

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И
СТАБИЛЬНОСТИ МОНОСЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО
ПОРФИРИНА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Неверовой Марины Александровны

Научный руководитель
зав. лабораторией,
к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Введение. В настоящее время исследование свойств органических соединений, которые используются во многих областях науки, техники и медицины является одним из стремительно развивающихся направлений в материаловедении. Одними из наиболее изучаемых структур стали порфирины, благодаря своим уникальным оптическим свойствам и способности легко принимать и отдавать электроны [1,2].

Порфирины играют необычайно важную роль в природных биохимических и биофизических процессах. Они помогают осуществлять наиболее важные биологические, фотохимические и ферментативные функции в живой природе, такие как фотосинтез, а также перенос кислорода и обеспечение животных организмов энергией [3]. Порфирины входят в состав известных белков, таких как гемоглобин, миоглобин, ферментов каталазы, пероксидазы и др. Уникальные свойства порфиринов заключаются, кроме того, в возможности модификации периферии и центра макроцикла с помощью введения различных заместителей, а это позволяет устанавливать взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ. К тому же, многие порфирины обладают способностью образовывать полимеры и порфирин-полимерные цепочки.

В последние десятилетия наблюдается интенсивный рост лабораторных исследований в области исследования новых производных порфиринов [4]. Молекулы порфирина в составе пленок сохраняют способность к специфическому взаимодействию, что дает возможности для создания сенсорных устройств. Среди различных методов формирования пленки производных порфиринов на поверхности довольно часто используется метод Ленгмюра-Блоджетт. Актуальность изучения плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт производных порфина обусловлена важностью понимания взаимосвязи их химической и надмолекулярных структур. Такого рода информация может внести большой вклад в практическое использование производных порфирина в качестве оптических устройств и других компонентов тонкопленочных технологий.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование особенностей формирования и стабильности монослоев на основе производного порфирина

Исходя из этой цели, в данной работе были поставлены следующие задачи:

- а) провести анализ литературы по теме исследования;
- б) исследовать монослой производных порфирина Ша-16 в зависимости от количества вещества, вносимого на поверхность водной субфазы;
- в) исследовать монослой производного порфирина Ша-16 для различных соотношений компонентов смеси – порфирина Ша-16 и арахидоновой кислоты, вносимой на поверхность;
- г) исследовать стабильность монослоя производного порфирина Ша-16.

Дипломная работа занимает 45 страниц, имеет 33 рисунка и 6 таблиц.

Обзор составлен по 24 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой литературный обзор и состоит из следующих подразделов: общие сведения о порфинах, структура порфиринов, метод Ленгмюра-Блоджетт, получение пленок Ленгмюра-Блоджетт, основные задачи, выполняемые с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт, методика получения пленок Ленгмюра-Блоджетт, установка для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт, стабильность монослоев, получаемых методом Ленгмюра-Блоджетт, общие сведения об арахидоновой кислоте.

Во втором разделе работы представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. Он включает в себя такие подразделы, как описание реактивов, рабочих растворов и методики исследования, изотермы сжатия монослоя производного порфирина Ша-16, изотермы сжатия монослоя раствора производного порфирина Ша-16 с арахидоновой кислотой, изучение стабильности монослоев порфирина Ша-16.

Основное содержание работы

Раздел 1. Литературный обзор

Общие сведения о порфиринах. Порфирины представляют собой циклические соединения, образованные четырьмя пиррольными кольцами, которые связаны между собой метиновыми (одноуглеродными) (-CH=) мостиками [5]. Основным признаком порфирина следует считать наличие в молекуле координационного центра H_2N_4 , который образуется одновременно кислотными (-NH-) и основными (-N=) атомами азота, а также четырех метиновых (-CH=) или аза- (-N=) мостиков, связывающих гетероциклические ароматические фрагменты. Порфирины являются производными простейшего макроцикла порфина.

Структура порфиринов. Порфирины, которые чаще всего встречаются в природе, являются соединениями, у которых 8 атомов водорода порфиринового ядра замещены различными боковыми группами (рисунок 1).

