123.
- [3] 3 Kamanina N.V. Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Forster model // Opt. Commun. – 1999. – Vol. 162, № 4-6. – P.228-232.
- [4] 4 Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP // Molecular Materials. – 2000. – Vol. 13, № 1-4. – P.275-280.
- [5] 5 Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – P.2863-2867.
- [6] 6 Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. Fullerene-doped  $\pi$ -conjugated organic systems under infrared laser irradiation // Opt. Commun. – 2001. – Vol. 194, № 4-6. – P.367-372.
- [7] 7 Каманина Н.В. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в системе полиимид-фуллерен // Оптика и спектроскопия. – 2001. – Т. 90, № 6. – С. 960-964.

- [8] 8 Каманина Н.В., Сизов В.Н., Стаселько Д.И. Запись тонких фазовых голограмм в полимер-диспергированных жидкокристаллических композитах на основе фуллереносодержащих  $\pi$ -сопряженных органических систем // Оптика и спектроскопия. – 2001. – Т. 90, № 1. – С.5-7.
- [9] 9 Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. Optical limiting in the near infrared: a new approach // Abstract booklet of 2nd Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000. – P.69.
- [10] 10 Каманина Н.В. Фуллереносодержащие диспергированные нематические жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // Успехи физ.наук. – 2005. – Т.175, №4. – С.445-454.
- [11] 11 Agelmenev M.A., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The influence of polyimides on the nematic liquid crystals behaviour // 5th Intern. Scien.Conf. “Theoretical and experimental chemistry”, academician E.A. Buketov Karaganda State University, September 24-27, 2014, Karaganda. – P.24
- [12] 12 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C. GROMACS User Manual version 3.3.1. [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org)
- [13] 13 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The dynamics of some nematic liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Vol. 494. – P.339-352.
- [14] 14 Агельменев М.Е., Братухин С.М., Мулдахметов З.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // Ж. физ. хим. – 2010. –Т. 84, № 7. – С. 1280-1284.
- [15] 15 Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 545, № 1. – P.190-203.

## REFERENCES

- [1] Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. Effect of C60 doping on electrical and optical properties of poly [(disilanylene)oligophenylenes]. Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Pt 2, Vol. 36, № 3B. – P.L372-L375.
- [2] Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaka H. Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly (Nvinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis. J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, № 26. – P.5118-5123.
- [3] Kamanina N.V. Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Forster model. Opt. Commun. – 1999. – Vol. 162, № 4-6. – P.228-232.
- [4] Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP. Molecular Materials. – 2000. – Vol. 13, № 1-4. – P.275-280.
- [5] Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate. Polymer. – 1999. – Vol. 40. – P.2863-2867.
- [6] Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. Fullerene-doped  $\pi$ -conjugated organic systems under infrared laser irradiation. Opt. Commun. – 2001. – Vol. 194, № 4-6. – P.367-372.
- [7] Kamanina N.V. Light-induced refractive index change in the polyimide-fullerene. Optics and Spectroscopy. - 2001. - V. 90, № 6. - p. 960-964. (in Russ.).
- [8] Kamanina N.V., Sizov V.N., Staselko D.I. Record of fine phase holograms in the polymer-dispersed liquid crystal composites based on fullerene  $\pi$ -conjugated organic systems. Optics and Spectroscopy. - 2001. - V. 90, № 1. - p.5-7. (in Russ.).
- [9] Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. Optical limiting in the near infrared: a new approach. Abstract booklet of 2nd Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000. – P.69.
- [10] Kamanina N.V. Fullerene-dispersed nematic liquid crystal structures: dynamic characteristics and self-organization processes. Advances phys.sc. - 2005. - V.175, №4. - p.445-454. (in Russ.).
- [11] Agelmenev M.A., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The influence of polyimides on the nematic liquid crystals behaviour. 5th Intern. Scien.Conf. “Theoretical and experimental chemistry”, academician E.A. Buketov Karaganda State University, September 24-27, 2014, Karaganda. – P.24.
- [12] Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C. GROMACS User Manual version 3.3.1. [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org)
- [13] Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The dynamics of some nematic liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Vol. 494. – P.339-352.
- [14] Agelmenev M.E., Bratukhin S.M., Muldakhmetov Z.M., Polikarpov V.V. Modeling mesogenic system in the liquid state. J. phys. chem. - 2010. - V. 84, № 7. - p. 1280-1284. (in Russ.).
- [15] Agelmenev M.E. The modeling with free boundary. Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 545, № 1. – P.190-203.

**Фуллерен молекулалары және полиимид негізіндегі полимерлердің сипатына кейбір органикалық қоспалардың (COANP NPP PNP) әсерлерін зерттеу**

**Агельменев М.Е., Братухин С.М., Молдахметов З.М., Поликарпов В.В., Букенов М.М., Бектасова Г.С.**  
Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды

**Кілт сөздер:** полимерлер, полиимидтер, фуллерондар, компьютерлік моделдеу.

**Аннотация.** Берілген жұмыста, компьютерлік моделдеу нәтижелелері органикалық қоспалар, полиимид негізіндегі полимерлердің, C60 фуллерен молекулалары бар нематикалық сұйық кристалдардың ерекшеліктері ұсынылған. Полимер жүйелерін легильдеу – фуллерен молекуласы органикалық молекуласымен, полимер тізбегінің ажырауы процессіне ғана емес және де жақындау процесіне де алып келетіні анықталды. Бұл донорлы акцепторлық жұптардың кеңістіктегі үлестіруіне мүмкіндік береді.

Поступила 09.02.2015 г.