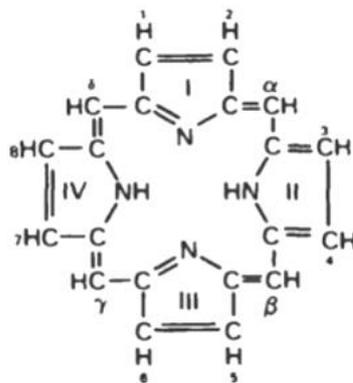


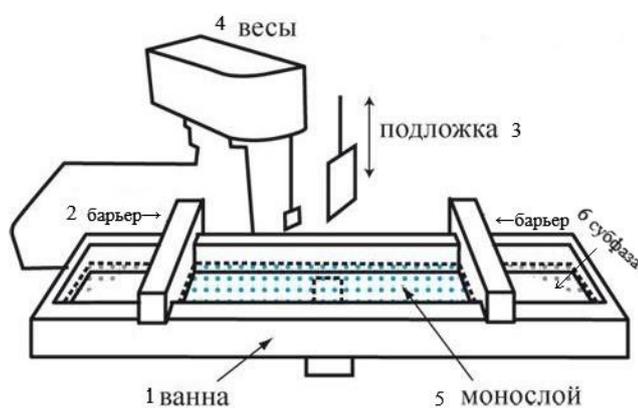
Рисунок 1 – Молекула порфирина с замещенными боковыми группами

Получение пленок Ленгмюра. Пленки Ленгмюра представляют собой моно- или многослойные пленки, перенесенные с границы раздела жидкость-воздух на твердую подложку [6]. В методе Ленгмюра-Блоджетт используется жидкая субфаза, поверхностно-активное вещество (ПАВ) в органическом растворителе и твердую подложку. В качестве жидкой среды чаще всего используют дистиллированную или деионизованную воду. В качестве подложек могут быть использованы стекло, кварц, алюминий, хром, золото, серебро и полупроводниковые материалы.

Основные задачи, выполняемые с помощью метода Ленгмюра-Блоджетт. Метод Ленгмюра-Блоджетт является оптимальным методом для получения слоистых структур с точностью до мономолекулярного слоя и обладает такими преимуществами как контроль количества слоев, последовательность нанесения, неограниченный диапазон исследуемых материалов и т.д.

Методика получения пленок Ленгмюра-Блоджетт. Для получения монослоя поверхностно-активное вещество растворяется в легколетучем растворителе и по каплям наносится на поверхность специально очищенной дистиллированной или деионизованной воды, которую предварительно вливают в ленгмюровскую ванну. Раствор растекается по поверхности, а растворитель спустя некоторое время улетучивается. Оставшееся поверхностно-активное вещество поджимается плавучими барьерами до получения сплошной пленки.

Установка для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт. Для формирования пленок Ленгмюра-Блоджетт и их последующего переноса на твёрдые подложки пользуются установкой, которая называется «ванна Ленгмюра-Блоджетт». Схематическое изображение ленгмюровской ванны представлено на рисунке 2.



- 1 – корпус ванны, 2 – подвижные барьеры, 3 – подложка,
4 – датчик поверхностного давления (весы Вильгельми),
5 – монослой на поверхности субфазы, 6 – субфаза

Рисунок 2 – Схематическое изображение ванны Ленгмюра-Блоджетт

Стабильность монослоев, получаемых методом Ленгмюра-Блоджетт.

Стабильность монослоя – это зависимость площади A от времени t при фиксированном поверхностном давлении. Для понимания механизмов, приводящих к изменениям в монослое, исследуют его стабильность [8-9]. Стабильность монослоев может существенно зависеть от температуры субфазы, от внесенных в нее добавок, от кислотности субфазы, а также от состава самого монослоя. Зная стабильность мономолекулярного слоя возможно спрогнозировать поведение монослоя при его формировании и переносе на твердую подложку.

Общие сведения об арахидиновой кислоте. Арахидиновая кислота $C_{19}H_{39}COOH$ – одноосновная предельная карбоновая кислота. Карбоновые кислоты – класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных карбоксильных групп $COOH$ [10]. Арахидиновая кислота относится к поверхностно-активным веществам.

Раздел 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Во втором разделе проведены расчеты параметров монослоев смесей различного состава на основе производных порфирина, а также для монослоя порфирина была исследована его стабильность

Изотермы сжатия монослоя производного порфирина Ша-16.

Изотермы сжатия монослоя изучались для разных объемов аликвоты (10, 20, 30, 50, 100 мкл). В результате получили изотермы сжатия монослоя и путем экстраполяции прямолинейного участка определили площадь, приходящуюся на 1 молекулу производного порфирина Ша-16 в твердокристаллическом состоянии для разных объемов аликвоты, которые вносили на поверхность водной субфазы (рисунок 3).

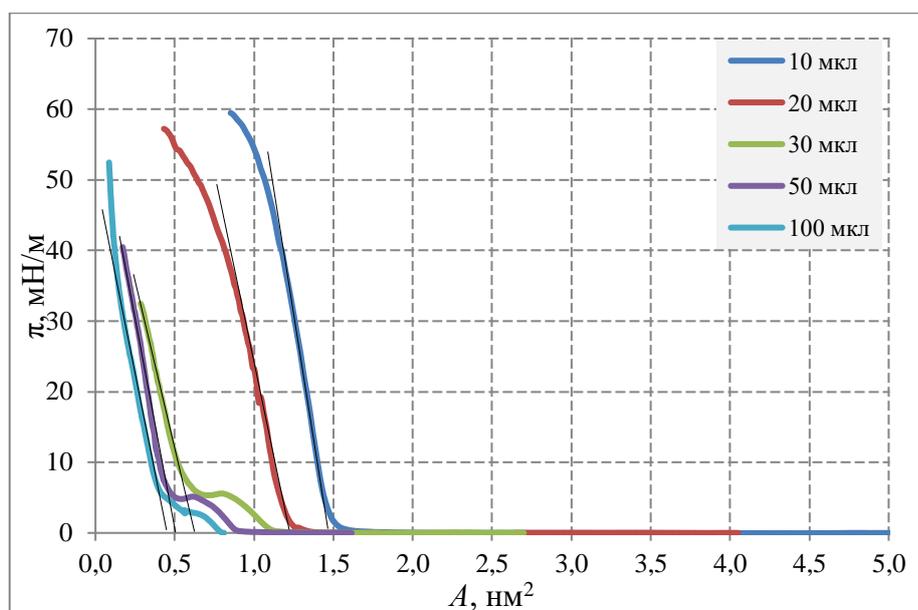


Рисунок 3 – Изотермы сжатия монослоя для 5 объемов аликвоты производного порфирина Ша-16

Данные по полученной площади представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные по площади, приходящейся на 1 молекулу Ша-16

Объем аликвоты, мкл	Площадь А, нм ²
10	1,564
20	1,252
30	0,659
50	0,522
100	0,463

Из таблицы 1 видно, что при увеличении объема аликвоты порфирина Ша-16 уменьшается площадь монослоя, приходящегося на одну молекулу.

Изотермы сжатия монослоя раствора производного порфирина Ша-16 с арахидиновой кислотой. Изотермы сжатия монослоя изучались для смеси производного порфирина Ша-16 и арахидиновой кислоты в различных соотношениях (100:0, 89:11, 72:28, 46:54, 0:100). Для этого рассчитывался объем арахидиновой кислоты при известном объеме порфирина (50 мкл).

Полученные объемы представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные по объему порфирина Ша-16 и арахидиновой кислоты

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Ша-16:ArA	100:0	89:11	72:28	46:54	0:100
Порфирин Ша-16	50 мкл	50 мкл	50 мкл	50 мкл	0 мкл
Арахидиновая кислота	0 мкл	8,3 мкл	25 мкл	75 мкл	50 мкл

Семейство изотерм сжатия монослоев для различных соотношений порфирина Ша-16 и арахидиновой кислоты, нормированные на суммарное количество порфирина и арахидиновой кислоты, показаны на рисунке 4.

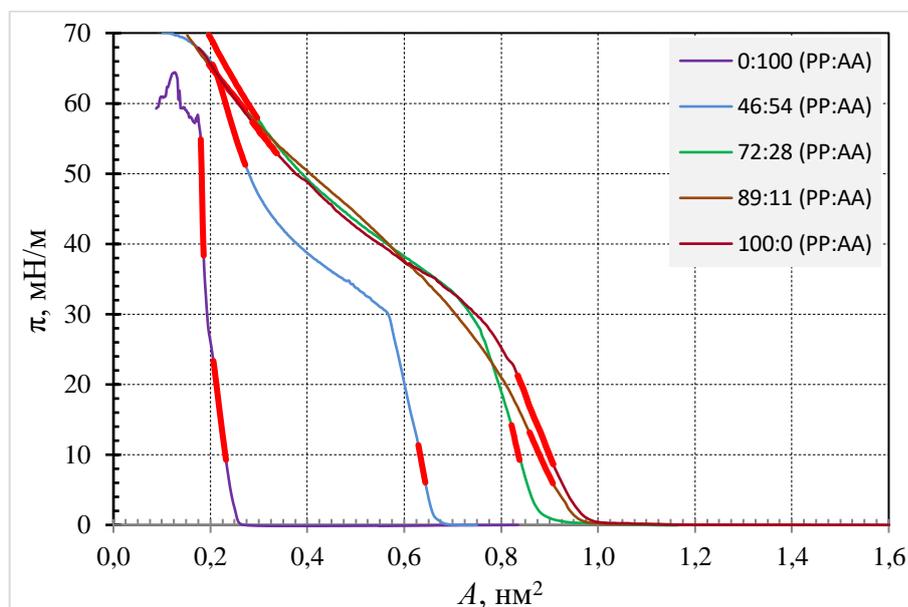


Рисунок 4 – Изотермы сжатия монослоя для различных соотношений порфирина Ша-16 и арахидиновой кислоты

Из графика замечено, что увеличение площади монослоя в 1 плотноупакованном состоянии происходит не монотонно. Для монослоя раствора порфирина Ша-16 (100:0) площадь примерно на 3% меньше по сравнению с удельной площадью для монослоя раствора смеси с соотношениями 89:11.

Наилучшими соотношениями порфирина и арахидиновой кислоты оказались 46:54 и 72:28. Изотермы с такими соотношениями компонентов

имеют протяженную газовую фазу. В области малых давлений на них присутствуют крутые участки, свидетельствующие о формировании плотноупакованного слоя с высоким модулем сжатия. В области высоких значений давления имеют второй крутой участок, переходящий в коллапс.

Изучение стабильности монослоев порфирина Ша-16. Для изучения стабильности монослой порфирина Ша-16, где в качестве субфазы использовалась деионизованная вода, сжимался до заданного значения поверхностного давления 10 мН/м, после чего измерялась убыль общей площади с течением времени при постоянном значении давления. Относительное уменьшение площади монослоя находили как S/S_0 , где S_0 – площадь монослоя в момент фиксации давления, S – изменяющаяся во времени площадь монослоя.

По рассчитанным значениям построены графики зависимости площади монослоя порфирина Ша-16 от времени в различных координатах: $S/S_0 - t$; $\ln(S/S_0) - t$; $\ln(S/S_0) - t^{1/2}$; $\ln(S/S_0) - t^2$ (рисунки 5-8).

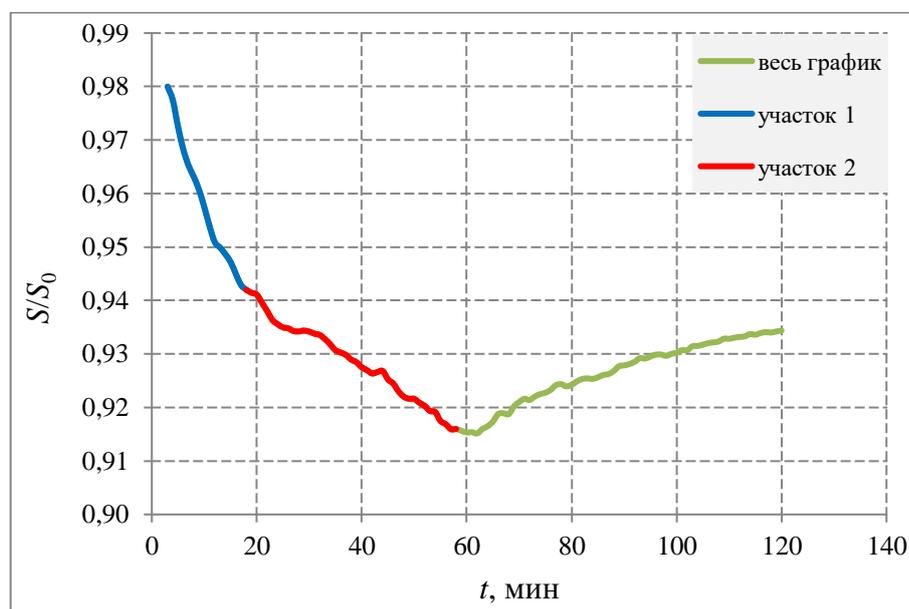


Рисунок 5 – График относительного уменьшения площади монослоя порфирина Ша-16 в координатах $S/S_0 - t$

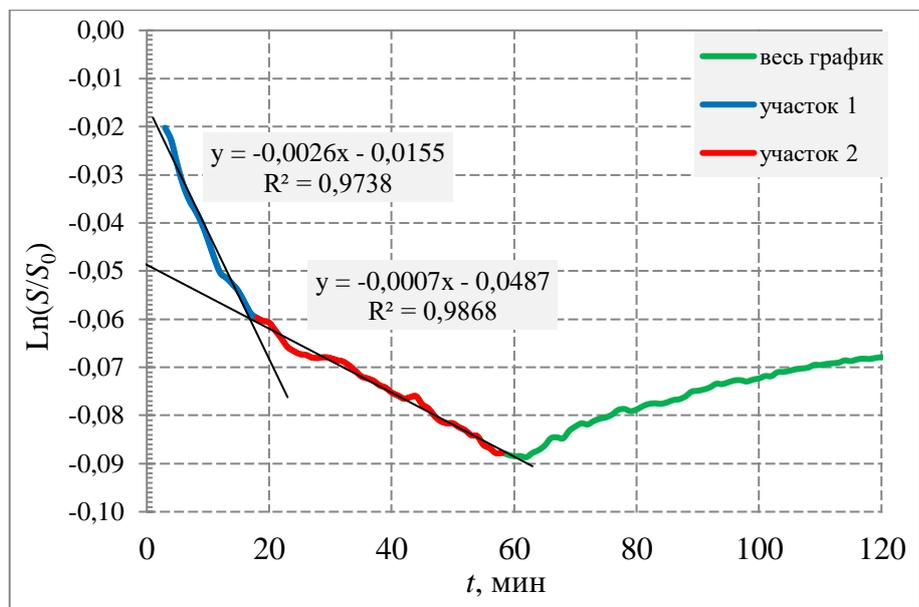


Рисунок 6 – График относительного изменения общей площади монослоя от времени в координатах $\ln(S/S_0) - t$

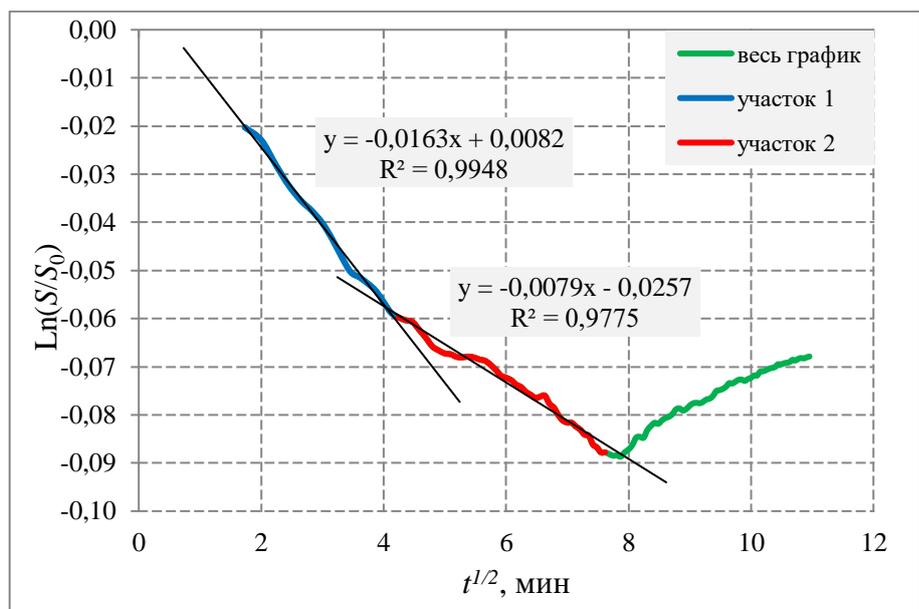


Рисунок 7 – График относительного изменения общей площади монослоя от времени в координатах $\ln(S/S_0) - t^{1/2}$

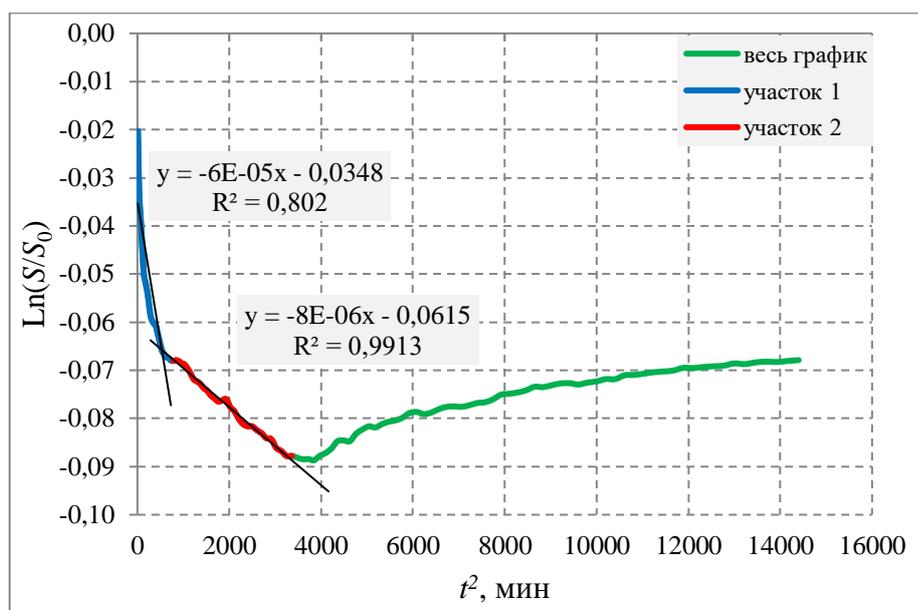


Рисунок 8 – График относительного изменения общей площади монослоя от времени в координатах $\text{Ln}(S/S_0) - t^2$

Значения некоторых параметров, которые были найдены для зависимостей удельной площади от времени показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Значения некоторых параметров, для зависимостей удельной площади от времени

Варианты зависимостей от t	№ рис	1 участок				2 участок			
		R_2	$t_{\text{нач}}$	$t_{\text{кон}}$	τ_1	R_2	$t_{\text{нач}}$	$t_{\text{кон}}$	τ_2
$\text{Ln}(S/S_0) - t$	31	0,9738	3	18	270	0,9868	18	58	1000
$\text{Ln}(S/S_0) - t^{1/2}$	32	0,9948	1,732	4,243	42,5	0,9775	4,243	7,616	88
$\text{Ln}(S/S_0) - t^2$	33	0,8020	9	729	11500	0,9913	729	3364	8664 3
Доминирующий механизм		Процесс диффузии				Рост критических зародышей			

На графиках зависимости относительного изменения площади монослоя от времени были выявлены два участка, на которых величина S/S_0 убывала по-разному и можно предположить наличие двух различных механизмов, отвечающих за релаксацию монослоя. Более точный анализ механизмов релаксации монослоя был сделан по зависимостям относительной площади от

времени, перестроенных в координатах $\ln(S/S_0) - t$; $\ln(S/S_0) - t^{1/2}$ и $\ln(S/S_0) - t^2$. Отмечено, что для первого участка уменьшение относительной площади монослоя по большей части определяется процессом растворения монослоя, который связан с процессом диффузии молекул вещества в объем жидкой субфазы. Для второго же участка доминирующим механизмом релаксации монослоя является оптимизация упаковки молекул в слое с возможной перестройкой их в многослойные складки (состояние «коллапса»), или другими словами – доминирует рост критических зародышей объемной фазы.

Заключение. В ходе выполнения выпускной квалификационной работы проведен анализ литературы по теме исследования, изучены характеристики и свойства производных порфиринов, освоен метод изотерм сжатия монослоев.

Получены изотермы сжатия монослоя для различных объемов раствора производного порфирина Ша-16. Путем экстраполяции прямолинейного участка была определена площадь, приходящаяся на 1 молекулу производного порфирина в твердокристаллическом состоянии для растворов объемами 10, 20, 30, 50, 100 мкл и было выяснено, что при увеличении объема аликвоты порфирина Ша-16 уменьшается площадь монослоя, приходящегося на одну молекулу.

В результате работы были получены изотермы сжатия монослоя для различных соотношений (100:0, 89:11, 72:28, 46:54, 0:100) раствора порфирина Ша-16 и арахидоновой кислоты. Был сделан вывод о том, что при увеличении концентрации порфирина Ша-16 в растворе с арахидоновой кислотой увеличивается площадь монослоя, приходящегося на одну молекулу. Замечено, что увеличение площади монослоя в 1 плотноупакованном состоянии происходит не монотонно. Для монослоя раствора порфирина Ша-16 (100:0) площадь примерно на 3% меньше по сравнению с удельной площадью для монослоя раствора смеси с соотношениями 89:11.

Наилучшими соотношениями порфирина и арахидоновой кислоты оказались 46:54 и 72:28. Изотермы с такими соотношениями компонентов имеют протяженную газовую фазу. В области малых давлений (от 0 до 30

мН/м) на них присутствуют крутые участки, свидетельствующие о формировании плотноупакованного слоя с высоким модулем сжатия. В области высоких значений давления имеют второй крутой участок, переходящий в коллапс. Такие растворы можно рекомендовать для переноса монослоев на твердые подложки и дальнейшего изучения электрофизических свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Также, была исследована стабильность монослоев порфирина Ша-16. На графиках зависимости относительного изменения площади монослоя от времени были выявлены два участка, на которых величина S/S_0 убывала по-разному и можно предположить наличие двух различных механизмов, отвечающих за релаксацию монослоя. Более точный анализ механизмов релаксации монослоя был сделан по зависимостям относительной площади от времени, перестроенных в координатах $\ln(S/S_0) - t$; $\ln(S/S_0) - t^{1/2}$ и $\ln(S/S_0) - t^2$. Отмечено, что для первого участка уменьшение относительной площади монослоя по большей части определяется процессом растворения монослоя, который связан с процессом диффузии молекул вещества в объем жидкой субфазы. Для второго же участка доминирующим механизмом релаксации монослоя является оптимизация упаковки молекул в слое с возможной перестройкой их в многослойные складки (состояние «коллапса»), или другими словами – доминирует рост критических зародышей объемной фазы.

Список использованных источников

1 Тесакова, М. В. Электрохимические свойства производных тетрафенилпорфина в дихлорметане / М. В. Тесакова, И. А. Попов, В. И. Парфенюк // Электрохимия. – 2014. – №6. – С. 578-583.

2 Казак, А. В. Оптические свойства ряда производных порфина в тонких пленках / А. В. Казак // Сборник ИвГУ. – 2014. – С. 10-11.

3 Чуловская, С. А. Получение и свойства полупроводниковых пленок поли-5,10,15,20-тетракис-4'-аминофенилпорфирина / С. А. Чуловская,

С. М. Кузьмин, А. Н. Шилов, В. И. Парфенюк // Перспективные материалы. – 2016. – №5. – С. 33-40.

4 Романов, Н. М. Состав и структура тонких пленок на основе металлопорфириновых комплексов / Н. М. Романов, И. Б. Захарова // Физико-математические науки. – 2016. – №2. – С. 9-18.

5 Порфин [Электронный ресурс] // Система описания химических формул для WEB [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL : <http://easychem.org/ru/subst-ref/?id=575&langMode=&langs=> (дата обращения 19.05.2020). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

6 Ковальчук, М. В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М. В. Ковальчук, В. В. Клечковская, Л. А. Фейгин // Природа. – 2003. – №12. – С. 20-28.

7 Клечковская, В. В. Пленки Ленгмюра-Блоджетт – материалы нанотехнологий настоящего и будущего / В. В. Клечковская, Л. А. Фейгин // Вестник РФФИ. – 2014. – №2. – С. 35-44.

8 Глуховской, Е. Г. Нанотехнологии на границах раздела / Е. Г. Глуховской, Р. К. Чернова, Н. Н. Беглецова, О. А. Шинкаренко, Е. И. Селифонова, О. Ю. Цветкова, Е. В. Глуховская. – Саратов : Саратовский Источник, 2017. – 105 с.

9 Patlak, C. S. A theoretical treatment for the kinetics of monolayer desorption from interfaces / C. S. Patlak, N. L. Gershfeld // J. Colloid Interface Sci. – 1967. – P. 503-513.

10 Арахиновая кислота [Электронный ресурс] // Система описания химических формул для WEB [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL : <http://easychem.org/ru/subst-ref/?id=479> (дата обращения 02.04.2020). – Загл. с экрана. – Яз. рус.